

引用格式: 谭学游, 杨相, 王希君, 等. 基于热模拟实验的三环芳烃化合物演化特征及地质指示意义[J/OL]. 沉积学报, DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2025.060. CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2025.060.
Tan Xueyou, Yang Xiang, Wang Xijun, et al. Evolution characteristics and geological implication of tricyclic aromatic hydrocarbons based on thermal simulation experiments [J/OL]. Acta Sedimentologica Sinica, 2025, DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2025.060. CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2025.060.

基于热模拟实验的三环芳烃化合物演化特征及地质指示意义

谭学游¹, 杨相², 王希君¹, 魏江¹, 任良良¹, 葛祝时³, 聂思嘉⁴,
林道茂⁵, 任志城⁵, 陈小明⁶, 郑静文⁵, 肖七林⁵

1.中国冶金地质总局地球物理勘查院, 河北保定 071051

2.中海石油(中国)有限公司湛江分公司, 广东湛江 524057

3.中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249

4.中国地质大学(武汉)资源学院, 湖北武汉 430070

5.长江大学资源与环境学院, 湖北武汉 430100

6.中国石化江苏油田采油二厂, 江苏淮安 211600

摘要 【目的】三环芳烃中菲系列化合物的地球化学指示意义仍存在分歧, 尤其在其受控因素方面, 成熟度与沉积环境的主导作用尚需厘清。【方法】通过分析三环芳烃中菲系列化合物的参数变化规律, 阐明其地球化学响应机制。选取陆相页岩样品开展人工热模拟实验, 通过GC-MS系统分析滞留油中多环芳烃的演化特征。【结果】原样中芳烃类化合物以芳香甾萜类化合物为主, 其次为三环芳烃, 随着模拟温度的升高, 二环芳烃表现为先增后减的特征, 三环芳烃和含杂原子芳烃较为稳定, 四环和五环芳烃增加, 芳香甾萜烷类化合物减少; 随着模拟温度的升高, 菲系列化合物从开始的甲基菲为优势化合物改变成为菲为优势化合物; 蔚系列化合物随温度的升高而升高, 在400℃之后丰度开始降低。【结论】利用甲基菲类化合物判断母源环境适用于未熟—成熟阶段的地质样品, 而用于成熟度评价时, 其在成熟—高熟阶段较为可靠, 但在过熟阶段其适用性会降低。模拟温度在375℃以下二环芳烃的热稳定性较好, 但随着温度的升高, 其向三环芳烃进行转化; 300℃~400℃之间, 芳香甾萜类化合物向三环和四环芳烃进行转化; 新建立的二甲基菲成熟度参数DPR-3和DPR-4与成熟度之间存在明显的正相关关系, 可以作为F₁和F₂参数的有效补充。

关键词 多环芳烃; 菲系列化合物; 热模拟实验; 滞留油; 油气地球化学

第一作者 谭学游, 男, 1999年出生, 硕士研究生, 油气地球化学, E-mail: 18919613442@163.com

通信作者 葛祝时, E-mail: 1469389687@qq.com

中图分类号: P512.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0550(2025)00-0000-00

0 引言

芳香烃是原油及烃源岩抽提物中重要的有机组分, 其在烃源岩中的质量分数通常为10%~30%, 由数百种化合物组成, 蕴含丰富的地球化学信息(卢双舫等, 1996; 孟江辉等, 2011)。芳烃类化合物被广泛应用于判断沉积环境、有机质来源、成熟度以及油气运移等(Hughes等, 1995; Asahina K等, 2018; 葛祝时等, 2024; 张存杨等, 2025)。在多环芳

烃中, 三环芳烃因其热稳定性高于二环芳烃, 且较四环、五环及更高环数芳烃更为常见, 应用更广, 因而成为芳烃研究的重点化合物。其中, 菲系列化合物是目前应用最广泛的三环芳烃之一, 尽管研究较多, 但其地球化学指示意义仍存在争议。Radke 等 (1982) 综合考虑了菲与甲基菲之间的热转化关系及异构体间的热稳定性差异, 首次提出了甲基菲指数 MPI_1 和 MPI_2 , 用以评价有机质成熟度, 同时引入了二甲基菲指数 $\text{DPR} = (2,6+2,7+3,5) \text{-DMP} / (1,3+1,6+1,5) \text{-DMP}$ 。随后, Kvalheim 等 (1987) 在研究 R_\circ 值为 0.53%~1.20% 的 15 个煤样时发现, 菲的相对丰度与成熟度之间不具有相关性, 而与甲基菲异构体存在相关性。而包建平等 (1992) 基于甲基菲的相对含量认为 F_1 和 F_2 参数 ($F_1 = (3+2)\text{-MP} / (1+2+3+9)\text{-MP}$; $F_2 = 2\text{-MP} / (1+2+3+9)\text{-MP}$), 与 R_\circ 之间呈现良好的线性关系, 可有效区分不同成熟度阶段的地质样品。此外, 也有学者认为菲系列化合物对沉积环境和生源亦有响应 (Peters 和 Moldowan, 1993; Budzinski 等, 1995; 朱扬明等, 1998; 宋长玉等, 2007; 张丽雪等, 2024; 林晓慧等, 2024)。例如, Peters 和 Moldowan (1993) 建立的 BPT/P 指标揭示了菲系列化合物在沉积环境判别中的潜力。朱扬明等 (1998) 和张丽雪等 (2024) 指出 9-甲基菲可能受生源与沉积环境共同控制。宋长玉等 (2007) 进一步认为, 甲基菲的形成主要受控于沉积环境, 因而其用于评价成熟度时应该充分考虑生源的影响。Hossain 等 (2009) 研究表明甲基菲的分布主要受有机质类型影响, 而非成熟度。林晓慧等 (2024) 提出菲系列化合物与低等水生生物密切相关, 而其中的惹烯类化合物则可指示高等植物输入 (傅家谟和盛国英, 1992; 谢树成等, 2003; 毕新慧等, 2004; 于雪峰等, 2025)。

综上所述, 菲系列化合物的指示意义仍存在一定分歧, 尤其在其受控因素上, 成熟度与沉积环境的主导仍需进一步厘清。为此, 本文选取页岩样品开展人工热模拟实验, 系统分析滞留油中多环芳烃的演化特征, 重点探讨三环芳烃中菲系列化合物的参数变化及其响应机制。通过识别不同演化阶段多环芳烃的变化规律, 明确菲系列化合物的主控因素, 并基于其高演化阶段的变化特征, 提出新的成熟度判别指标。本研究对于深化菲系列化合物的地球化学意义理解, 尤其是在深层油气资源评价与热演化阶段划分方面, 具有重要的理论价值和实践意义。

1 实验样品与实验

本研究选取渤海湾盆地 X 井新生代古近系沙四段陆相页岩作为热模拟实验样品。有机质丰度高 (TOC 为 7.34%, Pg 为 40.29 mg/g); 有机质类型好 (氢指数 HI 为 501 mg, 属 II 型干酪根), 是湖相生油的主力母质; 同时成熟度较低 (R_\circ 为 0.60%, T_{max} 为 436 °C),

能完整地记录从低熟到过熟的全序列热演化路径, 是开展热模拟实验的理想样品。

为开展热模拟实验, 将原始样品粉碎至 60 目, 均匀分成 7 份, 压制成圆柱形小岩心。热模拟实验在封闭体系中进行, 采用 DK-III型地层孔隙热压模拟实验仪, 设置 7 个模拟温度点, 温度范围为 275 °C~450 °C, 升温速率为 1 °C/min, 恒温 48 h。

