

# 苯基取代多苯环化合物的成熟度指示意义

——以柴达木盆地西部古近系—新近系烃源岩为例

张明峰<sup>1</sup>, 邹红亮<sup>2</sup>, 冯备战<sup>3</sup>, 张小军<sup>4</sup>, 吴陈君<sup>1</sup>, 陈茹<sup>1</sup>, 妥进才<sup>1</sup>

- (1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃兰州 730000;  
2. 中国石油天然气股份有限公司新疆油田公司勘探开发研究院地球物理研究所, 新疆乌鲁木齐 830013;  
3. 甘肃省地质调查院, 甘肃兰州 730000; 4. 中国石油勘探开发研究院西北分院, 甘肃兰州 730020)

**摘要:**通过对柴达木盆地西部古近系—新近系半咸水—咸水湖相烃源岩,及其热模拟实验固体残渣抽提物色谱质谱联用仪(GC-MS)分析,在样品的芳烃馏分中均检测到苯基取代三环芳烃化合物,三联苯(TrP)和苯基萘(PhN)系列,分别为邻位三联苯(o-TrP)、间位三联苯(m-TrP)和对位三联苯(p-TrP);一位苯基萘(1-PhN)和二位苯基萘(2-PhN)。实验观察三联苯和苯基萘系列中不同取代位置的同分异构体相对含量,与烃源岩的热演化程度有一定关系。在低熟样品中 o-TrP 和 1-PhN 含量较高,随着成熟度的增加,m-TrP、p-TrP 和 2-PhN 相对含量增加。可以总结出 m-TrP > p-TrP > o-TrP 及 2-PhN > 1-PhN 的热稳定序列,并将三联苯异构体相对含量参数  $TrP1 = p-TrP/o-TrP$ 、 $TrP2 = (m-TrP + p-TrP)/o-TrP$  和苯基萘异构体相对含量参数  $PhNR = 2-PhN/1-PhN$  与镜质体反射率( $R_0$ )作对比,发现它们之间有很好的正相关性( $R_0 = 0.47\% \sim 1.32\%$ ),尤其是在烃源岩处于成熟—高成熟热演化阶段,常规生物标志化合物成熟度参数 [ $C_{29}\alpha\alpha-20S/(20S + 20R)$ 、 $C_{31}\alpha\beta-22S/(22S + 22R)$ 、MPI1]失去指示效应,TrP1、TrP2 和 PhNR 仍然具有指示意义。

**关键词:**柴达木盆地西部; 烃源岩; 多苯环化合物; 三联苯; 苯基萘; 热演化参数

中图分类号: TE122.1<sup>+</sup>13

文献标志码: A

文章编号: 1672-1926(2013)05-0975-07

**引用格式:** Zhang Mingfeng, Zou Hongliang, Feng Beizhan, *et al.* The isomeric composition of the phenyl-polyaromatic hydrocarbons and its implications for thermal evolution of organic matter: A case study of source rocks in western Qaidam Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(5): 975-981. [张明峰, 邹红亮, 冯备战, 等. 苯基取代多苯环化合物的成熟度指示意义——以柴达木盆地西部古近系—新近系烃源岩为例[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(5): 975-981.]

## 0 引言

芳烃馏分是烃源岩和矿物燃料可溶有机质的重要组成部分,一般占总烃的 10%~45%,由数百种化合物组成,包含着丰富的地质—地球化学信息。随着现代分析、检测技术的发展,对芳烃化合物的研究已日益受到人们的重视。近十多年来,虽然加强了原油和烃源岩中芳烃化合物的研究,但研究深度

和广度仍不如饱和烃<sup>[1]</sup>。对芳烃开展深入研究,是对饱和烃研究的有益补充,成熟度参数是芳烃化合物研究中最先涉及的内容,也是一直以来国内外研究芳烃化合物的重点。尤其是在有机地球化学评价指标中,由于芳烃显示的成熟度参数比饱和烃中甾烷异构化率有更宽的化学动力学范围,因而在有机地球化学方法评价烃源岩成熟度方面显示出特有的优越性。自 Radke 等<sup>[2]</sup>提出利用甲基菲指数

收稿日期: 2013-04-16; 修回日期: 2013-05-28.

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 41103022); 中国科学院西部行动计划项目(编号: KZCX2-XB3-12); 中国科学院重要方向项目(编号: KZCX2-EW-104)联合资助.

作者简介: 张明峰(1979-), 男, 甘肃兰州人, 副研究员, 博士, 主要从事地球化学和油气地球化学研究. E-mail: zhangmingfeng\_9@hotmail.com.

通讯作者: 妥进才(1962-), 男, 新疆沙湾人, 研究员, 博士, 主要从事油气地质与地球化学研究. E-mail: jctuo@lzb.ac.cn.

