

原油热裂解过程中的红外光谱演化特征及其主控因素

刘博通^{1,2,3},程鹏^{1,2},盖海峰^{1,2},周秦^{1,2},李腾飞^{1,2},田辉^{1,2}

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

2. 中国科学院深地科学卓越创新中心,广东广州 510640;3. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要:原油的红外光谱能够反映原油中各种分子基团的信息,对于简单、快速识别原油的成因类型和热演化程度有很大的应用潜力。通过对两个不同有机相来源的原油样品开展热解实验,初步研究了原油热解过程中红外光谱的演化特征及其主控因素。结果表明,随着原油热解程度的增加,不同类型原油的红外光谱具有相似的演化模式,可近似划分为两个阶段。在早期阶段(实验温度 $< 370\text{ }^{\circ}\text{C}$),热解油中甲基/亚甲基吸光度比值($A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$)变化不明显,而芳环分子基团吸光度(A_{aro})及其与烷基分子基团吸光度比值($A_{\text{aro}}/A_{\text{sat}}$)减小,这主要是由于原油中部分热稳定性低的化合物发生脱支链作用,形成了饱和烃组分,降低了芳烃/饱和烃比值。在晚期阶段(实验温度 $> 370\text{ }^{\circ}\text{C}$),热解油中 $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$, A_{aro} 和 $A_{\text{aro}}/A_{\text{sat}}$ 均显著增大,这主要是由于化合物中长分子链结构断裂,形成富含短分子链结构的化合物,造成甲基分子基团的含量增加;同时,热解油中化合物的芳构化程度显著增加,造成芳烃含量和芳烃/饱和烃比值增大。在原油热解过程中,不同类型原油的红外光谱参数存在一定的差异性,尤其是处于原油热解的早期阶段。因此,原油的红外光谱参数图版可以应用于划分原油类型和识别原油的热演化程度。

关键词:热解程度;红外光谱;芳烃含量;饱和烃含量;热解实验;原油

中图分类号:TE122.1 **文献标识码:**A

Infrared spectra evolution of crude oil under pyrolysis and its controlling factors

LIU Botong^{1,2,3}, CHENG Peng^{1,2}, GAI Haifeng^{1,2}, ZHOU Qin^{1,2}, LI Tengfei^{1,2}, TIAN Hui^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

2. Center for Excellence in Deep Earth Science, CAS, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: Infrared spectra of crude oils can indicate information of various molecular groups, which is of great potential to identifying the genetic type and thermal evolution degree of crude oil. In this study, pyrolysis experiments are performed on two immature crude oil samples from different organic facies, to preliminarily investigate the infrared spectra evolution of crude oils under pyrolysis and its controlling factors. The results indicate that the infrared spectra evolutions are similar for the two oil samples and can be approximately divided into two stages with the increase in oil cracking extent. At the early stage with experiment temperatures of lower than $370\text{ }^{\circ}\text{C}$, the $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$ value of cracking oil varies slightly, while the A_{aro} and $A_{\text{aro}}/A_{\text{sat}}$ values progressively decrease. This is due to some compounds with a weak thermal stability undergoing debranching during this stage, which results in an increase in saturated hydrocarbon content and decrease in the ratio of aromatic/saturated hydrocarbons. At the later stage with experiment temperatures of over $370\text{ }^{\circ}\text{C}$, the $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$, A_{aro} and $A_{\text{aro}}/A_{\text{sat}}$ values of oil samples significantly increase mainly due to the compounds with long molecular chain structures significantly cracked into compounds with short molecular chain structures, causing an increase in the A_{CH_3} content. Meanwhile, the aromatization degree of the compounds is significantly enhanced at this stage, which results in an increase in aromatic hydrocarbon content as well as the ratio of aromatic/saturated hydrocarbons. There are still some differences in the infrared spectral parameters between the two oil samples during the

收稿日期:2022-06-01;修订日期:2022-11-18。

第一作者简介:刘博通(1997—),男,硕士研究生,油气地球化学。E-mail:liubotong19@mails.ucas.ac.cn。

通讯作者简介:程鹏(1985—),男,副研究员,油气地球化学。E-mail:chengp@gig.ac.cn。

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC0605502);国家自然科学基金项目(42272162);中国科学院A类战略性先导科技专项(XDA14010104);广东省自然科学基金项目(2021A1515011381)。

oil cracking process, especially at the early stage. Therefore, cross plots of infrared spectral parameters, such as the plot of $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}-A_{\text{aro}}/A_{\text{sat}}$, can be used to classify the types of crude oils and identify their thermal maturity.

Key words: extent of thermal cracking, infrared spectra, content of aromatics, content of saturates, pyrolysis experiment, crude oil

引用格式:刘博通,程鹏,盖海峰,等. 原油热裂解过程中的红外光谱演化特征及其主控因素[J]. 石油与天然气地质,2023,44(1):150-163. DOI: 10.11743/ogg20230112.

LIU Botong, CHENG Peng, GAI Haifeng, et al. Infrared spectra evolution of crude oil under pyrolysis and its controlling factors[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(1): 150-163. DOI: 10.11743/ogg20230112.

原油是一种含有复杂化学组分的混合物,化学组分的类型和含量决定了其类型和品质^[1]。实验室研究中,通常采用有机地球化学的方法对原油样品进行分析,例如通过层析柱对原油进行族组分分离,获取其饱和烃、芳烃、非烃和沥青质的含量;通过气相色谱-质谱仪(GC-MS)分析获取原油中特征的分子标志物信息,并结合碳、氢同位素的分析,研究原油的类型和成熟度等^[2-3]。相对于有机化学分析,原油的红外光谱分析是一种简单、快速、无损的方法。原油中不同的分子基团在特定波数下的吸光度与该基团所在化学组分和分子类型无关,通过不同波数下的红外吸光度能够有效反映原油中不同分子基团的信息。原油不同化学组分中含有的分子基团类型和含量存在显著差别,例如饱和烃中的烷基分子基团,包括甲基(-CH₃)和亚甲基(-CH₂-)等,芳烃组分中芳环上的分子基团,如-C-H、-C=C-和-CH-CH-键等,以及非烃组分中含有杂原子的分子基团,如-C-O键和-N-H键等^[4-8]。原油中不同化学组分的吸光度存在显著的差异性,制约着原油的红外光谱特征,因此基于原油的红外光谱参数能够获取其化学组分信息^[4-5, 9-12]。通过化学计量法对原油红外光谱数据分析,能够获取原油中不同化学组分的含量及其比值^[4-5, 11]。另外,原油的红外光谱参数和原油的物理性质密切相关,应用原油的红外光谱参数能够有效划分原油类型^[7, 10]。Cheng等(2021)利用原油的红外光谱参数,结合原油的荧光寿命值,初步建立了原油红外光谱参数与荧光寿命的相关性图版,在该图版中可以有效地识别不同有机相来源的原油^[9]。

在地质条件下,早期充注到储层的原油随着地层的演化可能发生了部分程度的热解,形成轻质油藏或者原油裂解气藏。例如塔里木盆地台盆区深层海相油气藏、四川盆地海相原油裂解气藏和深层页岩气藏等,这些油气藏都是中国目前油气资源勘探的重点领域^[13-19]。储层中的石油包裹体在后期热演化过程中也会发生裂解,可能形成含气态烃和沥青质包裹体等^[20-26]。原油中不同的化学组分由于热稳定性不同,在原油热解过程中具

有不同的演化规律。含有长链或者支链的大分子基团由于热稳定性低,在热裂解的过程中会优先发生断裂或者脱支链作用,形成具有较高热稳定性的小分子基团^[9, 27-33];随着热裂解程度的增加,这些小分子基团会进一步发生断裂作用,形成分子量更小的分子基团,并逐渐生成热稳定性高的气态烃,同时原油中化合物的芳构化程度增加,逐渐形成大分子的稠环芳烃,最终形成焦沥青^[24, 27, 29-32, 34-38]。因此,原油热解过程中化学组分类型和含量的改变会显著影响原油的红外光谱特征。由于饱和烃组分中不含芳环分子基团,非烃和沥青质组分中烷基分子基团含量少,而芳烃组分中芳环分子和烷基分子基团含量都较高,因此原油的红外光谱的演化可能主要与其芳烃组分密切相关。目前对于原油热裂解过程中红外光谱的演化规律还缺乏系统的研究,对其演化机理也还没有认识清楚。本研究通过对低成熟度原油开展封闭体系下的热解实验,获取了不同热演化阶段的热解油,通过对热解油及其芳烃组分开展红外光谱和有机化学分析,研究了原油热解过程中红外光谱的演化特征和主控因素。本研究对于揭示原油裂解过程中其化学组分的演化机制和拓展原油红外光谱参数的地质应用具有一定的理论与实际意义。