将热模拟实验液态烃产物溶于二氯甲烷溶剂中, 通过正己烷沉淀去除沥青质, 再用活化过的氧化铝充填在固相层析柱进行族组分分离, 用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。芳烃进行了气相色谱—质谱联用仪 (GC-MS) 分析 (葛祝时等, 2024), 型号为 Agilent 6890-5975C。色谱柱: HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。升温程序: 初始温度: 60 °C, 保留 5 min, 以 3 °C/min 升温至 315 °C, 保留 15 min。载气: 氦气, 流速: 1.0 mL/min。检测离子: 二环芳烃: m/z 154, m/z 168, m/z 182, m/z 128, m/z 142, m/z 156, m/z 170, m/z 184; 三环芳烃: m/z 178, m/z 192; 四环芳烃: m/z 202, m/z 216, m/z 228, m/z 242; 五环芳烃: m/z 252; 杂环芳烃: m/z 184, m/z 198, m/z 212, m/z 168, m/z 182, m/z 166, m/z 180; 芳香甾萜类: m/z 231, 检测方式为全扫描, 相关芳烃结构图如图 1 所示。

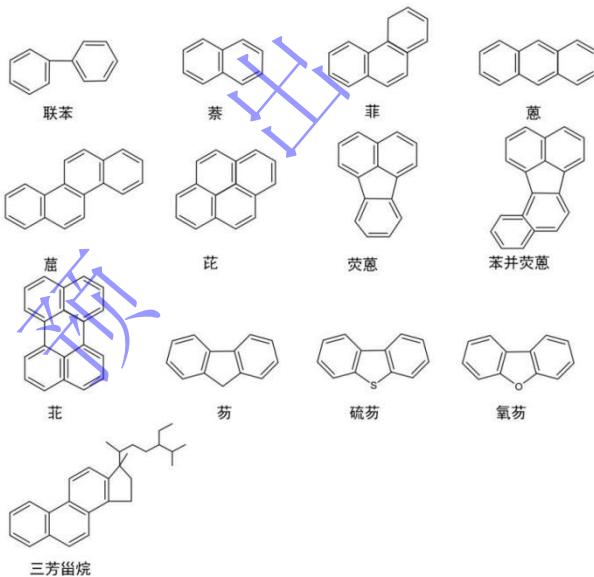


图 1 芳烃结构式图

Fig.1 Aromatic hydrocarbon structure

2 实验结果

2.1 宏观分布特征

图 2 为原样及不同热模拟温度下芳烃馏分的总离子流图。从整体分布特征来看, 原始样品呈明显的后峰型分布, 三芳甾烷类化合物含量较高, 表明有机质热演化程度较低, 芳香化

程度不高。根据总离子流图的变化趋势,可将热模拟的过程大致分为三个阶段: 低温阶段($275\text{ }^{\circ}\text{C}\sim325\text{ }^{\circ}\text{C}$)、中温阶段($350\text{ }^{\circ}\text{C}\sim375\text{ }^{\circ}\text{C}$)和高温阶段($400\text{ }^{\circ}\text{C}\sim450\text{ }^{\circ}\text{C}$)。不同温度阶段芳烃组分的优势化合物显著不同。在低温阶段,芳烃的组成与原样基本一致,二环芳烃(萘系列)和三芳甾烷类化合物相对丰富,表明热解作用还处于初始阶段。随着温度升高至中温阶段,芳香甾萜类逐渐减少,四环和五环类的多环芳烃开始显现优势。萘系列化合物在此阶段含量持续增加,并在模拟温度为 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右达到峰值,之后在高温阶段开始下降。杂环芳烃在整个热模拟过程中的相对丰度变化较小,表现出较强的热稳定性,说明其可以作为判别母质来源和沉积环境的重要指标。相比之下,萘系列和三芳甾烷类化合物对热演化变化更为敏感,适合作为早期的成熟度指标;而菲系列和薁系列等高环芳烃化合物则可以作为高演化阶段的代表化合物。

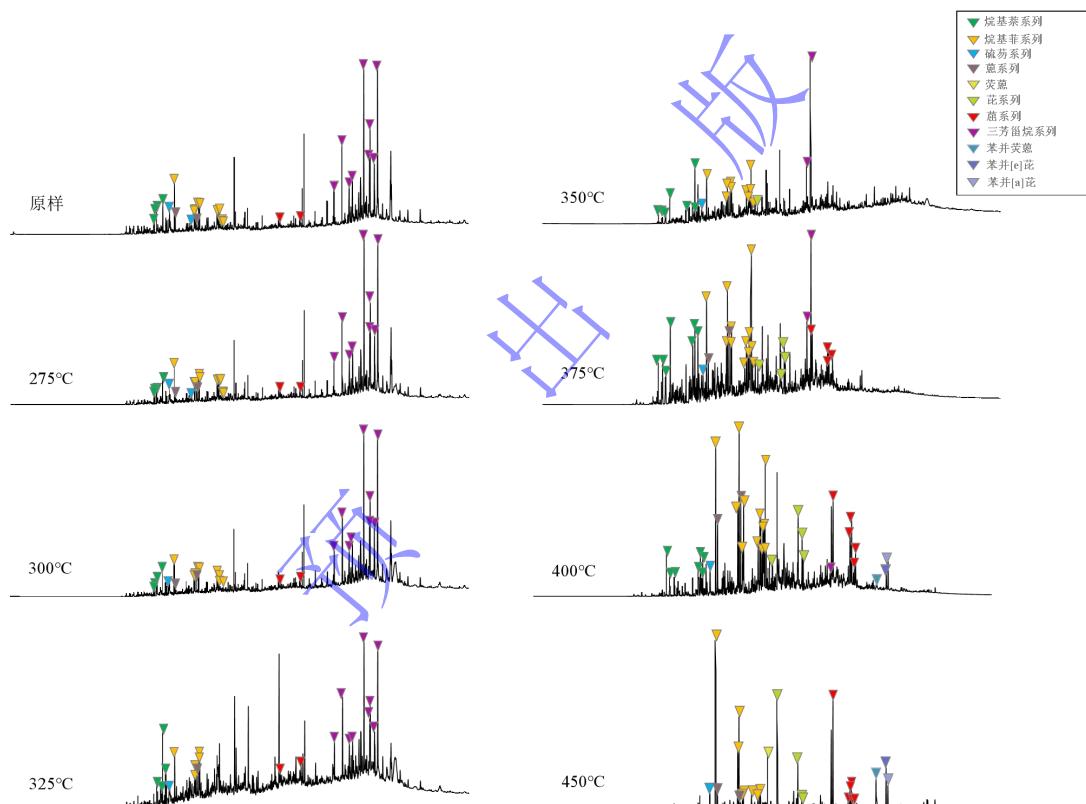


图 2 热模拟样品滞留油芳烃总离子流图

Fig.2 Total inorganic carbon (TIC) of aromatic hydrocarbons in retained oil from thermal simulation samples

根据相对含量分布结果来看(图3a, 数据详见补充材料数据集), 芳烃原样馏分中以芳香甾萜类化合物和三环芳烃(菲系列)为主要成分。其中, 原样中二环芳烃占芳烃总量的13.4%, 三环芳烃相对含量最高, 占28.4%; 四环芳烃和五环芳烃丰度相对较低, 分别占总量的7.2%和0.7%; 杂环芳烃占比为10.3%; 芳香萜烷类化合物含量最高, 达40.0%。

芳香甾萜类化合物在热模拟过程中随温度升高显著减少, 在 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后几乎完全消失

(图 3a); 杂环芳烃在模拟温度为 275 °C~400 °C范围内随温度的增加, 相对含量稳定在 8.66%~10.95%之间, 平均值为 9.42%, 表现出良好的热稳定性。四环芳烃和五环芳烃含量随温度的升高逐渐增加, 尤其在 400 °C~450 °C阶段增幅明显, 反映出其在高温条件下的富集趋势, 这是低环芳烃裂解与大分子芳构化缩合两种竞争过程动态平衡后的结果, 后者在高演化阶段占据了主导。三环芳烃在升温初期略有增加, 在 400 °C以前保持相对稳定。二环芳烃则呈现先升高后降低的趋势, 表明其在中低温阶段相对富集, 而在高温阶段逐渐转化为高环多环芳烃。