(MPI)研究原油或源岩的成熟度以来,萘系列参数、菲系列参数、烷基二苯并噻吩系列参数、多环芳烃参数、三芴系列参数及三芳甾烷系列参数等都有相关报道<sup>[3-5]</sup>。多数研究还是集中在烷基取代芳烃化合物的指示意义,而对于苯基取代多苯环化合物作为有机质成熟度参数的研究相对较少,朱扬名<sup>[6]</sup>指出苯并芘/芘值和苯并荧蒽/芘值可以作为良好的生油岩成熟度参数;国外研究者<sup>[7]</sup>在波兰古生代海相沉积环境烃源岩中检出三环构成的苯基萘和多联苯化合物,并发现它们的相对含量与 $R_o$ 、MDR有很好的相关性,可以作为研究热成熟度的参数。因此,研究发现新的芳烃成熟度参数评价不同热演化程度的烃源岩,进而弥补常规生物标志化合物参数评价热演化的局限性,则是值得探索的地球化学问题。

## 1 样品与实验条件

在柴达木盆地西部南区采集下油砂山组( $N_2^1$ )、上干柴沟组( $N_1$ )、下干柴沟组上段( $E_3^2$ )和下干柴沟组下段( $E_3^1$ )的烃源岩样品。

GC-MS分析条件:把选定的烃源岩样品作索氏抽提,并将抽提物沉淀沥青质后,原油样品经石油醚沉淀过夜、过滤,用氧化铝/硅胶柱进行分离,饱和烃和芳烃馏分分别用正己烷和苯冲洗,非烃馏分用乙醇冲洗。然后,选取芳烃馏分用美国安捷伦科技公司制造的色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行分析鉴定。MS5973N,离子源温度为 $280^\circ\text{C}$ ,电离能量为 $70\text{eV}$ ;GC6890N,色谱柱用HP-5( $30\text{m}\times 0.25\text{mm}$ ),固定相涂膜厚度为 $0.25\mu\text{m}$ ,载气为氦气,起始温度为 $80^\circ\text{C}$ ,恒温1min后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $280^\circ\text{C}$ ,然后再恒温30min。

模拟实验条件:本文研究采用加水条件下的封闭式体系。实验过程如下:源岩样品碎至80目左右

放入不锈钢反应釜中,抽真空,并用氦气置换,过程往复至少3次以后再抽真空。之后将密封的反应釜置于马福炉中升温加热。实验选择了 $200^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 和 $450^\circ\text{C}$ 共6个温度点,采取程序升温的方式,在设定恒温点对烃源岩样品进行模拟加热72h。涵盖了从低成熟 $\rightarrow$ 成熟 $\rightarrow$ 高成熟演化阶段的整个生烃过程。每个温度点加热结束后取出反应釜内的固体残渣样品,通过氯仿进行索氏抽提,抽提物进行“族”组分分离后进行GC-MS分析,并将抽提后的固体残样进行镜质体反射率( $R_o$ )测定。

## 2 讨论

### 2.1 自然演化剖面样品分析

研究中选取了绿参1井的不同深度自然演化剖面的烃源岩作详细分析。分析结果表明,绿参1井不同深度烃源岩随着埋深增加,甾烷成熟度 $C_{29}\alpha\alpha-20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ 值表现出由小变大的趋势,但是在埋深4306m到4732m处,热演化程度进入成熟—高成熟阶段, $C_{29}\alpha\alpha-20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ 值却从0.44减小为0.34,而芳烃甲基菲成熟度参数更是表现出随着埋深加深没有规律性变化,反映这2种参数在指示热演化成熟度上的一定局限性(表1)。根据Mackenzie等<sup>[8]</sup>热成熟度分子指标的应用范围,甾烷立体异构化反应在镜质体反射率值为1.0%以前早已达到端点或平衡点。因此,甾烷异构化参数不适于高一过成熟阶段成熟度指标。甲基菲指数(MPI1)在使用过程中,经常随埋深增加呈无规律性变化,这与所研究的烃源岩有机质性质或干酪根类型的差别有关,指出应用甲基菲指数必须非常谨慎,该指标对烃源岩具有极强的选择性,适用于研究煤岩或Ⅲ型干酪根样品<sup>[9]</sup>。

表1 绿参1井源岩样品热演化成熟度参数

Table 1 The maturity index of thermal evolution in source rocks from Lvcan 1 well

井号	深度/m	层位	岩性	$R_o/\%$	MPI1	MPI2	$C_{29}\alpha\alpha-20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$
绿参1	2 285	$N_2^1$	深灰色泥岩	0.45	0.43	0.54	0.05
绿参1	2 920	$N_2^1$	灰黑色泥岩	0.57	0.56	0.71	0.14
绿参1	3 487	$E_3^2$	深灰色泥岩	0.68	0.29	0.35	0.28
绿参1	4 134	$E_3^2$	深灰色泥岩	0.98	0.13	0.14	0.32
绿参1	4 306	$E_3^2$	深灰色泥岩	1.02	0.66	0.84	0.44
绿参1	4 732	$E_3^2$	深灰色泥岩	1.15	0.49	0.56	0.34