1 样品和方法

1.1 实验准备

本次用于热模拟实验的两个原油样品采自南海珠江口盆地西部文昌B凹陷WC19-1N-1井(样品编号:WC191N)和QH18-1-2井(样品编号:QH18)下中新统珠江组储层。样品WC191N的密度为0.8670 g/cm³,运动黏度为0.10 mm²/s,为中质油;样品QH18的密度为0.9138 g/cm³,运动黏度为0.06 mm²/s,为重质油(表1)。两个原油样品来源于不同有机相类型的烃源岩,样品WC191N来源于始新统文昌组半深湖相烃源岩,不含有树脂化合物(T),奥利烷含量低,表明其烃

表1 热解实验原油样品地质、地球化学信息

Table 1 Geological and geochemical parameters of the crude oil samples applied for pyrolysis experiments

样品 编号	样品信息			物理性质 ^②		原油		特征生物标志物参数		C ₂₉ 甾烷 S/(S+R)		
	井号	深度/m	地层	密度/ (g·cm ⁻³)	运动黏度 (50 °C)/ (mm ² ·s ⁻¹)	类型	炅源岩 有机相	T/C ₃₀ H	O/C ₃₀ H		C ₃₀ -4MST/ C ₂₉ ST	γ/C ₃₀ H
WC191N	WC19-1N-1	2 019 ~ 2 045	中新统珠江组	0.867 0	0.10	中质油	半深湖相 ^①	0.00	0.10	0.67	0.05	0.36
QH18	QH18-1-2	1 214 ~ 1 219	中新统珠江组	0.913 8	0.06	重质油	浅湖相 ^②	0.12	0.30	0.70	0.06	0.42

注:①引自 Cheng 等, 2013^[39];②引自 Huang 等, 2003^[40]。

T/C₃₀H 和 O/C₃₀H 分别为树脂化合物“T”和奥利烷与 C₃₀ 藿烷比值,用于指示陆源有机质的贡献;C₃₀-4MST/C₂₉ST 为 C₃₀-4 甲基甾烷和 C₂₉ 规则甾烷比值,用于指示水生有机质的贡献;γ/C₃₀H 为伽马蜡烷与 C₃₀ 藿烷比值,用于指示沉积环境;C₂₉ 甾烷 S/(S+R) 为 C₂₉ 甾烷的异构化参数,用于指示原油的成熟度^[2]。

源岩中陆源有机质的贡献少,而样品 QH18 来源于下渐新统恩平组浅湖相炅源岩,其树脂化合物和奥利烷含量高(表 1),表明其炅源岩中陆源有机质的贡献多^[39]。样品 WC191N 和 QH18 中都含有一定数量的 4-甲基 C₃₀ 甾烷,表明这两个油样的炅源岩都含有水生有机质的贡献。另外,样品 WC191N 和 QH18 中伽马蜡烷的含量均比较低,表明其炅源岩都处于较还原的沉积环境中(表 1)。两个原油样品的埋藏浅,原油的 C₂₉ 甾烷 S/(S+R) 比值表明其成熟度较低(表 1),在地质演化过程中没有经历显著的热裂解作用^[39-40],适用于做模拟实验。原油样品采集后一直封存于密封的细胞瓶中,实验分析之前一直在冰箱中低温保存。

1.2 原油热解实验

采用黄金管封闭体系对原油样品开展高温高压热解实验,该方法已经在多篇文献中有报告^[9, 29-30, 41-42],现将主要内容简述如下:首先称量一定质量的原油(m_1 , mg)放入一端焊封好的金管中,通过注入高纯氩气排出金管中的空气,并在氩气充注的条件下焊封金管;将装有原油样品的金管分别置于不同的高压釜中,施加外压 50 MPa,其波动误差为±1 MPa;随后,将高压釜放置于程序升温的马弗炉中进行加热;马弗炉在 5 h 内升温至 250 °C,然后以 20 °C/h 升温至设定的温度点,恒温 24 h。

本文用等效镜质体反射率(E_qVR_0)表征热解油的成熟度,首先根据模拟实验的温度和时间通过 GOR 软件计算出 Easy R_0 值^[43],然后通过 Tang 等(1996)建立的修正公式,进一步将 Easy R_0 转化为 E_qVR_0 ^[44]。实验设定的温度及其对应的 E_qVR_0 见图 1。在达到某个设定温度点后,将高压釜从马弗炉中取出并置于水中淬灭,待高压釜冷却至室温后将其中的金管取出。检查模拟后的金管是否存在泄漏,将未发生泄漏的金管首先置于液氮中冷冻 5 min,以免打开金管过程中有轻质组分的挥

发;金管打开后迅速将其放置于含有二氯甲烷的细胞瓶中,浸泡 24 h 收集热解油,待二氯甲烷完全挥发后,称取热解油的重量(m_2 , mg)。根据两次称量的质量计算原油的裂解率 [R_c , %], $R_c = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$]。

1.3 原油族组分分离

通过填充色谱柱方法对热解油进行族组分分离,首先将油样放置于正己烷溶液中浸泡 24 h 后过滤,初步沉淀沥青质;然后依次使用正己烷、二氯甲烷+正己烷(体积比 90:10)、乙醇和二氯甲烷分别淋洗饱和烃、芳烃、非烃和沥青质组分^[9, 45]。溶有饱和烃、芳烃组分的溶液放置于通风橱中自然挥干富集,而溶有非烃和沥青质组分的溶液经旋转蒸发仪挥发后富集^[46-47]。

1.4 芳烃组分 GC-MS 分析

热解油中的芳烃组分通过 Thermo Finigan-Trace-DSQ II 色谱-质谱仪(GC-MS),开展特征分子标志物的分析,采用的色谱柱为 DB-1MS (J&W) 硅质色谱柱(长度 60 m,内径 0.32 mm,液膜厚度 0.25 μm)。设定 GC-MS 炉体的升温程序为:首先在 100 °C 起始温度下

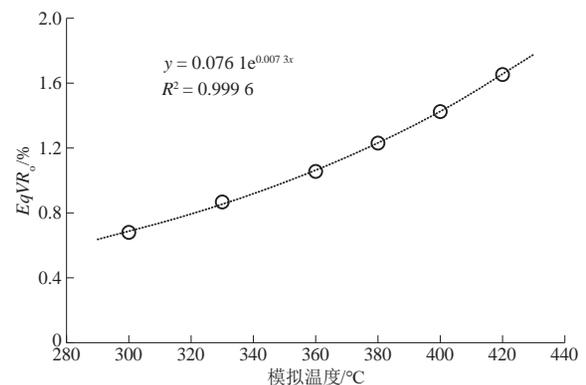


图1 热模拟实验设定的温度与相应的 E_qVR_0 值

Fig. 1 The given experiment temperature vs. corresponding E_qVR_0 value set in the parolysis experiments

恒温 4 min, 然后以 4 °C/min 的速度升温到 200 °C, 再以 2 °C/min 的速度升温到 310 °C, 恒温 10min; 在氦气 1.5 mL/min 恒流模式下以不分流模式进样。样品采用全扫 ($m/z = 50 \sim 650$) 和特征离子单扫模式 ($m/z = 191$; $m/z = 217$; $m/z = 231$; $m/z = 369$) 分析, 质谱仪的电离能为 70 eV, 离子源温度为 250 °C, 根据保留时间和特征离子鉴别目标化合物^[39]。

1.5 油样及其芳烃组分红外光谱分析

本研究采用涂片法对热解油及其芳烃组分开展红外光谱分析, 将待测样品均匀涂抹至高纯度溴化钾晶片上, 然后盖上另一片溴化钾晶片, 以防止样品的挥发。红外光谱分析采用的仪器是配备有 Nicolet Contiuµm 显微镜的傅里叶变换红外光谱仪 Thermo Nicolet 6700 FT-IR, 测定条件为: 透光模式, 设置扫描次数为 256 次, 收集波长范围为 4 000 ~ 400 cm^{-1} 的红外光谱图。在该条件下首先测定环境中空气的背景值, 然后在相同的实验条件下测定样品的红外光谱。通过“Omnice 8”软件系统对测定的数据进行分析, 为了避免由于样品厚度不均匀而引起的实验误差, 不同波长下的吸光度以样品最大吸光度为 100 % 进行均一化处理^[9]。每个样品在相同条件下测定 5 次, 取 5 次结果的平均值作为最终的数据。