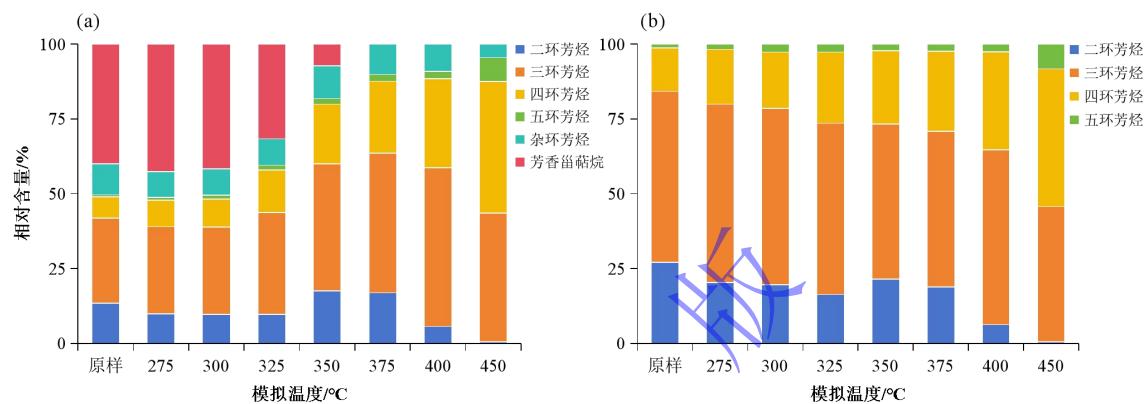


图 3 滞留油芳烃相对含量占比

(a) 各类芳烃相对含量; (b) 多环芳烃相对含量

Fig.3 Relative abundance of aromatic hydrocarbons in retained oil

(a) total aromatic content; (b) aromatics with different ring numbers

图 3b 去除了芳香甾萜类和杂环芳烃的影响, 更清晰地展示了多环芳烃在不同模拟温度下的演化趋势, 与图 3a 所呈现的变化规律基本一致。

2.2 三环芳烃系列化合物分布特征

从实验结果来看(图 4), 三环芳烃中菲系列化合物在热模拟过程中整体表现出较强的稳定性。其中, 二甲基菲(DMP)类化合物随温度升高, 其丰度呈现先上升, 后趋于平稳, 最终下降的趋势; 甲基菲(MP)类化合物相对稳定; 而菲(P)则表现出与二甲基菲类化合物(DMPs)相反的变化趋势, 即丰度随温度上升先降低, 后趋于稳定, 再逐渐升高。

在不同热模拟温度下, 菲系列化合物的分布特征存在明显变化。模拟温度低于 300 °C时, 以 MP 为主要优势组分, 呈现出 MP>DMP>P 的分布特征; 温度介于 300 °C~400 °C时, DMP 占主导, 分布特征转变为 DMP>MP>P; 当模拟温度超过 400 °C后, DMP 和 MP 优势逐渐减弱, P 重新占据优势, 分布特征变为 P>MP>DMP。图 5 清晰地显示了不同温度下菲系列组分丰度的系统演化过程。值得注意的是, 从峰面积变化可见, 原样中 P 的相对丰度要高于 1,7-DMP, 但在 325 °C~375 °C之间, 1,7-DMP 丰度持续上升, 最终超过 P; 375 °C

之后 P 的丰度再次回升，重新占据优势地位。该趋势反映了 DMP 异构体中，1,7-DMP 在中等热演化阶段的相对稳定性增强。

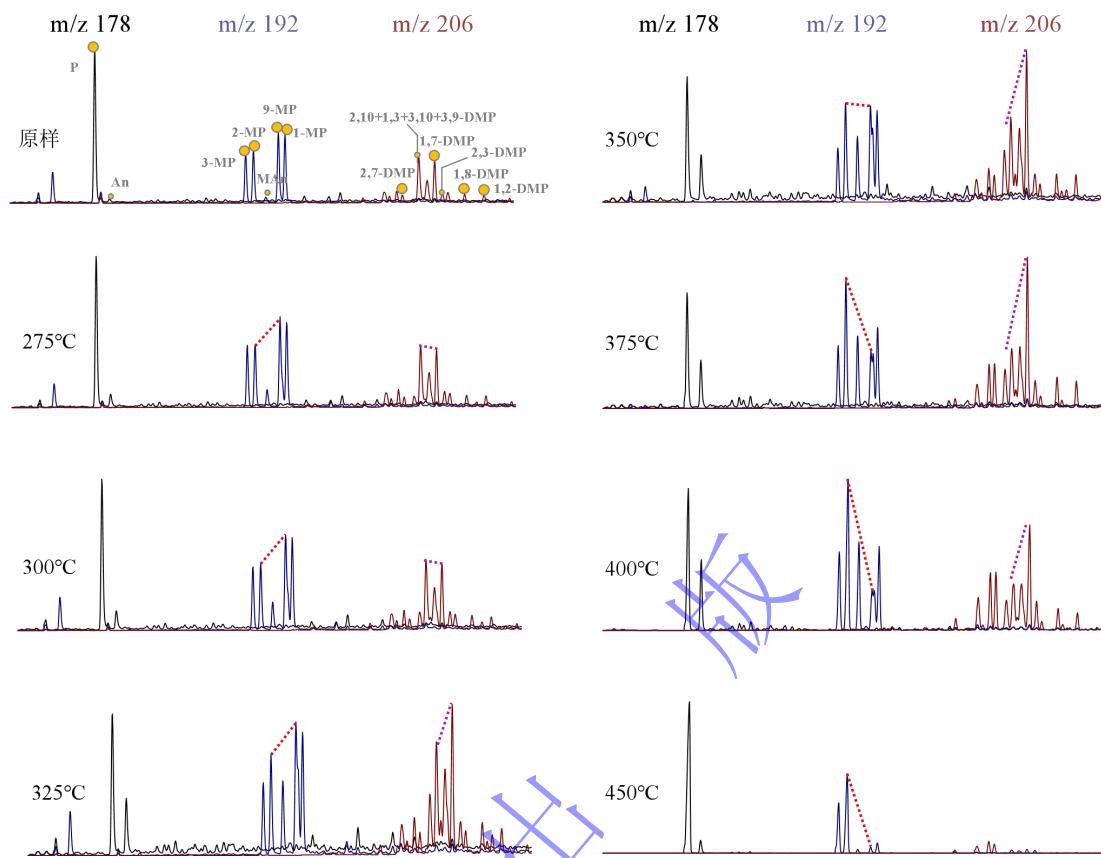


图 4 菲系列化合物色谱—质谱图 (m/z 178, 192, 206, 图中虚线代表变化)

Fig.4 Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) chromatograms of the phenanthrene series (m/z 178, 192, and 206; the dashed line represents change)

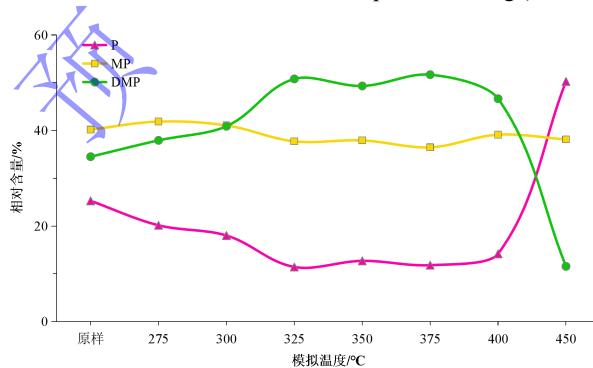


图 5 菲系列化合物相对含量变化曲线图

菲 (P)、甲基菲 (MP) 和二甲基菲 (DMP) 的相对丰度，由各自峰面积占 $(P + \Sigma MP + \Sigma DMP)$ 总峰面积的百分比计算得出

Fig.5 Relative abundance variation Curves of phenanthrene series compounds

Relative abundances of phenanthrene (P), methylphenanthrenes (MP), and dimethylphenanthrenes (DMP) were calculated as their respective peak area percentages relative to the total peak area of $(P + \Sigma MP + \Sigma DMP)$

甲基菲类化合物在热演化过程中也呈现出一定的规律。原样中以 9-甲基菲 (9-MP) 和 1-甲基菲 (1-MP) 为主，随着温度的增加，3-甲基菲 (3-MP) 和 2-甲基菲 (2-MP) 逐渐成