在绿参1井不同深度烃源岩样品芳烃组分中,都能检测出苯基取代三环芳烃结构的苯基萘和三联

苯化合物。苯基萘是含沥青煤抽提物的普遍组分,按取代位置不同分为1位苯基萘(1-PhN)和2位苯

基萘(2-PhN); Bartle 等<sup>[10]</sup>用甲苯对煤进行超临界抽提研究煤的液化时,首次发现了三联苯的存在,之后 Sofianos 等<sup>[11]</sup>在南非煤接触反应液化产物中发现三联苯为主要化合物, Radke 等<sup>[12]</sup>在暗煤的镜质体中检测出邻位三联苯(o-TrP), Willsch 等<sup>[13]</sup>在沥青含量高的煤中发现了间位三联苯(m-TrP)和对位三联苯(p-TrP), Leszek 等<sup>[7]</sup>也在海相沉积环境中烃源岩的芳烃组分中检测到三联苯, 本文研究中在柴达木盆地西部古近系—新近系半咸水—咸水的湖相烃源岩也检出了丰富的苯基萘和三联苯化合物, 说明这 2 种化合物都能在富含有机质的沉积物中被检出。

对绿参 1 井不同深度烃源岩分析, 观察到不同取代位置的苯基萘和三联苯化合物的相对含量随着埋深增加呈现出有规律的变化, 三联苯不同位置取代化合物相对含量的变化深度在 2 285~2 920m 之间, 邻位三联苯含量相对较高, 峰高 m-TrP>o-TrP>p-TrP; 深度增加到 3 487m 时, 邻位三联苯含量和对位三联苯含量相当, 继续增加到 4 134m 时, 邻

位三联苯含量相对变化不大, 但是对位三联苯的含量明显增加, 在 4 306~4 732m 之间, 邻位三联苯含量急剧变低, 峰高顺序也变为 m-TrP>p-TrP>o-TrP; 苯基萘表现出随着埋深变深, 1-PhN 含量相对 2-PhN 含量不断降低的趋势(图 1)。判定 2 个化合物不同取代位置的热稳定性为: 1-PhN<2-PhN, o-TrP<p-TrP<m-TrP; 这也符合芳环取代的一般规则, 即邻位三联苯由于 2 个取代苯相距最近, 其空间位阻最大, 因此在 3 个同分异构体中最不稳定, 而间位三联苯和对位三联苯相对更稳定。从摩尔焓变的角度考虑, 间位三联苯是三联苯异构体中最稳定的化合物<sup>[14]</sup>。由此派生出 3 个指示热演化参数, 即  $PhNR = 2-PhN/1-PhN$ ,  $TrP1 = p-TrP/o-TrP$ ,  $TrP2 = (m-TrP + p-TrP)/o-TrP$ , 并且这 3 个参数和绿参 1 井源岩不同埋藏深度表现出很好的正相关性, 即随着热演化程度增加, PhNR 值、TrP1 值和 TrP2 值都有增大的趋势, 尤其是在 4 000m 以深,  $R_o$  值为 1% 附近时, 仍然有很好的指示性(图 2)。

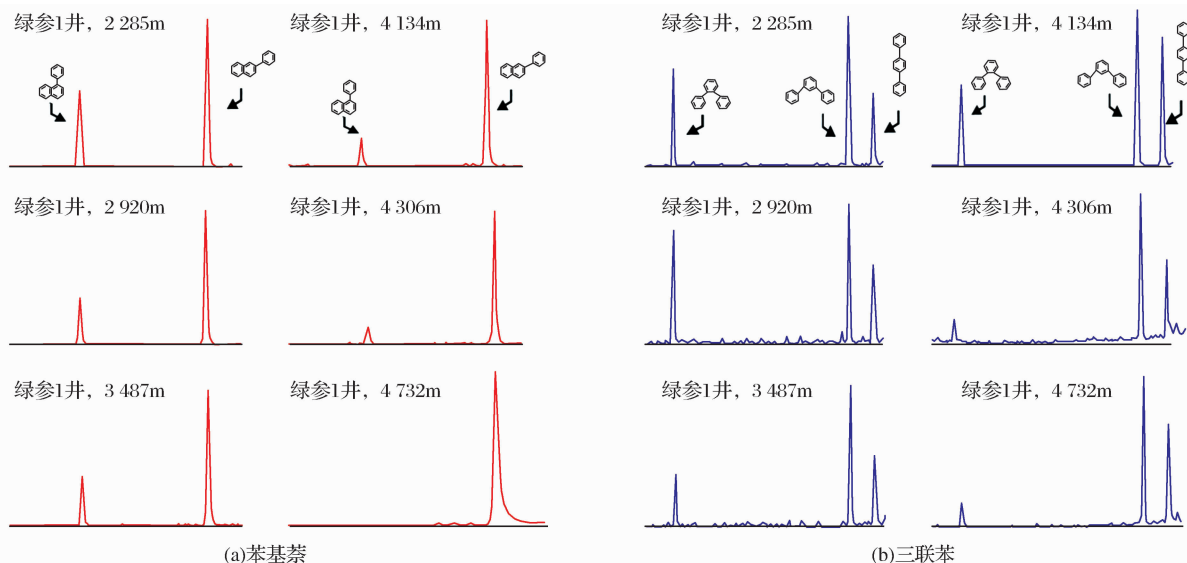


图 1 绿参 1 井源岩不同深度苯基萘(a)和三联苯(b)化合物异构体的相对含量

Figure 1 Mass chromatograms revealing the distributions of PhNs(a) and TrPs(b) in source rocks from well Lvcan 1