2 结果

2.1 原油裂解过程

原油热解实验结果表明, 样品 WC191N 和 QH18 样品随着模拟温度的增加, 其裂解率持续变大, 以实验温度 370 °C 为界 (对应的 E_{qVR_0} 约为 1.14 %), 整体上可以划分为早期和晚期两个裂解阶段。在早期裂解阶段, 原油的裂解率随模拟温度的升高缓慢增加, 样品 WC191N 和 QH18 的裂解率分别约为 37.23 % 和 36.21 %, 在相同模拟温度条件下, 前者的裂解率略大于后者; 在晚期裂解阶段, 原油的裂解率随模拟温度的升高迅速地增加, 样品 WC191N 和 QH18 的裂解率增加至 85.74 % 和 80.96 %, 在相同模拟温度条件下, 前者的裂解率略小于后者 (表 2)。本研究中原油裂解规律与前期的研究结果相似^[9]。

2.2 原油族组分演化特征

原油中不同的化学组分, 即饱和烃、芳烃、非烃和沥青质, 具有不同的热稳定性, 随着原油裂解程度的增加, 原油中不同组分的含量呈现不同的演化规律 (表 2; 图 2)。在原油裂解的早期阶段 (实验温度 <

表 2 不同模拟温度下原油裂解率、族组分含量和红外光谱数据

Table 2 The extents of thermal cracking, group compositions and infrared spectral data of the pyrolytic oils at different temperatures

样品 编号	实验 温度/°C	E_{qVR_0} %	裂解率 R_c /%	族组分含量					TNR-1	红外光谱数据								
				饱和 烃/%	芳烃/ %	非烃/ %	沥青 质/%	芳烃/ 饱和烃		芳环结构				烷基结构				
										A_{C-H}	$A_{C=C}$	A_{C-C}	A_{aro}	A_{CH_2}	A_{CH_3}	A_{CH_2}/A_{CH_3}	A_{sat}	A_{aro}/A_{sat}
WC191N1	300	0.74	20.93	50.19	13.82	11.45	24.54	0.28	0.74	0.08	0.03	0.03	0.15	1.54	0.77	0.50	2.31	0.06
	330	0.87	23.19	51.97	13.60	9.39	25.04	0.26	0.95	0.08	0.02	0.02	0.13	1.52	0.73	0.48	2.24	0.06
	360	1.06	31.62	53.53	13.48	7.68	25.31	0.25	0.97	0.01	0.02	0.01	0.04	1.40	0.58	0.41	1.98	0.02
	380	1.23	42.84	55.91	13.52	3.98	26.59	0.24	1.22	0.05	0.03	0.02	0.10	1.34	0.64	0.48	1.98	0.05
	400	1.42	60.11	40.21	15.26	3.23	41.30	0.38	1.47	0.15	0.07	0.07	0.28	1.44	0.97	0.67	2.41	0.12
	420	1.65	85.74	10.07	28.17	2.78	58.98	2.80	2.29	1.00	0.23	0.19	1.43	1.37	1.94	1.41	3.31	0.43
QH1811	300	0.74	22.99	50.83	20.07	13.95	15.16	0.39	0.64	0.14	0.05	0.04	0.24	1.32	1.01	0.77	2.33	0.10
	330	0.87	28.34	52.51	17.50	13.20	16.78	0.33	0.70	0.11	0.04	0.03	0.17	1.46	1.13	0.77	2.59	0.07
	360	1.06	34.47	54.63	17.22	10.60	17.55	0.32	0.76	0.07	0.01	0.02	0.10	1.57	1.19	0.76	2.76	0.04
	380	1.23	37.95	55.24	15.65	7.50	21.61	0.28	0.80	0.07	0.02	0.02	0.11	1.56	1.20	0.77	2.76	0.04
	400	1.42	49.12	51.17	19.63	2.57	26.64	0.38	1.48	0.20	0.06	0.06	0.32	1.41	1.26	0.90	2.67	0.12
	420	1.65	80.96	18.88	25.65	2.02	53.45	1.36	1.84	0.53	0.24	0.22	0.98	1.39	1.82	1.31	3.21	0.31

注: TNR-1 为三甲基萘 (TMN) 比值, $TNR-1 = 2, 3, 6-TMN / (1, 4, 6-TMN + 1, 3, 5-TMN)$; A_{C-H} , $A_{C=C}$ 和 A_{C-C} 分别为 748+813+879, 1 600 和 3 047 cm^{-1} 处的相对吸光度, A_{aro} 为 A_{C-H} , $A_{C=C}$ 和 A_{C-C} 的加和; A_{CH_2} 和 A_{CH_3} 分别为 2 851+2 920 cm^{-1} 和 1 375+1 455+2 875+2 950 cm^{-1} 处的相对吸光度, A_{sat} 为 A_{CH_2} 和 A_{CH_3} 的加和。

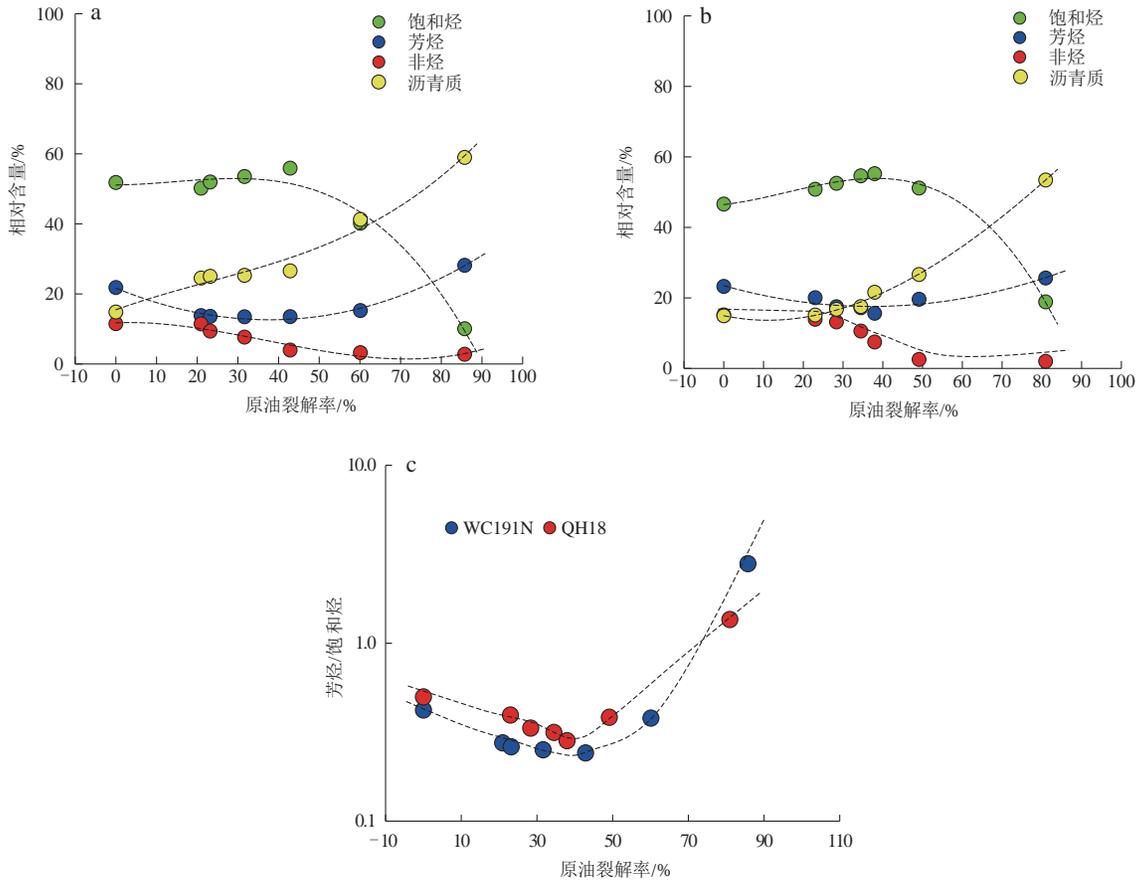


图2 原油裂解过程中族组分的相对含量以及芳烃/饱和烃比值的演化

Fig. 2 Change of the relative contents of group composition and the aromatic/saturated hydrocarbon ratios with the extent of thermal cracking

a. 样品 WC191N 裂解过程中各族组分相对含量; b. 样品 QH18 裂解过程中各族组分相对含量; c. 原油裂解过程中芳烃/饱和烃比值演化情况

370 °C), 热解油中饱和烃的含量显著大于其他极性组分, 随着热解程度的增加, 样品 WC191N 和 QH18 热解油中饱和烃的含量分别从 51.82% 和 46.42% 增加至 55.91% 和 55.24% (表 2; 图 2a, 图 2b), 这主要是由于热解油中的极性组分通过脱支链作用产生了部分的饱和烃^[27]。在该演化阶段, 热解油中芳烃的含量随裂解程度的增加轻微地减小, 样品 WC191N 和 QH18 热解油中芳烃的含量分别从 21.83% 和 23.27% 减少至 13.52% 和 15.65% (表 2; 图 2a, 图 2b), 这主要是由于部分含有支链的芳烃通过脱支链作用形成热稳定性高的甲基芳烃^[28, 33, 36]。饱和烃含量的增加以及芳烃含量的减少, 使得热解油中芳烃/饱和烃的比值 ($R_{\text{aro/sat}}$) 显著地减小, 样品 WC191N 和 QH18 热解油的 $R_{\text{aro/sat}}$ 分别从 0.42 和 0.50 减小至 0.24 和 0.28 (表 2; 图 2c)。在该演化阶段, 热解油中的非烃组分由于含有杂原子基团, 热稳定性低^[13], 随着裂解程度的增加非烃的含量显著地减小, 样品 WC191N 和 QH18 热解油中非烃的含量分别从 11.51% 和 15.18% 减少至 3.98% 和