为优势化合物, 表明 2-MP 和 3-MP 具有更高的热稳定性。325 °C之前, 甲基菲类化合物的分布特征基本维持与原样相同 (9-MP>1-MP>2-MP>3-MP), 350 °C时滞留油中甲基菲以 2-MP 为主 (2-MP>9-MP>1-MP>3-MP), 而 400 °C之后, 2-MP 和 3-MP 的相对丰度进一步增加, 分布特征演变为 2-MP>3-MP>1-MP>9-MP。这一认识与前人提出的 β 位取代甲基菲因空间位阻小而更稳定的理论机制高度吻合, 实验更进一步揭示出在甲基菲系列中, 2-MP 是热稳定性最优的异构体 (Li 等, 2015)。

二甲基菲类化合物的演化也较为典型。原样以 2,10+1,3+3,10+3,9-DMP 为主要优势异构体化合物, 随着热模拟温度的升高, 此化合物的优势逐渐被 1,7-DMP 所取代, 同时 1,8-DMP 和 1,2-DMP 的丰度也随着温度的升高显著增加, 说明这些化合物在高热演化阶段更加稳定。

此外, 在原样中检测到少量的蒽 (An) 及其甲基衍生物 (MAn) (图 4)。实验显示, 蒽和甲基蒽的丰度随温度的升高显著增加, 与温度之间呈现出良好的正相关关系, 表明其生成需要较高的热能。通过菲系列与蒽系列化合物的参数对比图 (图 6) 可以看出, 随着温度的升高, 蒽系列化合物的生成速率要高于菲系列化合物, 特别在 325 °C~400 °C阶段增幅显著。当温度超过 400 °C之后, 蒽系列化合物的丰度开始迅速下降, 推测可能发生热裂解或转化反应。

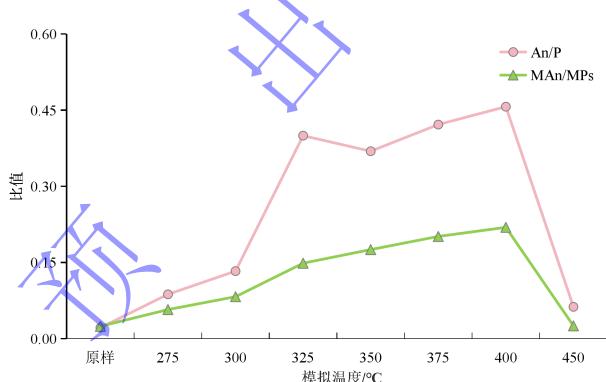


图 6 不同温度滞留油的菲系列与蒽系列化合物相对含量变化图

Fig.6 Relative abundance variation of phenanthrene and anthracene series compounds in residual oil at different temperatures

3 讨论

3.1 不同环数芳烃变化规律

一般而言, 烃源岩中芳烃馏分相较于饱和烃馏分具有更高的热稳定性, 且芳烃环数越多, 其芳香性越强, 结构越稳定 (Price, 1997)。热模拟实验结果显示, 三环芳烃与二环芳烃的比值 (3R/2R) 在 325 °C之前缓慢升高 (图 7a), 表明该阶段芳烃经历了脱氢芳构化和烷基化反应, 部分二环芳烃 (如萘系列化合物) 开始形成, 且反应速率较缓。而当模拟温度升高

至 325°C ~ 375°C ， $3\text{R}/2\text{R}$ 比值下降，推测此阶段二环的萘系列化合物的形成速率超过了三环芳烃的生成速率，造成比值的反转。进一步升温至 375°C 以上，二环萘系列化合物开始遭受热裂解，通过芳构化等反应转化为三环芳烃，导致 $3\text{R}/2\text{R}$ 比值再次迅速升高 (Li 等, 2015)。由此可见，二环芳烃的热稳定性主要体现在 375°C 以下，而三环芳烃相较于二环芳烃具有更高的热稳定性。

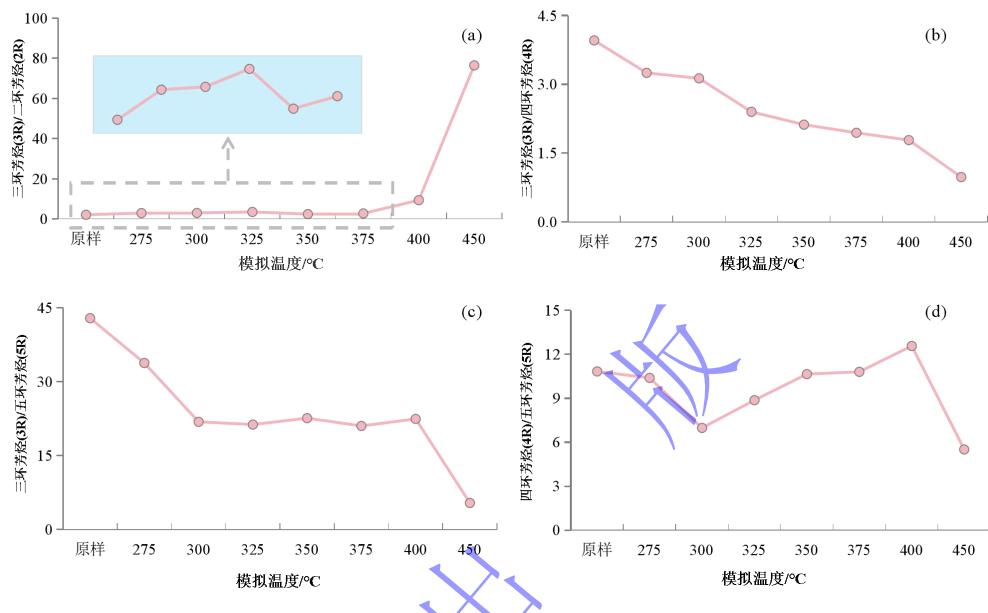


图 7 不同环数芳烃比值参数与模拟温度之间交汇图

Fig.7 Intersection plots of polycyclic aromatic hydrocarbon ring number ratios and simulated temperature

在 $3\text{R}/4\text{R}$ 比值的变化趋势中可见 (图 7b)，随着温度的升高，该比值持续下降，明确表明四环芳烃的热稳定性高于三环芳烃 (Tan 等, 2025)。然后在 $3\text{R}/5\text{R}$ 图中 (图 7c)， 300°C ~ 400°C 区间内比值变化平稳，反映出三环与五环芳烃在该阶段表现出相近的稳定性，此结果与已有理论研究相悖。进一步分析 $4\text{R}/5\text{R}$ 比值的变化趋势发现 (图 7d)，在同一温度区间该比值呈上升趋势，暗示可能存在五环芳烃向四环芳烃的转化过程，此现象也与前人的研究结论有差异 (Price, 1997)。

杂环类化合物常被用于判断烃源岩的沉积环境，热稳定性较高，受热演化影响较小，而芳香甾萜类化合物对温度变化较为敏感 (柯昌炜, 2022; Hakimi 等, 2023)。有机质在热演化过程中，芳香甾萜类经历了由单芳香甾烷、双芳甾烷向三芳甾烷的逐级芳构化过程，并在高成熟阶段发生侧链断裂与骨架重排，进一步生成三环至四环的多环芳烃 (PAHs)，如菲、蒽、芘等，反映热演化程度加深及分子结构稳定性的增强。因此该转化路径可作为评价烃源岩热成熟度及其演化阶段的重要地球化学指标。综合图 8 的分析结果可知，在 300°C ~ 400°C 之间，芳香甾萜类化合物开始向三环和四环芳烃发生转化。而在 400°C 以上，