为了进一步说明苯基取代多苯环化合物 3 种参数的普遍性和适用性, 选择了柴达木盆地西部古近系—新近系不同层位烃源岩样品进行分析, 在其芳烃馏分中都检测出苯基萘和三联苯化合物, 用这 2 个参数和烃源岩常用的热演化生物标志化合物参数进行对比, 试图从中发现它们之间是否具有比较好的相关性。图 3 是烃源岩有机质饱和烃, 芳烃常规成熟度生物标志化合物参数与 TrP1 和 TrP2 的对比结果。总体来说, 常用的甾萜烷成熟度生物标志化

合物参数与 TrP1 和 TrP2 都具有良好的正相关关系。柴西烃源岩甾萜烷成熟度参数  $C_{29} \alpha\alpha-20S/(20S + 20R) < 0.1$  为未熟阶段, 接近 0.6 时进入到高成熟阶段, 并且达到构型转化的平衡。Seifert 等<sup>[15]</sup>认为  $C_{31}$  藿烷  $22S/(22S + 22R)$  值在 0.50~0.54 范围内, 勉强进入生油阶段, 其值在 0.57~0.62 之间, 表明已达到或超过主要的生油阶段。在烃源岩处于未成熟热演化阶段, TrP1 值和 TrP2 值的变化范围不大; 但是从低成熟到成熟演化阶段, TrP1 值由 1.02

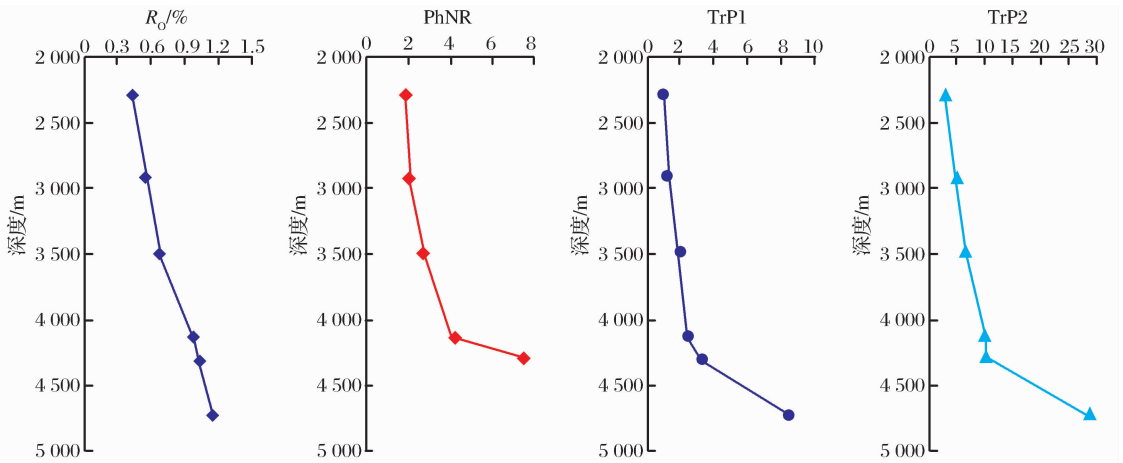


图2 绿参1井源岩不同深度  $R_0$  和 PhNR、TrP1 和 TrP2 参数对比

Figure 2 Cross plots PhNR, TrP1 and TrP2 with increasing thermal maturity in source rocks from well Lvcan 1

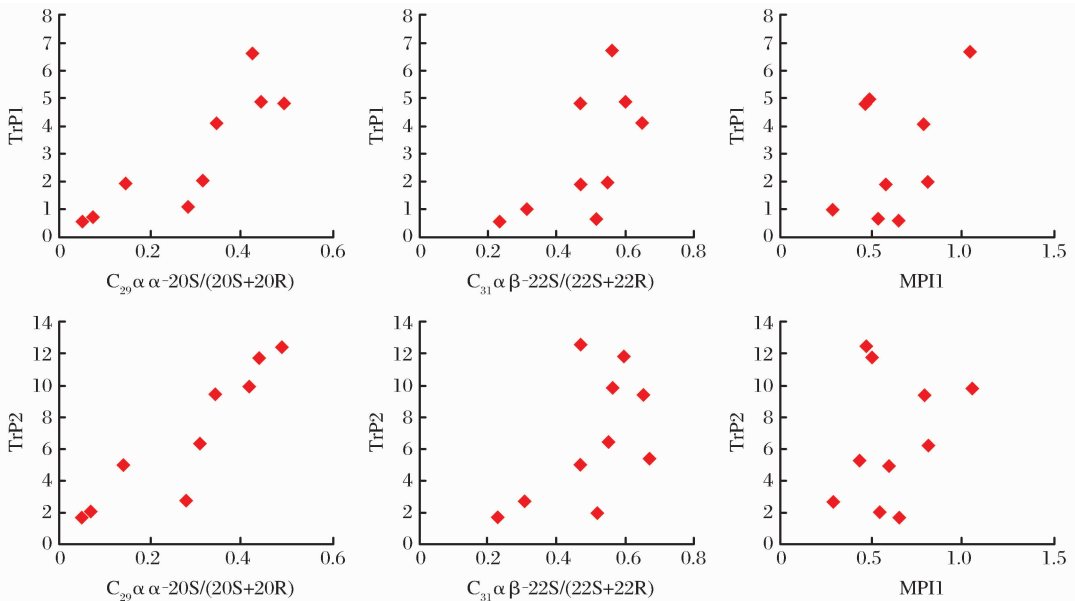


图3 柴西地区源岩常规成熟度参数与 TrP1 和 TrP2 参数对比

Figure 3 Cross plots showing a correlation between the maturity indices in source rocks