7.50% (表 2; 图 2a, 图 2b), 可能主要是由于非烃分子基团脱支链或者杂原子基团引起的。在该演化阶段, 热解油中沥青质的含量逐渐增加, 样品 WC191N 和 QH18 热解油中沥青质的相对含量分别从 14.84% 和 14.93% 增加至 26.59% 和 21.61% (表 2; 图 2a, 图 2b), 这主要是由于部分芳烃和非烃组分发生一定程度芳构化作用, 产生热稳定性较高的大分子结构沥青质^[27, 31]。

在原油裂解的晚期阶段 (实验温度 > 370 °C), 热解油中的饱和烃含量随裂解程度的增加显著减小, 样品 WC191N 和 QH18 热解油中饱和烃含量分别从 55.91% 和 55.24% 减少至 10.07% 和 18.88% (表 2; 图 2a, 图 2b), 这主要是由于该演化阶段饱和烃开始大量裂解成气态烃, 同时很少有极性组分通过脱支链作用生成饱和烃^[27]。在该演化阶段, 热解油中芳烃的含量随裂解程度的增加逐渐增加, 样品 WC191N 和 QH18 热解油中芳烃的含量分别从 13.52% 和 15.65% 增加至 28.17% 和 25.65% (表 2; 图 2a, 图 2b), 这主要是由

于甲基芳烃逐渐通过缩聚反应形成具有高热稳定性的大分子稠环芳烃^[23]。热解油中饱和和烃含量的减小和芳烃含量的增加,造成了 $R_{\text{aro/sat}}$ 随裂解程度的增加显著增大,样品 WC191N 和 QH18 热解油中的 $R_{\text{aro/sat}}$ 分别从 0.24 和 0.28 增加至 2.80 和 1.36(表 2;图 2c)。在该演化阶段,热解油中非烃的含量少,随着裂解程度的增加,样品 WC191N 和 QH18 热解油中非烃的含量分别从 3.98% 和 7.50% 进一步减少至 2.78% 和 2.02%(表 2;图 2a,图 2b)。在该演化阶段,热解油中沥青质的含量高,并且随着裂解率的增加显著地增加,样品 WC191N 和 QH18 热解油中沥青质的相对含量分别从 26.59% 和 21.61% 显著增加至 58.98% 和 53.45%(表 2;图 2a,图 2b),主要是由于热解油中的芳烃和非烃组分中的稠环芳烃进一步通过缩聚反应,生成高度芳构化的大分子化合物,随着演化程度的增加,这些化合物最终将形成不可溶的固态焦性沥青^[29-30]。本研究获取的原油及其化学组分的演化规律与前期报道的研究规律具有一致性^[31,36]。

2.3 不同热裂解阶段原油红外光谱特征

原油的红外光谱特征可以反映原油中化合物分子基团的信息^[4-8,12],红外光谱图中 748+813+879, 1600 和 3046 cm^{-1} 处相对吸光度($A_{\text{C-H}}, A_{\text{C=C}}, A_{\text{C-C}}$)分别代表着样品中芳环结构分子基团的含量,其加和(A_{aro})能够反映热解油及其芳烃组分的芳构化程度,样品的 A_{aro} 越大,表明样品中含有的芳环结构分子基团的含量越多,样品的芳构化程度越高。而 1375, 1455, 2875 和 2950 cm^{-1} 处相对吸光度代表了样品中甲基分子基团($-\text{CH}_3$)的含量,这 4 个吸光度的加和(A_{CH_3})可近似表征样品中甲基的含量;2851 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 处的吸光度代表了样品中亚甲基($-\text{CH}_2$)的含量,两者的加和(A_{CH_2})可近似代表样品中亚甲基的含量。热解油及其芳烃组分中甲基和亚甲基含量的加和(A_{sat})可近似代表样品中饱和烷基分子基团的含量;而两者的比值($A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$)能够反映样品中烷烃分子链的长短,样品的 $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$ 比值越大,则表明其含有的长烷基链结构越少,即样品中更加富集短烷基链的分子基团。通过 $A_{\text{aro}}/A_{\text{sat}}$ 比值能够近似地反映样品整体的芳构化程度。在原油不同的热裂解阶段,随着热解程度的增加,热解油的红外光谱具有不同的演化模式(表 2)。

在原油热解的早期阶段(实验温度 $<370\text{ }^\circ\text{C}$),随原油裂解程度的增加,热解油的芳构化参数逐渐减小,样品 WC191N 热解油的 $A_{\text{C-H}}, A_{\text{C=C}}, A_{\text{C-C}}$ 值分别从 0.08,

0.03 和 0.03 减小至 0.01, 0.02 和 0.01; 样品 QH18 热解油的 $A_{\text{C-H}}, A_{\text{C=C}}, A_{\text{C-C}}$ 值分别从 0.14, 0.05 和 0.04 减小至 0.07, 0.01 和 0.02(表 2;图 3a—c)。在原油裂解的晚期阶段(实验温度 $>370\text{ }^\circ\text{C}$),热解油的芳构化参数随原油裂解程度的增加而显著增大,样品 WC191N 热解油的 $A_{\text{C-H}}, A_{\text{C=C}}, A_{\text{C-C}}$ 值分别从 0.01, 0.02 和 0.01 增大至 1.00, 0.23 和 0.19; 样品 QH18 热解油的 $A_{\text{C-H}}, A_{\text{C=C}}, A_{\text{C-C}}$ 值分别从 0.07, 0.01 和 0.02 增大至 0.53, 0.24 和 0.22(表 2;图 3a—c)。在原油热裂解过程中,样品 QH18 热解油的红外光谱参数整体大于样品 WC191N 热解油的红外光谱参数,表明前者的芳构化程度大于后者,这可能是由于这两个油样具有不同的成因类型(表 1),其原始化学组分存在一定的差别。

在原油裂解过程中,不同有机相来源的原油,其烷基分子基团的演化模式存在一定的差别。在原油裂解的早期阶段,样品 WC191N 热解油的 A_{CH_3} 轻微地减小,样品 QH18 热解油的 A_{CH_3} 轻微地增大;而在原油裂解的晚期阶段,两组热解油的 A_{CH_3} 值均未出现明显变化(表 2;图 4a)。与热解油中 A_{CH_3} 变化特征不同,随着原油裂解程度的增加,样品 WC191N 热解油的 A_{CH_3} 在原油裂解的早期阶段由 0.77 轻微减小至 0.58,在原油裂解的晚期阶段由 0.58 迅速增大至 1.94,而样品 QH18 热解油的 A_{CH_3} 由 1.01 持续增大至 1.82,样品 WC191N 热解油的 A_{CH_3} 整体小于样品 QH18 热解油(表 2;图 4b)。原油中的不同化学组分在脱支链过程中,大分子结构的断链会保留在热解油中,造成甲基分子基团含量增加,而小分子断链可能由于形成气态烃而散失,造成甲基分子基团含量减小。同时,不同化学组分芳构化过程中也会产生部分气态烃,造成甲基分子基团含量减小。样品 WC191N 和 QH18 在原油裂解的早期阶段甲基和亚甲基的演化规律不同,主要与它们原始化学组分存在显著的差别有关。样品 WC191N 的 A_{CH_3} 值在该演化阶段轻微地减小,可能与其化学组分脱支链作用和芳构化过程中生成气态烃的产率较高有关。在原油裂解的早期阶段,样品 QH18 和 WC191N 热解油的 $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$ 值没有显著的变化,分别介于 0.76 ~ 0.77 和 0.41 ~ 0.50,但样品 WC191N 热解油的 $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$ 值显著小于样品 QH18 热解油;在原油裂解的晚期阶段,样品 QH18 和 WC191N 热解油的 $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$ 值分别从 0.41 和 0.76 显著增大至 1.41 和 1.31(表 2;图 4c)。