五环芳烃逐渐成为热稳定性最强的芳烃组分, 优于四环和三环芳烃。

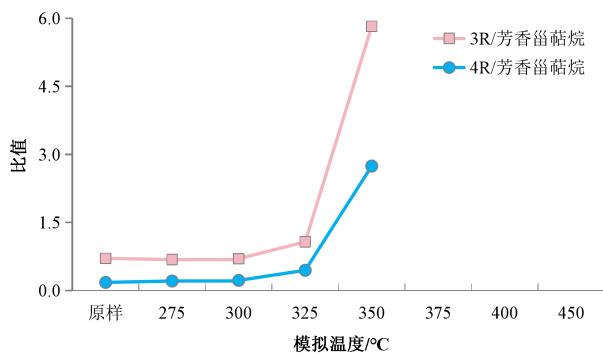


图 8 三环芳烃和四环芳烃与芳香甾萜烷比值散点图

Fig.8 Ratios of triaromatic hydrocarbons and tetraromatic hydrocarbons to aromatic steranes

3.2 菲系列化合物特征

3.2.1 沉积环境特征

前人研究表明, 甲基菲的分布特征受沉积环境和有机质类型的影响 (Radke 等, 1982; Kvalheim 等, 1987; 陈治军等, 2023)。其中, 其中 1-MP 主要来源于 III型陆源有机质, 而 9-MP 则主要来源于海相有机质 (陈文彬等, 2010)。也有学者指出, 在潟湖环境中, 3-MP 和 2-MP 的相对丰度较高, 而在半咸水至咸水的还原环境中, 9-MP 含量较多 (宋长玉等, 2007)。从原始样品的甲基菲分布特征来看 (图 9), 以 9-MP 为主要优势化合物, 表明该样品可能主要来源于湖相低等水生生物, 与取样点的地质背景信息相一致。然而, 随着模拟温度的升高, 甲基菲的优势化合物发生明显变化: 当模拟温度超过 350 °C 后, 原本以 9-MP 为优势化合物的分布特征逐渐被 2-MP 所取代。这表明在一定温度条件下, 甲基菲的分布特征将会发生改变, 若据此特征判断沉积环境或有机质类型, 可能会产生偏差, 降低结果的科学性。

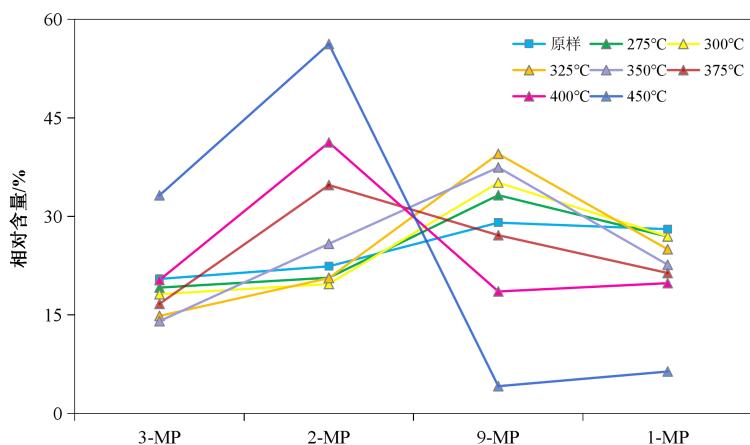


图 9 不同温度滞留油的甲基菲类化合物分布形式

Fig.9 Distribution patterns of methylanthracene compounds in residual oils at different temperatures

已有研究表明, 菲系列化合物在高温条件下可发生甲基化、烷基化、重排以及去甲基化

等多种反应（卢双舫等，1996；王传远等，2007；张婷等，2018）。本次实验结果显示，当模拟温度升高至350 °C时，热模拟样品中已出现3-MP和2-MP优势，说明此时菲系列化合物已获得发生甲基化反应所需要的能量。在325 °C之前，菲含量逐渐降低，而二甲基菲含量逐渐升高，说明菲系列化合物正在经历明显的烷基化反应；325 °C~375 °C区间内，菲、甲基菲和二甲基菲的含量趋于稳定，推测该阶段主要发生甲基菲的进一步烷基化及部分重排反应；当温度升高至375 °C~400 °C之间，二甲基菲的相对含量开始降低，表明去甲基化反应已经开始显现，在超过400 °C时，去甲基化反应占主导地位。因此，若将甲基菲类化合物用于沉积环境和母源类型的判别，应在其未经历热致甲基化反应的条件下进行，方可确保判别的可靠性。

此外，蒽类化合物通常被认为与高等陆生植物的输入有关（姜乃煌等，1994；孟仟祥等，1999；王传远等，2007；曲彦胜等，2025）。本次古近系陆相页岩为低成熟样品，在原始样品中检测出少量蒽系列化合物，体现其有机质可能并非完全来源于陆生高等植物的直接输入。已有研究指出，蒽系列化合物的生成可能与菲类化合物在高温下的苯环重排作用有关（张婷等，2018）。图6显示，在275 °C~400 °C之间，蒽与菲系列化合物表现出良好的相关性，可能表明菲系列化合物在此阶段发生重排并转化为蒽系列化合物，但当温度超过400 °C后，蒽系列化合物含量显著下降，说明在一定温度之后，其热稳定性低于菲类化合物。因此，蒽系列化合物可作为潜在的成熟度指标，但需谨慎应用，特别是在高—过成熟阶段，其热稳定性不足可能限制其地球化学应用价值。

3.2.2 成熟度特征

前人研究表明，菲系列化合物在热模拟演化过程中易发生甲基取代反应，生成不同位置的甲基菲及其同分异构体。因此，甲基菲异构体的相对含量常被用作表征有机质成熟度的重要指标（Radke等，1982；Kvalheim等，1987；包建平等，1992；姜乃煌等，1994）。目前应用最为广泛的成熟度评价参数为包建平等（1992）提出的 F_1 和 F_2 参数。从图10可见，原始样品在 F_1 - F_2 交汇图上落入低熟—成熟阶段的过渡区域，然而该样品实际为低熟的陆相页岩，说明 F_1 和 F_2 参数在低熟阶段的判别效果仍存在一定的局限性。在模拟温度为350 °C~450 °C的热模拟实验中， F_1 与 F_2 参数随温度升高呈良好的相关性，相关系数 R^2 高达99.23%，表明 F_1 - F_2 交汇图在表征成熟至高成熟阶段样品时具有良好的适用性。另外在热模拟过程中发现， MPI_1 与 MPI_2 在350 °C前变化平缓，于350 °C~400 °C区间内显著上升，显示其在成熟—高成熟阶段具有良好的指示性。但当温度超过400 °C（过成熟阶段）， MPI_1 值出现下降（数据详见补充材料数据集），可能与菲的大量生成有关，表明其在该阶段适用

性受限。

除了 F_1 、 F_2 、 MPI_1 与 MPI_2 外, 基于二甲基菲建立的成熟度参数, 如 DPR-1 ($DPR-1=(2,6+2,7)/(1,6+2,10)$ -DMP) 和 DPR-2 ($DPR-2=2,7/1,8$ -DMP) 也被广泛应用于烃源岩及原油的成熟度评价中 (Kvalheim 等, 1987; Cassani 等, 1988; 刘佳玲, 2022; 陈治军等, 2023)。鉴于异构化反应同样发生在二甲基菲化合物中, 本文进一步提出两个新的成熟度参数。参数的设计遵循了以热稳定性最高的异构体为核心的基本原则 (Radke 等, 1982; Kvalheim 等, 1987)。在二甲基菲 (DMP) 系列中, β -位取代的异构体 (如 2,6-、2,7-、2,10-和 3,5-DMP) 因其分子结构对称、空间位阻小, 具有更高的热稳定性。其中, 2,7-二甲基菲 (2,7-DMP) 是丰度最高、色谱行为最为稳定的代表性化合物之一, 因此被选为新参数的公共分子。新的两个参数为: DPR-3 ($DPR-3=2,7/1,2$ -DMP) 与 DPR-4 ($DPR-4=2,7/(2,10+1,3+3,10+3,9$ -DMP))。从 DPR-1 和 DPR-4 的交汇图中可以看出, 二者与模拟温度呈正相关关系, 相关系数 R^2 达 0.980 6, 而 DPR-2 与 DPR-3 之间的相关性更为显著, R^2 高达 0.996 4。综合图 11 的结果, 在 350 °C 之前, 传统参数难以明显区分不同成熟度样品, 未能充分反映低温阶段成熟度的演化特征。但 DPR-3 和 DPR-4 参数在 350 °C 以下已表现出随温度升高而递增的趋势, 显示出更加敏感的响应特性。因此, 二甲基菲系列参数在中—高成熟度甚至过成熟阶段具有较好的指示意义, 有望作为 F_1 和 F_2 参数的有效补充, 进一步提升有机质成熟度评价的准确性和适用范围。