增大到 4.88, TrP2 值更是从 2.74 增至 11.72, 显得对成熟度的变化反映很敏感。而且当甾萜烷成熟度生物标志化合物参数达到构型转化平衡时, TrP1 值和 TrP2 值仍然有增大的趋势, 可能是因为苯基取代比甾萜烷成熟度参数有更宽的热演化指示范围。在上述变化关系中, 甲基菲指数 MPI1 与 TrP1 和 TrP2 之间的相关关系没有规律变化, 研究者在柴达木盆地北缘偏腐殖型湖相烃源岩研究过程中也发现用甲基菲指数 (MPI1) 判断成熟度时易出现偏差, 如: 无取代基菲的含量在具有相近成熟度的不同样品中差异悬殊; 即使是在未成熟的样品中无取代基菲的含量也很高; 而在有些烃源岩中, 随着埋深增加, 无取代基菲的含量并没有发生相应的变化<sup>[16]</sup>。

## 2.2 热模拟实验产物分析

对于能否作为热演化参数, 还需要更多的数据予以支持, 因此, 分别选取不同沉积环境 (绿参 1 井 3 487m 半咸水环境<sup>[17]</sup> 和梁 3 井 1 584m 咸水环境<sup>[18]</sup>) 烃源岩进行热模拟实验分析, 有机质类型都为偏还原条件下的偏腐泥型有机质, 热演化程度处于未熟—低熟阶段,  $R_0$  值分别为 0.45% 和 0.68%。通过对不同沉积环境源岩进行热模拟实验, 分析不同温度点残渣样品芳烃馏分中的苯基萘和三联苯化合物, 明确其检出情况及参数和温度的相关性, 阐明能否作为新的反映有机质热演化程度的成熟度参数。实验结果表明, 在不同温度段固体残渣的芳烃馏分中都检测出苯基萘和三联苯化合物, 实验观察到随着温度升高, 1-PhN

含量相对减少, 2-PhN 含量相对增加; 三联苯化合物中 *o*-TrP 含量相对减少, *p*-TrP 和 *m*-TrP 含量相对增加。确定 2 种化合物不同苯基取代位置有如下的热稳定性,  $1\text{-PhN} < 2\text{-PhN}$ ,  $o\text{-TrP} < p\text{-TrP} < m\text{-TrP}$ 。

为了明确苯基萘和三联苯化合物的热成熟度指示意义, 建立了 PhNR 和 TrP 参数与温度的相关性, 并且与常用的成熟度参数对比, 以阐明新参数的差异性和优越性(图 4, 图 5)。总体来看, 随着温度的升高, 在 350℃ 之前,  $C_{29}\alpha\alpha\text{-}20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$  值和  $C_{31}\alpha\beta\text{-}22\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$  值随着温度其值有增加的趋势, 但随着温度继续升高, 这 2 个参数值增加到 0.55 和 0.65 附

近, 达到了平衡值, 并且加热温度在 350℃ 之后, 出现了逆转现象, 原因可能在于干酪根中束缚的生物标志化合物的释放反应与分解反应的联合效应和竞争反应, 从而失去了指示成熟度的作用, 基于芳构化和侧链裂解的成熟度参数仍能提供成熟度信息<sup>[19-20]</sup>。绿参 1 井源岩甲基菲指数 MPI 在中低温阶段, 随着温度升高比值变化很小, 在高温阶段, 偏腐泥型有机质随着温度升高 MPI 值增加; 在梁 3 井 MPI 指数表现出先减小后增大的趋势, 并且变化范围较小(0.61~0.86)。反映即使都为偏腐泥型有机质, 但是随着温度升高甲基菲指数则表现为不同的变化趋势, 说