2.4 芳烃组分红外光谱特征

随着原油裂解程度的增加,热解油中芳烃组分的红

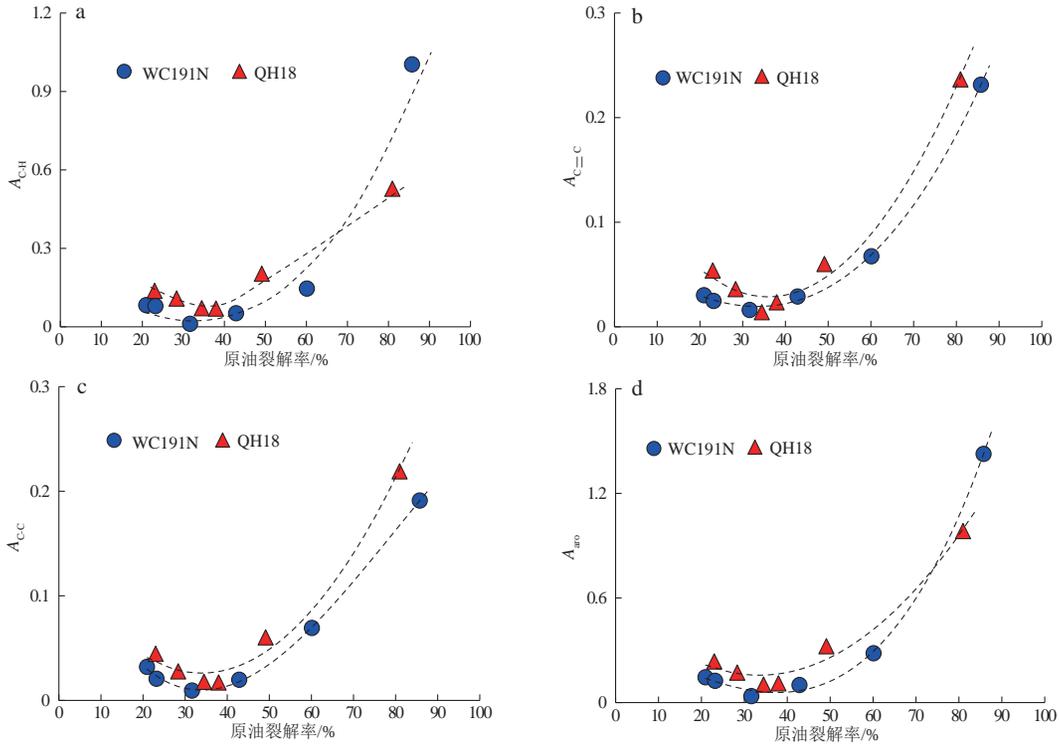


图3 不同热解阶段热解油中芳环分子结构基团的相对吸光度

Fig. 3 Relative absorbance of aromatic molecular groups in pyrolytic oils at different extents of thermal cracking

a. A_{C-H} ; b. $A_{C=C}$; c. A_{C-C} ; d. A_{aro}

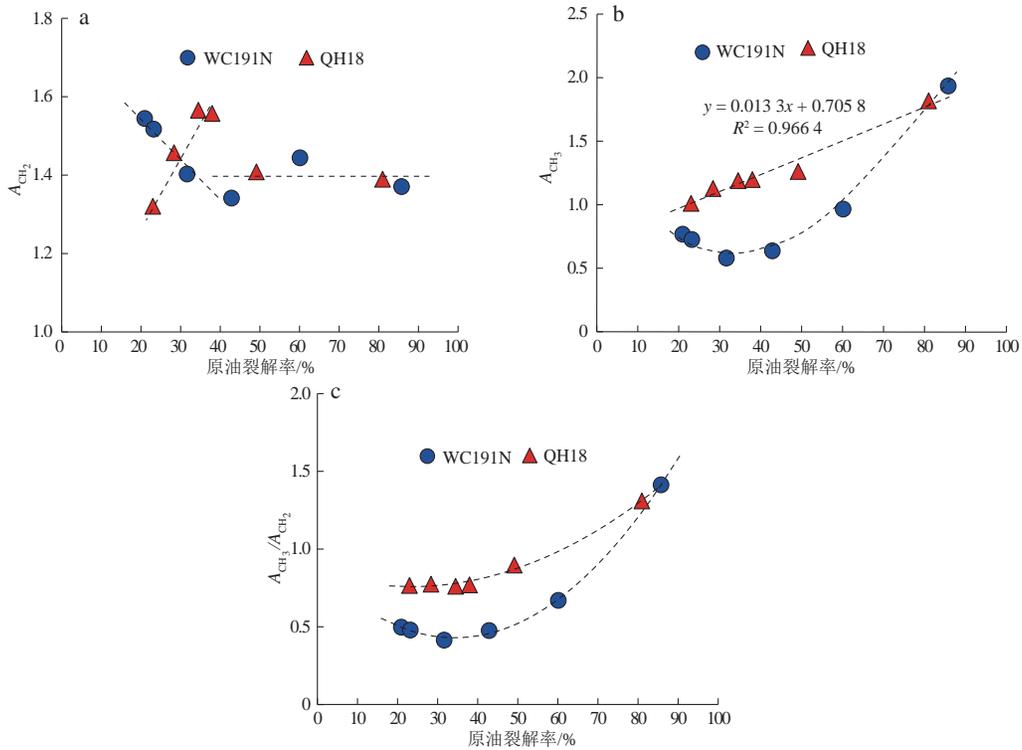


图4 不同热裂解阶段热解油中亚甲基(A_{CH_2})和甲基(A_{CH_3})相对吸光度以及两者的比值(A_{CH_3}/A_{CH_2})

Fig. 4 Relative absorbance of methylene (A_{CH_2}) and methyl (A_{CH_3}) and the A_{CH_3}/A_{CH_2} ratio for the pyrolytic oils at different extents of thermal cracking

a. A_{CH_2} ; b. A_{CH_3} ; c. A_{CH_3}/A_{CH_2}

外光谱也发生了显著的改变,在原油热解的不同阶段呈现不同的演化模式(表3;图5)。在原油裂解的早期阶段,随着原油裂解程度的增加,热解油中芳烃组分的芳构化参数轻微地减小,样品 WC191N 热解油芳烃组分的 A_{C-H} , $A_{C=C}$, A_{C-C} 值分别从 0.15, 0.04 和 0.05 减小至 0.10, 0.03 和 0.04; 样品 QH18 热解油芳烃组分的 A_{C-H} , $A_{C=C}$, A_{C-C} 值分别从 0.23, 0.06 和 0.07 减小至 0.12, 0.04 和 0.05 (表3;图5a—c)。在原油裂解的晚期阶段,热解油芳烃组分的芳构化参数随原油裂解程度的增加而显著地增加,样品 WC191N 热解油芳烃组分的 A_{C-H} , $A_{C=C}$, A_{C-C} 值分别从 0.10, 0.03 和 0.04 增大至 1.20, 0.27 和 0.35; 样品 QH18 热解油芳烃组分的 A_{C-H} , $A_{C=C}$, A_{C-C} 值分别从 0.12, 0.04 和 0.05 增大至 1.04, 0.21 和 0.28 (表3;图5a—c)。在不同的演化阶段,两组热解油芳烃组分的芳构化参数具有相似的演化模式。

热解油中芳烃组分芳构化参数显著大于其对应的热解油样品,但两者具有相似的演化规律(图3,图5),此外,热解油中芳烃组分的芳构化参数与其对应的热解油的芳构化参数呈显著的正相关性,这表明原油热裂解过程中的芳构化程度可能主要受控于其芳烃组分的芳构化程度。

在原油热裂解过程中,两组热解油的芳烃组分的 A_{CH_2} 和 A_{CH_3} 具有相似的演化规律(表3;图6)。随着原油裂解程度的增加,样品 WC191N 和 QH18 热解油中芳烃组分的 A_{CH_2} 值分别由 1.52 和 1.46 轻微减小至 1.43 和 1.42 (表3;图6a)。在原油裂解的早期阶段,随