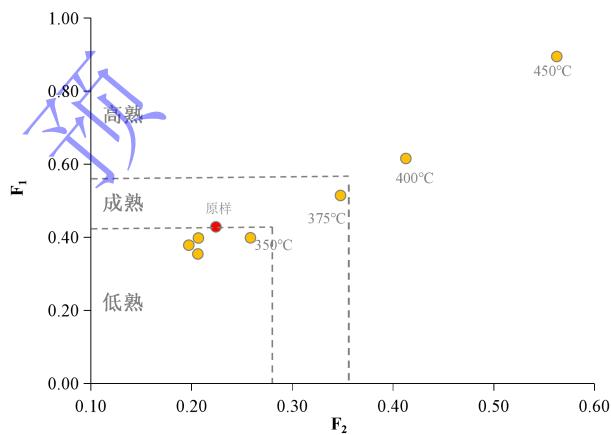


图 10 F_1 与 F_2 相关性图

Fig.10 Correlation between F_1 and F_2

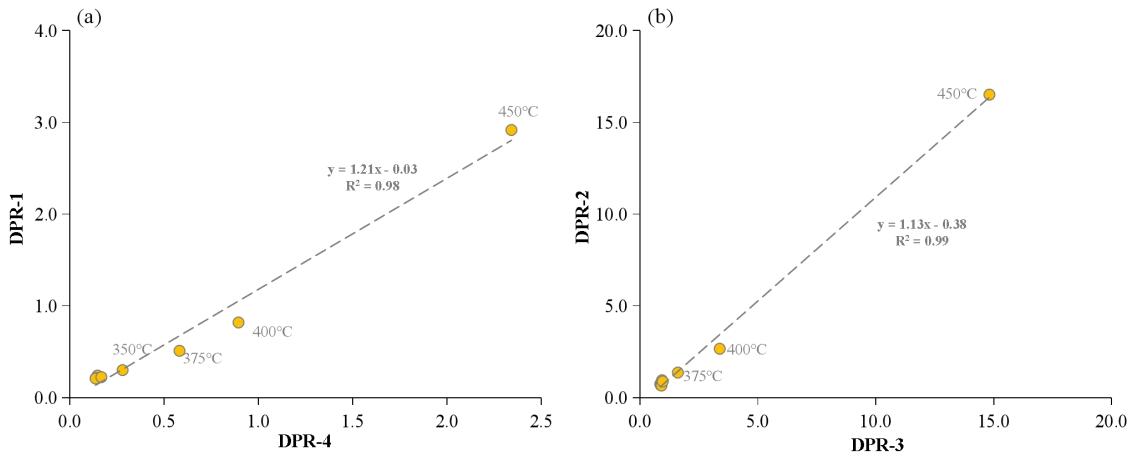


图 11 DPR1 和 DPR-4 (a) 与 DPR-2 和 DPR-3 (b) 相关性图

Fig.11 Correlation of DPR1 and DPR-4 (a) with DPR-2 and DPR-3 (b)

3.2.3 应用

塔西南山前地区油气资源十分丰富,是塔里木盆地油气勘探的重要接替区之一。该区沉积厚度大,构造格局复杂,二叠系和石炭系发育了多套优质烃源岩层系,是当前勘探与开发的主要对象(王清华等,2023;黄礼等,2024;谭学游,2025)。

本研究基于二甲基菲系列化合物的热演化特征,建立了两项新的成熟度评价参数(DPR-3 和 DPR-4)。在将其应用于塔西南山前石炭系与二叠系烃源岩的成熟度判别中发现,基于 DPR-3 参数的分析结果显示,石炭系烃源岩的成熟度整体高于二叠系烃源岩(图 12a),这一规律与有机质热演化阶段的空间分布特征相吻合,说明 DPR-3 参数能够有效反映烃源岩的热演化程度。

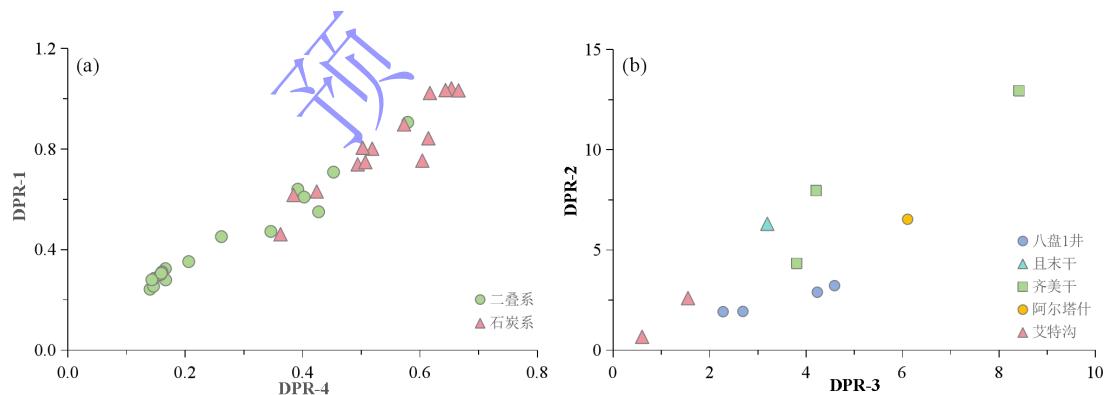


图 12 塔西南山前地区烃源岩 DPR1 和 DPR-4 (a) 与 DPR-2 和 DPR-3 (b) 相关性图

Fig.12 Correlation of DPR1 and DPR-4 (a) with DPR-2 and DPR-3 (b) in the piedmont of the southwestern Tarim Basin

为进一步验证该参数体系的可靠性,本研究进一步采用 DPR-4 参数,对塔西南山前典型剖面开展了二叠系烃源岩成熟度对比研究。结果表明,艾特沟剖面烃源岩成熟度低于且末干剖面,而齐美干剖面与阿尔塔什剖面的成熟度则明显高于八盘 1 井烃源岩(图 12b),该

结论与作者前期关于该区不同剖面同一层系烃源岩的成烃环境、分布规律及有机地球化学特征差异的研究认识高度一致, 进一步验证了 DPR-4 参数在烃源岩成熟度评价中具有良好的科学性和适用性。

4 结论

(1) 二环芳烃在 375 °C以下具有较高的热稳定性, 高温阶段逐渐向三环芳烃转化; 芳香甾萜类化合物在 300 °C~400 °C阶段明显减少, 并向三环和四环芳烃转化, 高于 400 °C时, 五环芳烃成为最稳定组分。

(2) 菲系列化合物在热演化过程中呈现出系统的组分转化规律: 低温阶段以甲基菲为主, 中温阶段二甲基菲占优势, 高温阶段菲占据优势; 甲基菲异构体中 2-MP 热稳定性最强, 9-MP 最弱。

(3) 蔷系列化合物在 325 °C~400 °C阶段与菲系列化合物呈良好正相关, 高温阶段含量显著下降, 显示其热稳定性低于菲系列化合物, 可作为潜在的成熟度指标但需谨慎使用。

(4) 甲基菲类化合物用于沉积环境或母源类型判别时, 应在未经历甲基化反应的低—中温阶段进行, 以确保判别准确性; 新建立的二甲基菲成熟度 DPR-3 和 DPR-4 与成熟度呈显著正相关, 可在中—高成熟度及过成熟度阶段作为 F_1 和 F_2 参数的有效补充, 提高成熟度评价的适用范围。

支撑本研究的科学数据已在中国科学院科学数据银行 (Science Data Bank) ScienceDB 平台公开发布, 访问地址为 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.cjxb.00001> 和 <https://cstr.cn/31253.11.sciencedb.cjxb.00001>。

致谢 褒心感谢各位审稿专家的精心指导和宝贵意见。感谢中国冶金地质总局地球物理勘查院的禹斌教授、魏江高级工程师、长江大学肖七林教授和中国石油大学 (北京) 葛祝时博士在论文撰写过程中的悉心指导, 同时感谢任良良高工, 聂思嘉博士, 杨相、王希君、林道茂、任志城博士、陈小明和郑静文等为本文提供宝贵的意见和无私的帮助。

参考文献 (References)

包建平, 王铁冠, 周玉琦, 等. 1992. 甲基菲比值与有机质热演化的关系[J]. 江汉石油学院学报, 14 (4) : 8-13, 19. [Bao Jianping, Wang Tieguan, Zhou Yuqi, et al. 1992. The relationship methyl phenanthrene ratios and the evolution of organic matter[J]. Journal of Jianghan Petroleum Institute, 14(4): 8-13, 19.]