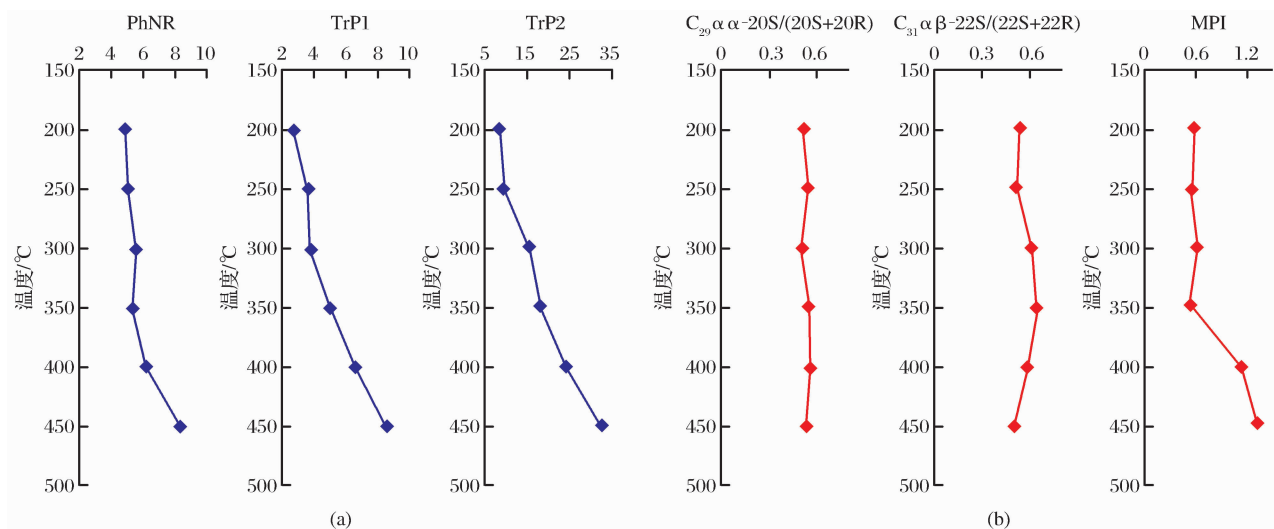


图 4 绿参 1 井源岩不同温度 PhNR、TrP1 和 TrP2 参数 (a) 和常规成熟度参数 (b) 对比  
Figure 4 Cross plots PhNR、TrP1、TrP2 and conventional biomarker maturity parameters in source rocks from Lvcan 1 well with increasing temperature

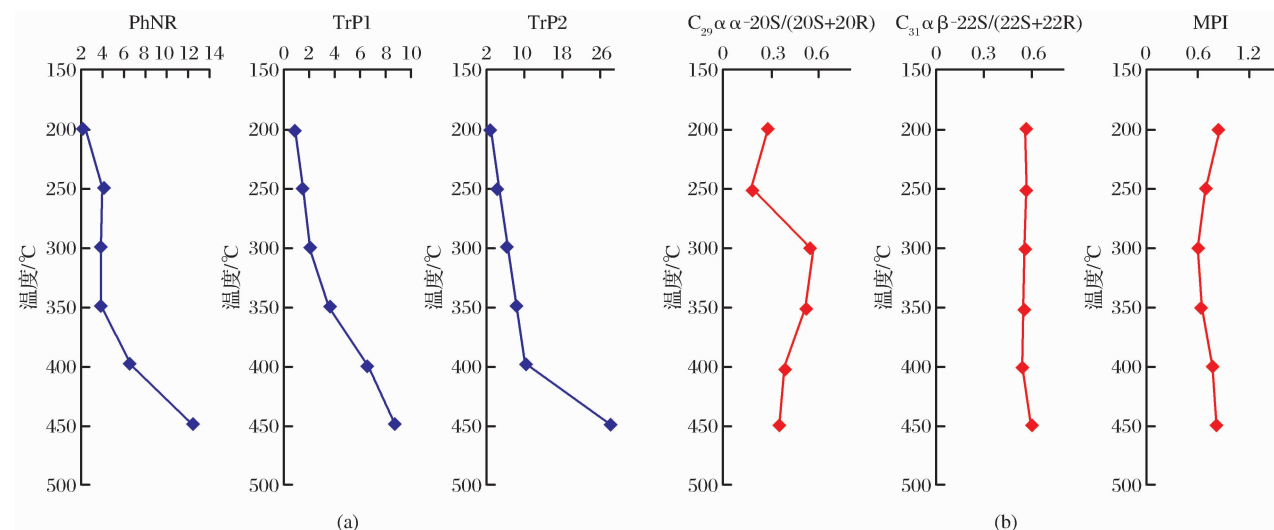


图 5 梁 3 井源岩不同温度 PhNR、TrP1 和 TrP2 参数 (a) 和常规成熟度参数 (b) 对比  
Figure 5 Cross plots PhNR、TrP1、TrP2 and conventional biomarker maturity parameters in source rocks from liang 3 well with increasing temperature

明利用甲基菲判断有机质成熟度不太合适。而苯基萘和三联苯化合物成熟度参数则表现出与温度很好的正相关性,即随着温度上升,PhNR 值、TrP1 值和 TrP2 值都有增大的趋势,尤其是在温度高于 350℃ 后,这种增加的变化更为明显。镜质体反射率( $R_o$ )能够直观和准确地反映烃源岩热演化程度,由图 6

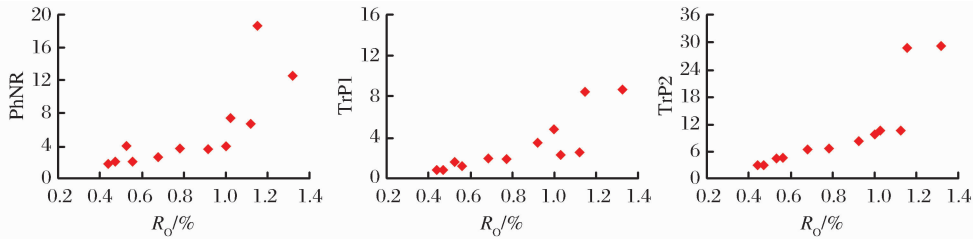


图 6 PhNR、TrP1 和 TrP2 参数与  $R_o$  相关性

Figure 6 Cross plots showing a correlation between PhNR, TrP1, TrP2 and  $R_o$  in source rocks