着原油裂解程度的增加,样品 WC191N 和 QH18 热解油中芳烃组分的 A_{CH_3} 值分别由 0.99 和 1.25 轻微减小至 0.96 和 1.11, 在原油裂解的晚期阶段,样品 WC191N 和 QH18 热解油中芳烃组分的 A_{CH_3} 值分别显著增大至 2.28 和 2.17 (表3;图6b)。在原油裂解过程中,热解油芳烃组分的 A_{CH_2} 值随原油裂解程度的变化程度明显小于其 A_{CH_3} 值。在原油裂解的早期阶段,样品 WC191N 和 QH18 热解油中芳烃组分的 A_{CH_3}/A_{CH_2} 值变化不明显,分别处于 0.64 ~ 0.67 和 1.43 ~ 1.46, 而在原油裂解的晚期阶段,热解油中芳烃组分的 A_{CH_3}/A_{CH_2} 值随原油裂解程度的增加显著增大,样品 WC191N 和 QH18 热解油中芳烃组分的 A_{CH_3}/A_{CH_2} 值分别由 0.77 和 0.99 增大至 1.59 和 2.17 (表3;图6c)。芳烃组分中烷基分子基团的演化特征表明,在原油热裂解的早期阶段,芳烃组分中可能主要发生了脱支链作用,而在原油裂解的晚期阶段则可能主要发生长支链转化为短支链的作用。

2.5 热解油中三甲基萘比值的演化特征

原油中普遍含有甲基萘系列化合物,其存在 α -甲基萘和 β -甲基萘两类构型,其中 α -甲基萘的热稳定性比 β -甲基萘热稳定性低^[2, 48-49],因此,在原油热解过程中, β -甲基萘相对于 α -甲基萘更加富集。由于甲基萘化合物成熟度参数能够适用至湿气阶段,被广泛应用于表征原油的热演化程度^[2, 48-51]。本研究采用三甲基萘比

表3 不同实验温度下热解油中芳烃组分的红外光谱数据

Table 3 Infrared spectral data of the aromatic compositions in pyrolytic oils at different temperatures

样品编号	裂解率 $R_c/\%$	红外光谱数据								
		芳环结构				烷基结构				
		A_{C-H}	$A_{C=C}$	A_{C-C}	A_{aro}	A_{CH_2}	A_{CH_3}	A_{CH_3}/A_{CH_2}	A_{sat}	A_{aro}/A_{sat}
WC191N	20.93	0.15	0.04	0.05	0.24	1.52	0.99	0.65	2.51	0.10
	23.19	0.14	0.04	0.05	0.23	1.50	1.01	0.67	2.52	0.09
	31.62	0.10	0.03	0.04	0.17	1.49	0.96	0.64	2.45	0.07
	42.84	0.30	0.07	0.08	0.44	1.49	1.14	0.77	2.63	0.17
	60.11	0.75	0.18	0.23	1.17	1.46	1.83	1.25	3.29	0.35
	85.74	1.20	0.27	0.35	1.82	1.43	2.28	1.59	3.72	0.49
QH18	22.99	0.23	0.06	0.07	0.36	1.46	1.25	0.85	2.71	0.13
	28.34	0.22	0.05	0.06	0.34	1.43	1.11	0.78	2.54	0.13
	34.47	0.12	0.04	0.05	0.21	1.46	1.33	0.91	2.79	0.07
	37.95	0.33	0.08	0.10	0.50	1.46	1.45	0.99	2.90	0.17
	49.12	0.56	0.13	0.18	0.87	1.44	1.75	1.21	3.19	0.27
	80.96	1.04	0.21	0.28	1.54	1.42	2.17	1.53	3.59	0.43

注: A_{C-H} , $A_{C=C}$ 和 A_{C-C} 分别为在 748+813+879, 1 600 和 3 047 cm^{-1} 处的相对吸光度, A_{aro} 为 A_{C-H} , $A_{C=C}$ 和 A_{C-C} 的加和; A_{CH_2} 和 A_{CH_3} 分别为在 2 851+2 920 cm^{-1} 和 1 375+1 455+2 875+2 950 cm^{-1} 处的相对吸光度, A_{sat} 为 A_{CH_2} 和 A_{CH_3} 的加和。

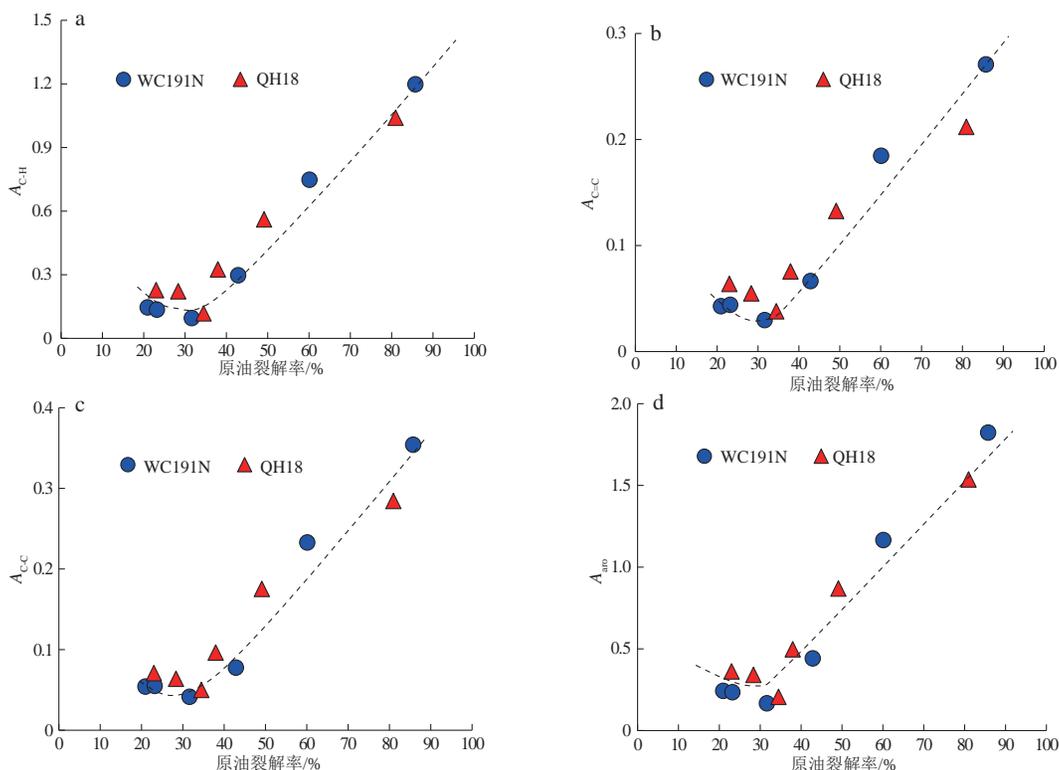


图5 不同热裂解阶段热解油芳烃组分中芳环分子基团的相对吸光度

Fig. 5 Relative absorbance of aromatic molecular groups in the aromatics of pyrolytic oils at different extents of thermal cracking

a. A_{C-H} ; b. $A_{C=C}$; c. A_{C-C} ; d. A_{aro}

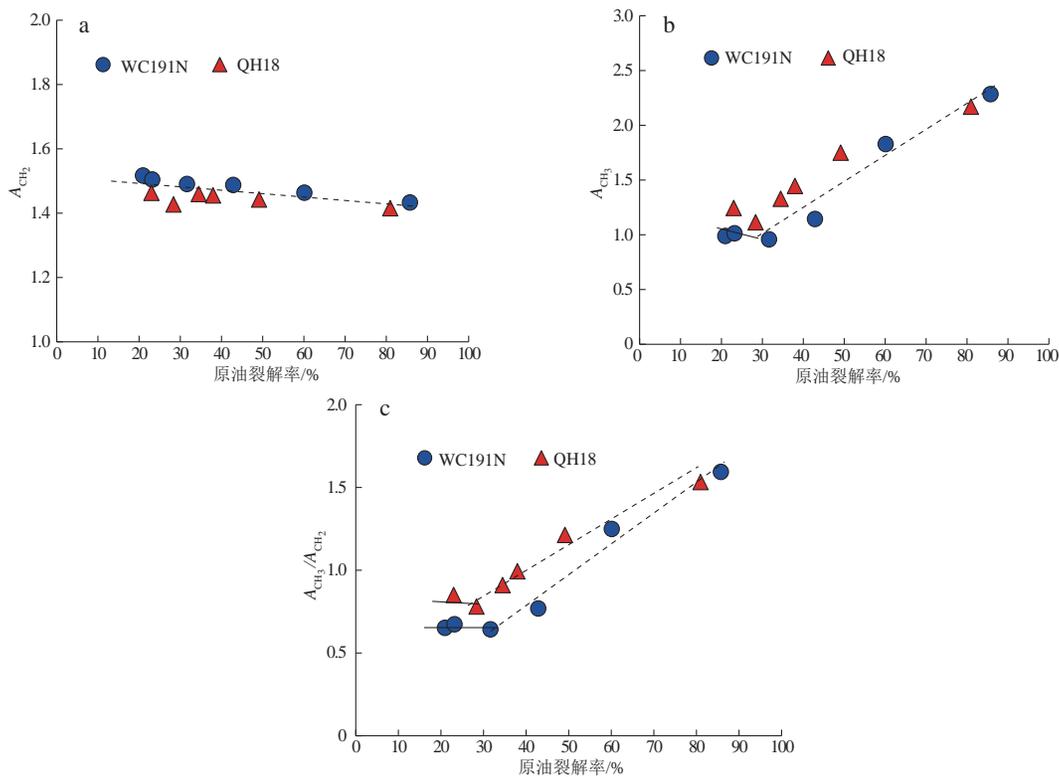


图6 不同热裂解阶段热解油芳烃组分中烷基结构分子基团的相对吸光度

Fig. 6 Relative absorbance of alkyl molecular groups in aromatic compositions of pyrolytic oils at different extents of thermal cracking

a. A_{CH_2} ; b. A_{CH_3} ; c. A_{CH_3}/A_{CH_2}

值(TNR-1)来指示原油的热演化程度,在原油热解过程中, β, β, β -三甲基萘(2, 3, 6-TMN)比 α, α, β -三甲基萘(1, 4, 6-TMN+1, 3, 5-TMN)具有更高的热稳定性,热解油的TNR-1参数通过如下公式计算^[2, 48, 51]:

$$\text{TNR} - 1 = \frac{2, 3, 6 - \text{TMN}}{(1, 4, 6 - \text{TMN} + 1, 3, 5 - \text{TMN})} \quad (1)$$