毕新慧, 盛国英, 谭吉华, 等. 2004. 多环芳烃 (PAHs) 在大气中的相分布[J]. 环境科学学报, 24 (1) : 101-106. [Bi Xinhui, Sheng Guoying, Tan Jihua, et al. 2004. Phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 24(1): 101-106.]

陈文彬, 廖忠礼, 刘建清, 等. 2010. 西藏南羌塘盆地侏罗系烃源岩地球化学特征[J]. 现代地质, 24 (4) :

654-661. [Chen Wenbin, Liao Zhongli, Liu Jianqing, et al. 2010. Geochemistry of the Jurassic source rocks in the South Qiangtang Basin, Tibet[J]. *Geoscience*, 24(4): 654-661.]

陈治军, 文志刚, 贺永红, 等. 2023. 基于热模拟实验的芳烃参数在湖相烃源岩和原油成熟度评价中的适用性研究[C]//2023 油气田勘探与开发国际会议论文集II. 武汉: 中国地质大学(武汉), 西安石油大学, 陕西省石油学会, 262-273. [Cheng Zhijun, Wen Zhigang, He Yonghong, et al. 2023. Study on the applicability of aromatic parameters in maturity evaluation of lacustrine source rocks and oils based on pyrolysis simulation experiments[C]//Proceedings of 2023 International Field Exploration and Development Conference. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), Xi'an Shiyou University, Shaanxi Petroleum Society, 262-273.]

傅家摸, 盛国英. 1992. 分子有机地球化学与古气候、古环境研究[J]. 第四纪研究, 12(4): 306-320. [Fu Jiamo, Sheng Guoying. 1992. Molecular organic geochemistry and its application to the study of paleoclimate and paleoenvironments[J]. *Quaternary Sciences*, 12(4): 306-320.]

葛祝时, 左兆喜, 肖七林, 等. 2024. 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, 46(3): 590-600. [Ge Zhushi, Zuo Zhaoxi, Xiao Qilin, et al. 2024. 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*, 46(3): 590-600.]

黄礼, 赵颖, 吕惠贤, 等. 2024. 塔里木盆地西南山前坳陷恰探1井二叠系天然气成因和来源[J]. 石油实验地质, 46(6): 1286-1297. [Huang Li, Zhao Ying, Lü Huixian, et al. 2024. Genesis and source of Permian natural gas in well Qiatan-1 of piedmont depression, southwestern Tarim Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 46(6): 1286-1297.]

姜乃煌, 黄第藩, 宋孚庆, 等. 1994. 不同沉积环境地层中的芳烃分布特征[J]. 石油学报, 15(3): 42-50. [Jiang Naihuang, Huang Difan, Song Fuqing, et al. 1994. Distribution characteristics of aromatics in formations under different sedimentary environments[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 15(3): 42-50.]

柯昌炜. 2022. 盐湖相原油中 NSO 化合物的地球化学特征及其应用[D]. 北京: 中国石油大学(北京). [Ke Changwei. 2022. Geochemical characteristics and application of NSO compounds in saline lacustrine oils[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing).]

林晓慧, 梁天, 邹艳荣, 等. 2024. 干酪根与芳烃化合物固—液有机质相互作用机理研究[J]. 石油实验地质, 46(3): 614-620. [Lin Xiaohui, Liang Tian, Zou Yanrong, et al. 2024. Solid-liquid organic matter interaction mechanism between kerogen and aromatic compounds[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 46(3): 614-620.]

刘佳玲. 2022. 湖相富I型有机质页岩热成熟过程中生物标志化合物演化规律及意义[D]. 长沙: 中南大学. [Liu Jialing. 2022. Evolution law and significance of biomarker during thermal maturation of lacustrine type I organic rich shale[D]. Changsha: Central South University.]

卢双舫, 赵锡嘏, 王子文, 等. 1996. 煤成烃生成和运移的模拟实验: 芳烃产物的特征及其意义[J]. 石油学报, 17(1): 47-53. [Lu Shuangfang, Zhao Xigu, Wang Ziwen, et al. 1996. The characteristics of aromatic products of hydrocarbon generated from coal[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 17(1): 47-53.]

孟江辉, 刘洛夫, 张敏, 等. 2011. 原油芳烃的沉积环境指示作用[J]. 中国矿业大学学报, 40(6): 901-907. [Meng Jianghui, Liu Luofu, Zhang Min, et al. 2011. Indicative function of aromatic hydrocarbon in crude oil on depositional environment[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 40(6): 901-907.]

孟仟祥, 吉利明, 李玉兰, 等. 1999. 松粉热降解芳烃生物标志物特征及其地球化学意义: 残渣抽提物研究[J]. 沉积学报, 17(增刊1): 825-831. [Meng Qianxiang, Ji Liming, Li Yulan, et al. 1999. Distribution of aromatic hydrocarbons in remain extracts from pinus pollen thermal experiment[J]. *Acta Sedimentologica*

Sinica, 17(Suppl.1): 825-831.]

曲彦胜, 潘志强, 何大祥, 等. 2025. 淮噶尔盆地莫西庄地区侏罗系三工河组原油芳烃地球化学特征及油源对比[J]. 现代地质, 39 (3) : 814-824. [Qu Yansheng, Pan Zhiqiang, He Daxiang, et al. 2025. Geochemical characteristics of aromatics in crude oil and oil-source correlation of the Jurassic Sangonghe Formation in Moxizhuang, Junggar Basin[J]. Geoscience, 39(3): 814-824.]

宋长玉, 金洪蕊, 刘璇, 等. 2007. 烃源岩中甲基菲的分布及对成熟度参数的影响[J]. 石油实验地质, 29 (2): 183-187. [Song Changyu, Jin Hongrui, Liu Xuan, et al. 2007. Distribution of methyl phenanthrene in sediments and its impacting on maturity parameters[J]. Petroleum Geology & Experiment, 29(2): 183-187.]

谭学游. 2025. 塔西南山前齐美干周缘二叠系棋盘组烃源岩分子地球化学特征及其指示意义[D]. 长江大学. [Tan Xueyou. 2025. Molecular compositions of hydrocarbon markers within the Permian Qipan Formation from the Qimeigan outcrop and surrounding areas in the piedmont of southwestern Tarim Basin and their geochemical implications[D]. Yangtze University.]

王传远, 杜建国, 段毅, 等. 2007. 芳香烃地球化学特征及地质意义[J]. 新疆石油地质, 28 (1) : 29-32. [Wang Chuanyuan, Du Jianguo, Duan Yi, et al. 2007. Geochemical characteristics and significance of aromatic hydrocarbon in oil and gas[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 28(1): 29-32.]

王清华, 杨海军, 李勇, 等. 2023. 塔西南山前地区恰探1井石炭系—二叠系重大突破与勘探前景[J]. 中国石油勘探, 28 (4) : 34-45. [Wang Qinghua, Yang Haijun, Li Yong, et al. 2023. Major breakthrough in the Carboniferous-Permian in well Qiatan 1 and exploration prospect in the piedmont southwestern Tarim Basin[J]. China Petroleum Exploration, 28(4): 34-45.]