### 3 结论

(1) 柴达木盆地西部内陆咸湖相烃源岩芳烃馏分中可检测出邻位、间位、对位三联苯和一位、二位苯基取代苯基萘的三苯环系列化合物。在自然演化剖面及热模拟实验的不同温度段,三联苯和苯基萘化合物异构体对热稳定性存在明显差异: $m\text{-TrP} > p\text{-TrP} > o\text{-TrP}$  和  $2\text{-PhN} > 1\text{-PhN}$ 。因而  $\text{TrP1} = p\text{-TrP} / o\text{-TrP}$ 、 $\text{TrP2} = (m\text{-TrP} + p\text{-TrP}) / o\text{-TrP}$  和  $\text{PhNR} = 2\text{-PhN} / 1\text{-PhN}$  参数成为氯仿沥青“A”芳烃馏分中判别烃源岩有机质热演化程度的有意义参数。

(2) 三联苯和苯基萘成熟度参数 TrP1、TrP2 和 PhNR 与有机地球化学常用有效热演化生物标志化合物参数  $C_{29} \alpha\alpha\text{-}20\text{S} / (20\text{S} + 20\text{R})$ 、 $C_{31} \alpha\beta\text{-}22\text{S} / (22\text{S} + 22\text{R})$  和 MPI1 对比,当甾烷成熟度参数达到演化平衡,甲基菲指数出现不规则变化时,三联苯和苯基萘成熟度参数呈现出随着热演化程度增加数值增大的明显正相关性趋势。即使是烃源岩处于成熟—高成熟演化阶段,这些参数仍然具有较好的指示效应,表现出比常规生物标志化合物成熟度参数更宽的热力学指示范围。

#### 参考文献 (References):

[1] Li Linqiang, Lin Renzi. Study on maturity of crude oil distributed in west slope of Dongpu Depression using aromatic compounds[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2005, 23(2): 361-366. [李林强, 林壬子. 利用芳烃化合物研究东濮凹陷西斜坡地区原油成熟度[J]. 沉积学报, 2005, 23(2): 361-366.]

[2] Radke M, Welte D H. The methyl phenanthrene index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons[J].

可以看出,苯基萘和三联苯化合物成熟度参数与  $R_o$  具有较好的正相关性,尤其是在  $R_o$  值大于 1.2% 后,常规成熟度参数指示效果不佳时,PhNR 值、TrP1 值和 TrP2 值却都有明显的增加,仍然有很好的指示作用,进一步证实其在高一过成熟演化阶段具有常规参数无法比拟的优越性。

Advances in Organic Geochemistry, 1983(1981): 504-512.

[3] Chen Zhilin, Li Sujuan, Wang Zhong. A study on maturity indicators of some aromatics in low-midmature thermal evolution zones[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(2): 192-196. [陈致林, 李素娟, 王忠. 低—中熟演化阶段芳烃成熟度指标的研究[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 192-196.]

[4] Xia Yanqing, Wang Chunjiang, Meng Qianxiang, et al. The formation of biphenyl series of compounds and benzonaphthothiophenes[J]. Science in China: Series D, 1999, 29(3): 260-262. [夏燕青, 王春江, 孟祥祥, 等. 联苯系列化合物与苯并萘噻吩系列化合物的形成机制[J]. 中国科学: D 辑, 1999, 29(3): 260-262.]

[5] Wang Tieguan, He Faqi, Li Meijun, et al. Progress of geochemical on alkyl-dibenzothiophene as molecular tracer for oil charging pathways[J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(2): 176-182. [王铁冠, 何发岐, 李美俊, 等. 烷基二苯并噻吩类: 示踪油藏充注途径的分子标志物[J]. 科学通报, 2005, 50(2): 176-182.]

[6] Zhu Yangming. Thermal evolution and maturity parameters of pentacyclic aromatic hydrocarbons in source rocks[J]. Geology Geochemistry, 1998, 26(1): 75-80. [朱扬明. 生油岩五环芳烃的热演化及成熟度参数[J]. 地质地球化学, 1998, 26(1): 75-80.]

[7] Leszek Marynowski, Franciszek Czechowski, Bernd R T. Phenyl-naphthalenes and polyphenyls in Palaeozoic source rocks of the Holy Cross Mountains, Poland[J]. Organic Geochemistry, 2001, 32(1): 69-85.

[8] Mastalerz M, Bustin R, Orchard M, et al. Fluorescence of conodonts: Implications for organic maturation analysis[J]. Organic Geochemistry, 1992, 18(1): 93-101.

[9] Wang Peirong. Biomarkers Mass Chromatogram[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1993. [王培荣. 生物标志物质量色谱图[M]. 北京: 石油工业出版社, 1993.]