结果表明,随着 E_{qVR_0} 由0.74%增加至1.65%,样品WC191N和QH18热解油的TNR-1值均显著增加,分别从0.74和0.64增加至2.29和1.84;同时,在原油热解过程中,样品WC191N热解油的TNR-1值整体大于样品QH18热解油(表2)。

3 讨论

3.1 原油红外光谱参数演化的主控因素

原油热解过程中红外光谱的演化主要与原油化学组分的改变有关。样品WC191N和QH18热解油的 $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$ 与芳烃组分的相对含量呈显著的线性正相关

性,相关系数为0.95(图7a),这表明热解油的 $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$ 可能主要受控于热解油中的芳烃组分。样品WC191N和QH18热解油的 A_{aro} 也与芳烃组分的相对含量呈显著的线性正相关性,相关系数分别为0.99和0.92(图7b),这表明热解油的 A_{aro} 也主要受控于其芳烃组分。两组热解油的 $A_{\text{aro}}/A_{\text{sat}}$ 与其芳烃/饱和烃比值呈显著的线性正相关性,相关系数为0.98(图7c),这表明热解油中烷基分子基团和芳环分子基团含量的比值主要受控于芳烃/饱和烃比值。另外,热解油的 $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}, A_{\text{aro}}$ 和 $A_{\text{aro}}/A_{\text{sat}}$ 均与其芳烃组分的红外光谱参数具有显著的正相关性,相关系数分别为0.81,0.83和0.82(图8),这表明热解油的红外光谱特征受控于其芳烃组分的红外光谱特征。

原油中不同的化合物具有不同的热稳定性,在原油裂解的早期阶段(实验温度 $<370^\circ\text{C}$),随着原油热解程度的增加,热解油中化合物的脱支链作用引起其甲基含量轻微改变,使得 $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$ 随热解程度的增加发生轻微的改变。在该热解阶段,原油的芳构化程度较低,热解油中热稳定性较差的化合物发生脱支链作

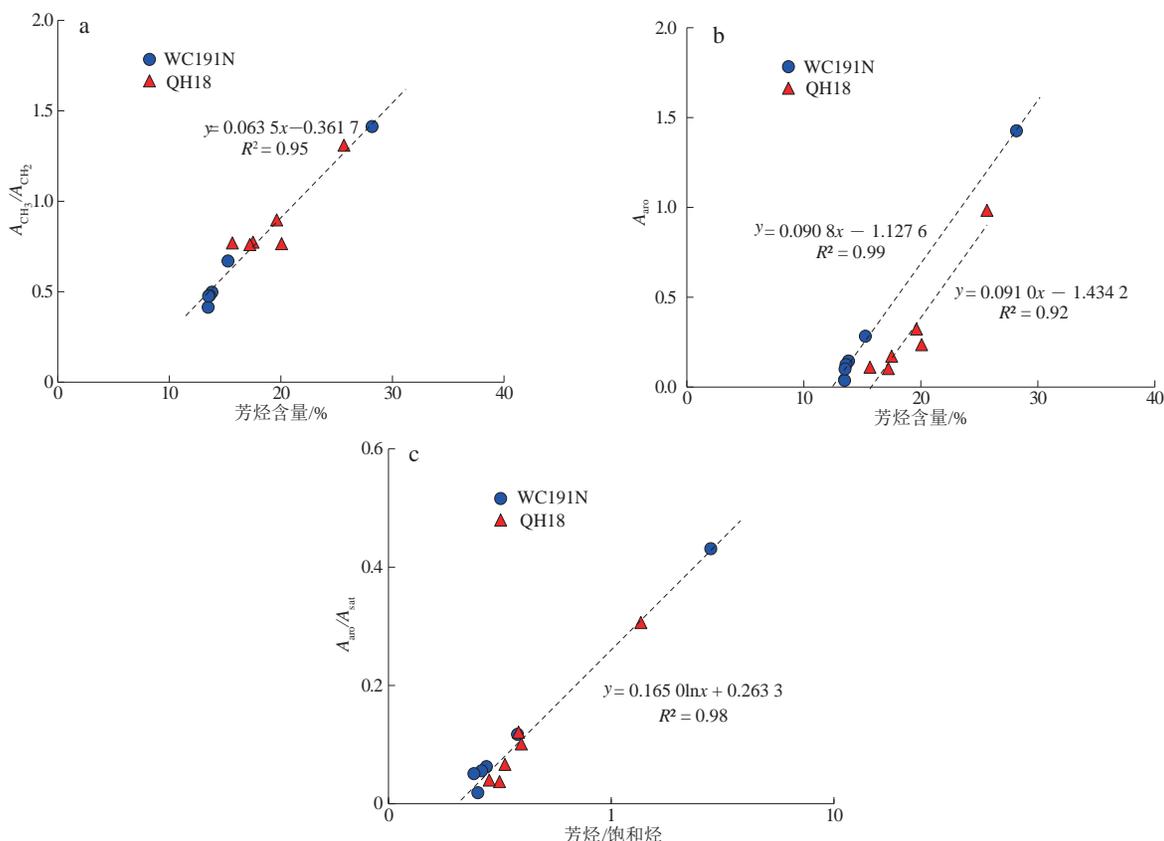


图7 不同热裂解阶段热解油中烷基和芳环结构分子基团的相对吸光度与化学组分的相关性

Fig. 7 Correlation of the chemical compositions with the relative absorbance of alkyl and aromatic molecular groups in pyrolytic oils at different extents of thermal cracking

a. $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$ 与芳烃含量相关性图版;b. A_{aro} 与芳烃含量相关性图版;c. $A_{\text{aro}}/A_{\text{sat}}$ 与芳烃/饱和烃比值相关性图版