谢树成, 梁斌, 郭建秋, 等, 2003. 生物标志化合物与相关的全球变化[J]. 第四纪研究, 23 (5) : 521-528. [Xie Shucheng, Liang Bin, Guo Jianqiu, et al. 2003. Biomarkers and the related global change[J]. Quaternary Sciences, 23(5): 521-528.]

于雪峰, 于福生, 郭强, 等. 2025. 渤海湾盆地辽河坳陷东部沙三段煤成油地质特征与资源潜力[J]. 特种油气藏, 32 (3) : 26-34. [Yu Xuefeng, Yu Fusheng, Guo Qiang, et al. 2025. Geological characteristics and resource potential of coal-derived oil in the third member of Shahejie Formation in the eastern Sag of Liaohe Depression, Bohai Bay Basin[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 32(3): 26-34.]

张存杨, 张小涛, 刘岩, 等. 2025. 四川盆地二叠系大隆组页岩芳烃热演化规律及成熟度意义[J]. 石油实验地质, 47 (3) : 580-592. [Zhang Cunyang, Zhang Xiaotao, Liu Yan, et al. 2025. Thermal evolution trend of aromatic hydrocarbons in shales from Permian Dalong Formation in Sichuan Basin and its significance in thermal maturity[J]. Petroleum Geology and Experiment, 47(3): 580-592.]

张丽雪, 刘庆新, 滕建成, 等. 2024. 应用芳烃生物标志化合物探究板桥凹陷烃源岩地球化学特征[J]. 能源与环保, 46 (9) : 161-168. [Zhang Lixue, Liu Qingxin, Teng Jiangcheng, et al. 2024. Exploring geochemical characteristics of hydrocarbon source rocks in Banqiao Depression using aromatic hydrocarbon marker compounds[J]. China Energy and Environmental Protection, 46(9): 161-168.]

张婷, 王作栋, 钱宇, 等. 2018. 温压实验液态产物中菲和蒽系列的演化特征[J]. 大庆石油地质与开发, 37 (2) : 48-55. [Zhang Ting, Wang Zuodong, Qian Yu, et al. 2018. Evolitional characteristics of the phenanthrene and anthracene series in the liquid products from the temperature-pressure experiments[J]. Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing, 37(2): 48-55.]

朱扬明, 梅博文, 金迪威. 1998. 塔里木盆地中生界煤层的地球化学特征[J]. 新疆石油地质, 19 (1) : 28-31, 86-87. [Zhu Yangming, Mei Bowen, Jin Diwei. 1998. Geochemical characteristics of Mesozoic coal seam in Tarim Basin[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 19(1): 28-31, 86-87.]

Asahina K, Suzuki N. 2018. Methylated naphthalenes as indicators for evaluating the source and source rock lithology of degraded oils[J]. Organic Geochemistry, 124: 46-62.

Budzinski H, Garrigues P, Connan J, et al. 1995. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin

indicators in crude oils and rock extracts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(10): 2043-2056.

Cassani F, Gallango O, Talukdar S, et al. 1988. Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 13(1-3): 73-80.

Hakimi M H, Saeed S A, Al-Muntaser A A, et al. 2023. Biomarker characteristics of the heterocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the crude oils from West Siberian Basin, Russia: An implication for correlation with organic matter input, depositional environment and maturity[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 13(12): 2347-2361.

Hossain H M Z, Sampei Y, Roser B P. 2009. Influence of organic matter type on the distribution of tri-aromatic hydrocarbons in Tertiary mudstones in the Sylhet Basin, Bangladesh[J]. *Researches in Organic Geochemistry*, 25: 39-52.

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[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3581-3598.

Kvalheim O M, Christy A A, Telnaes N, et al. 1987. Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(7): 1883-1888.

Li Y, Zhu Y M, Hao F, et al. 2015. Thermal evolution and applications of aromatic hydrocarbons in highly mature coal-bearing source rocks of the Upper Triassic Xujiahe Formation in the northern Sichuan Basin[J]. *Science China Earth Sciences*, 58(11): 1960-1969.

Peters K E, Moldowan J M. 1993. The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. Englewood, Cliffs, NJ: Prentice Hall.

Price L C. 1997. Minimum thermal stability levels and controlling parameters of methane, as determined by C₁₅+ hydrocarbon thermal stabilities[R]. Washington: United States Government Printing Office.

Radke M, Welte D H, Willsch H. 1982. 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*, 46(1): 1-10.

Tan X Y, Ge Z S, Cai S Y, et al. 2025. Molecular compositions of hydrocarbons within the Lower and Middle Carboniferous shale sequences from the outcrops in the Piedmont of southwestern Tarim Basin and the possible geochemical implications[J]. *Energies*, 18(11): 2737.

Evolution Characteristics and Geological Implication of Tricyclic Aromatic Hydrocarbons Based on Thermal Simulation Experiments

TAN XueYou¹, YANG Xiang², WANG XiJun¹, WEI Jiang¹, REN

LiangLiang¹, GE ZhuShi³, NIE SiJia⁴, LIN DaoMao⁵, REN ZhiCheng⁵,

CHEN XiaoMing⁶, ZHENG JingWen⁵, XIAO QiLin⁵

1. Geophysical Exploration Institute of China Metallurgical Geology Bureau, Baoding, Hebei 071051, China

Foundation: Scientific Research Project of China Metallurgical Geology Bureau, No: CMGBKY202403.

Corresponding author: GE ZhuShi, E-mail:1469389687@qq.com

2. **Zhangjiang Branch, CNOOC China Limited, Zhangjiang, Guangdong 524057, China**
3. **College of Geosciences, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China**
4. **School of Earth Resources, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430070, China**
5. **School of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan 430100, China**
6. **Jiangsu Oilfield No. 2 Oil Production Plant, SINOPEC, Huai'an, Jiangsu 211600, China**

Abstract: [Objective] The geochemical significance of phenanthrene series compounds within tricyclic aromatic hydrocarbons (TAHs) remains controversial, particularly regarding the relative control of thermal maturity and depositional environment. This study focused on variations in phenanthrene series parameters during thermal evolution and their controlling mechanisms. [Methods] Lacustrine shale samples from the Shahejie Formation (Es₄) of well X in the Bohai Bay Basin were subjected to closed-system pyrolysis using a DK-III thermal simulation apparatus at seven temperature points (275 °C–450 °C) for 48 h. Aromatic fractions of expelled oil were analyzed via gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to determine the distribution and evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). [Results] In the original samples, aromatic steroids were dominant, followed by tricyclic aromatics. With increasing simulated temperature, bicyclic aromatics first increased and then decreased, whereas tricyclic and heteroatom-bearing aromatics remained relatively stable. In contrast, tetracyclic and pentacyclic aromatics increased, and aromatic steranes decreased. In the phenanthrene series, methylphenanthrenes (MPs) were dominant at low temperatures, gradually replaced by dimethylphenanthrenes (DMPs) at 300 °C–400 °C, and phenanthrene (P) became dominant above 400 °C. Anthracene series abundance increased with temperature to 400 °C, then decreased. Bicyclic aromatics showed higher thermal stability below 375 °C, whereas aromatic steroids transformed into tri- and tetracyclic aromatics between 300 °C–400 °C. Two new maturity parameters, DPR-3 (2,7-DMP/1,2-DMP) and DPR-4 [2,7-DMP/(2,10+1,3+3,10+3,9-DMP)], exhibited a strong positive correlation with maturity, supplementing existing F₁, F₂, DPR-1, and DPR-2 indices. [Conclusions] MP distributions are suitable for depositional environment assessment in low-maturity samples but are more reliable maturity indicators at mature to overmature stages. Aromatic steroids and bicyclic aromatics are sensitive to early-stage thermal evolution, whereas phenanthrene and anthracene series compounds are more accurate indicators for high maturity. The newly proposed DPR-3 and DPR-4 parameters improve the accuracy and applicability of maturity evaluation, particularly in high- to overmature stages. This study refines our understanding of the significance of phenanthrene series geochemical and provides a robust aromatic hydrocarbon framework for deep hydrocarbon resource assessment and thermal maturity classification.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; series of phenanthrenes; thermal simulation; retained oil; oil and gas geochemistry