[10] Bartle K D, Martin T G, Williams D F. Chemical nature of a supercritical gas extract of coal at 350℃ [J]. Fuel, 1975, 54

- (4); 226-235.
- [11] Sofanos A C, Butler A C. Catalytic liquefaction of south african coals using the carbon monoxide/water system, Part 2: Nature of the oils[J]. Fuel Processing Technology, 1989, 22(3): 189-204.
- [12] Radke M, Willsch H, Leythaeuser D, *et al.* Aromatic components in coal: Relation of distribution pattern to rank[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46(10): 1831-1848.
- [13] Willsch H, Radke M. Distribution of polycyclic aromatic compounds in coals of high rank, Polycyclic[J]. Aromatic Compounds, 1995, 7(4): 231-251.
- [14] Verevkin S P. Thermochemistry of substituted benzenes experimental standard molar enthalpies of formation of *o*-, *m*-, and *p*-terphenyls and 1, 3, 5-triphenylbenzene [J]. Journal Chemical Thermodynamics, 1997, 29(12): 1495-1501.
- [15] Seifert W K, Moldov an J M. Use of biological markers in petroleum exploration [J]. Methods in Geochemistry and Geophysics, 1986, 24: 261-290.
- [16] Chen Yan, Bao Jianping, Liu Zhaoqian, *et al.* Relationship between methylphenanthrene index, methylphenanthrene ratio and organic thermal evolution: Take the northern margin of Qaidam Basin as an example[J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(4): 508-512. [陈琰, 包建平, 刘昭茜, 等. 甲基菲指数及甲基菲比值与有机质热演化关系——以柴达木盆地北缘地区为例 [J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(4): 508-512.]
- [17] Zhang Mingfeng, Tuo Jincai, Zhang Xiaojun, *et al.* Geochemical characteristics of the source rocks from the Wunan-Lvcaotan area in Qaidam Basin[J]. Nature Gas Geoscience, 2012, 23(4): 636-645. [张明峰, 妥进才, 张小军, 等. 柴达木盆地乌南—绿草滩地区烃源岩地球化学特征[J]. 天然气地球科学, 2012, 23(4): 636-645.]
- [18] Jiang Xiaoqing, Lü Zonglun, Sun Bainian, *et al.* Evaluation of hydrocarbon source rocks in Xiaoliangshan Sag, western Qaidam Basin[J]. Nature Gas Geoscience, 2009, 20(3): 405-410. [江小青, 吕宗伦, 孙柏年, 等. 柴达木盆地西部小梁山凹陷烃源岩评价[J]. 天然气地球科学, 2009, 20(3): 405-410.]
- [19] Wang Feiyu, He Ping, Cheng Dingsheng, *et al.* High-over high organic maturity assessment in source rock from Lower Paleozoic[J]. Nature Gas Geoscience, 1994, 5(6): 1-13. [王飞宇, 何萍, 程顶胜, 等. 下古生界高一过成熟烃源岩有机成熟度评价[J]. 天然气地球科学, 1994, 5(6): 1-13.]
- [20] Birgit Nabbefeld, Kliti Grice, Arndt Schimmelmann, *et al.* A comparison of thermal maturity parameters between freely extracted hydrocarbons (Bitumen I) and a second extract (Bitumen II) from within the kerogen matrix of Permian and Triassic sedimentary rocks[J]. Organic Geochemistry, 2010, 41(2): 78-87.

## The Isomeric Composition of the Phenyl-polyaromatic Hydrocarbons and Its Implications for Thermal Evolution of Organic Matter: A Case Study of Source Rocks in Western Qaidam Basin

ZHANG Ming-feng<sup>1</sup>, ZOU Hong-liang<sup>2</sup>, FENG Bei-zhan<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-jun<sup>4</sup>,  
WU Chen-jun<sup>1</sup>, CHEN Ru<sup>1</sup>, TUO Jin-cai<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Geological Research Institute, Research Institute of Exploration and Development, Xingjiang Oilfield Company, PetroChina, Urumqi 830013, China; 3. Geological Survey of Province Gansu, Lanzhou 730000, China; 4. Northwest Branch, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Lanzhou 730020, China)

**Abstract:** Source rocks from a Tertiary inland lake in the Qaidam Basin (west, China) were analysed for aromatics using capillary gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The triaromatic members of the new series, phenyl-naphthalenes (PhNs) and terphenyls (TrPs), are found in different types of source rocks. The isomeric composition of phenyl-naphthalenes and terphenyls was found to depend on thermal maturity. In the samples with lower maturity abundances of 1-PhN and *o*-TrP are higher. Increase in sample maturity is indicated by an increase in the relative abundance of 2-PhN as well as *m*-TrP and *p*-TrP. Three thermal maturity parameters of the organic matter based on the relative abundances of the PhN and TrP isomers are proposed:  $PhNR = 2-PhN/1PhN$ ,  $TrP1 = p-TrP/o-TrP$ , and  $TrP2 = (m-TrP + p-TrP)/o-TrP$ . In general their values are positively correlated with vitrinite reflectance ( $R_0$ ) in a range of 0.47%-1.32%. While correlation of the conventional biomarker maturity parameters ( $C_{29} \alpha\alpha\alpha$  sterane  $-20S/(20S+20R)$ ,  $C_{31} \alpha\beta$  hopane  $22S/(22S+22R)$ , MPI1 ratio) are less apparent with vitrinite reflectance ( $R_0$ ) in a range of 0.92%-1.32%. So the new parameters perhaps are effective reflecting degree of thermal evolution of organic matter in the mature-highly mature stage.

**Key words:** The western of Qaidam Basin; Source rocks; Phenyl-polyaromatic hydrocarbons; Phenyl-naphthalenes; Terphenyls; Maturity indices