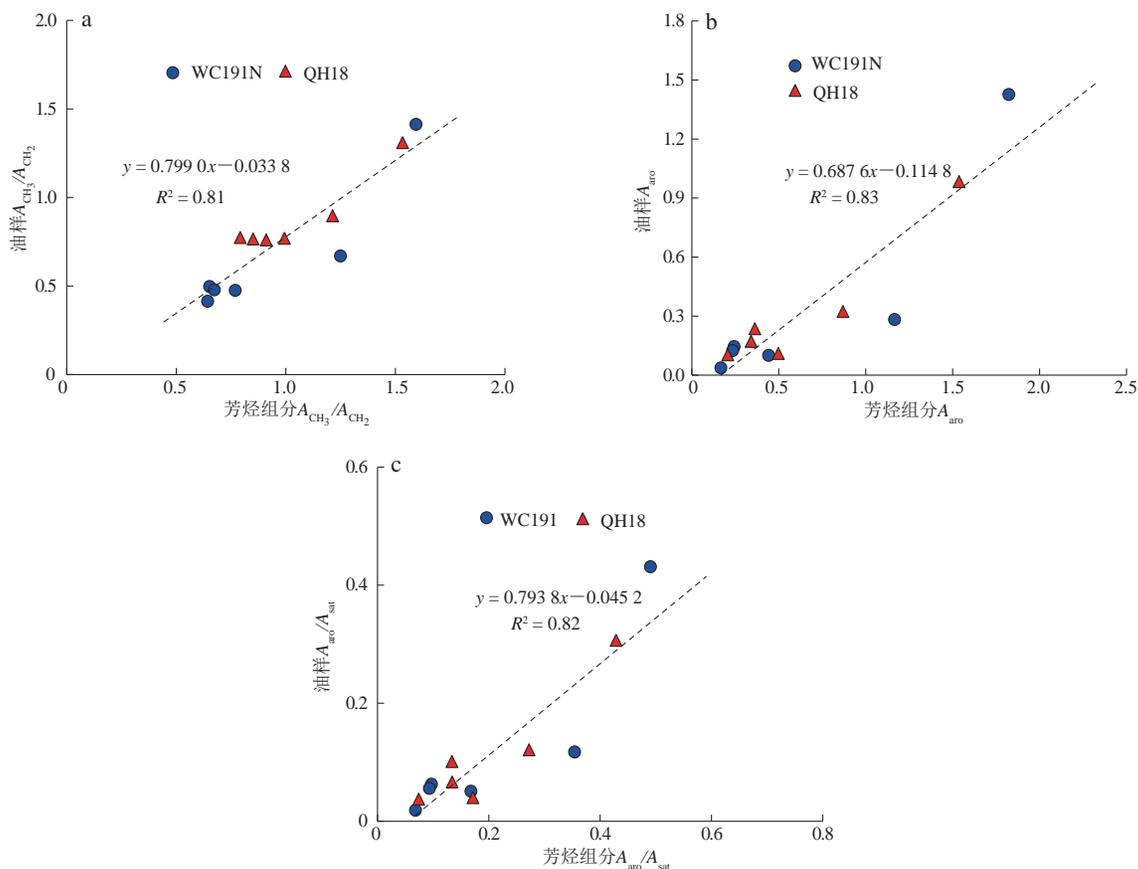


图8 热解油 A_{CH_3}/A_{CH_2} , A_{aro} 和 A_{aro}/A_{sat} 与其芳烃组分红外光谱参数的相关性

Fig. 8 Correlation of A_{CH_3}/A_{CH_2} , A_{aro} , and A_{aro}/A_{sat} values of the pyrolytic oils with infrared spectral parameters of their aromatic hydrocarbons

a. 热解油与其芳烃组分 A_{CH_3}/A_{CH_2} 相关性图版; b. 热解油与其芳烃组分 A_{aro} 相关性图版; c. 热解油与其芳烃组分 A_{aro}/A_{sat} 相关性图版

用,形成了热稳定性较强的饱和烃组分和轻质芳烃组分,造成芳烃含量和芳烃/饱和烃比值减小,导致热解油的 A_{aro} 和 A_{aro}/A_{sat} 均轻微地减小。在原油裂解的晚期阶段(实验温度 $> 370\text{ }^\circ\text{C}$),热解油中的 A_{CH_2} 保持稳定,由于长支链的化学基团逐渐裂解成短支链的化学基团,热解油中 A_{CH_3} 显著地增加,从而造成 A_{CH_3}/A_{CH_2} 增加。同时,在该裂解阶段,饱和烃组分大量地裂解成气,热解油的芳构化程度显著增加,形成大量的稠环芳烃,随着原油裂解程度的增加,芳烃含量和芳烃/饱和烃比值减小,导致热解油的 A_{aro} 和 A_{aro}/A_{sat} 随原油裂解程度的增加均显著地增加(图2)。

3.2 地质意义

不同来源原油的红外光谱存在显著的差别,但在原油裂解的过程中,不同来源裂解油的红外光谱具有相似的演化规律。在 $EqVR_0 < 1.3\%$ 时,样品 WC191N 热解油的 A_{CH_3}/A_{CH_2} 和 A_{aro}/A_{sat} 整体小于 QH18 热解油,随着 $EqVR_0$ 增加,两类热解油的 A_{CH_3}/A_{CH_2} 均无显著变化,

而 A_{aro}/A_{sat} 轻微减小(图9a,b);在 $EqVR_0 > 1.3\%$ 时,样品 WC191N 和 QH18 热解油的 A_{CH_3}/A_{CH_2} 和 A_{aro}/A_{sat} 差异性减小,并且随着 $EqVR_0$ 增加,热解油的这两个红外参数显著增加(图9a,b)。在原油裂解的早期阶段,基于等效镜质体反射率和红外光谱参数图版($EqVR_0-A_{CH_3}/A_{CH_2}$, $EqVR_0-A_{aro}/A_{sat}$)可以有效判识原油的类型,例如在相同 $EqVR_0$ 条件下,样品 QH18 热解油的红外光谱参数整体大于样品 WC191N 热解油(图9a,b)。原油裂解过程中,样品 WC191N 和 QH18 热解油的 A_{CH_3}/A_{CH_2} 和 A_{aro}/A_{sat} 呈显著的线性正相关性,相关系数分别为 0.99 和 0.95,这表明 A_{CH_3}/A_{CH_2} 和 A_{aro}/A_{sat} 都能够有效的指示原油的裂解程度。然而,不同类型原油两者的相关性曲线不同(图9c),表明原油红外光谱参数图版能够应用于划分原油的类型和识别其热解程度。

地质条件下,深层油气藏中的原油可能发生不同程度的裂解,这不仅影响油气藏的油气资源潜力,还会对于划分原油的类型和识别其成熟度造成一定的干扰^[9]。本研究发现原油的红外光谱参数受到其类型和

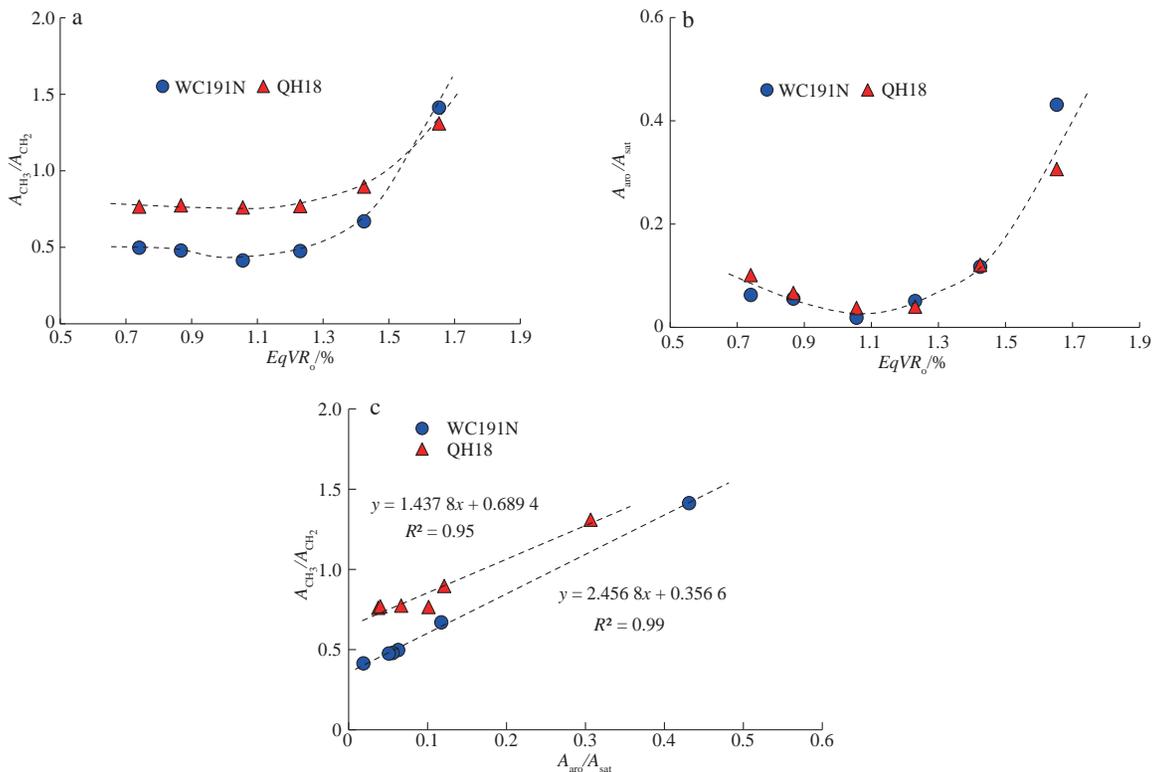


图9 原油裂解过程中热解油 A_{CH_3}/A_{CH_2} 和 A_{aro}/A_{sat} 与等效镜质体反射率($EqVR_0$)之间的相关性

Fig. 9 Correlations of A_{CH_3}/A_{CH_2} and A_{aro}/A_{sat} with $EqVR_0$ for the pyrolytic oils with $EqVR_0$, as well as the correlation between A_{CH_3}/A_{CH_2} and A_{aro}/A_{sat} during oil cracking

a. A_{CH_3}/A_{CH_2} 与 $EqVR_0$ 的相关性图版; b. A_{aro}/A_{sat} 与 $EqVR_0$ 的相关性图版; c. A_{CH_3}/A_{CH_2} 与 A_{aro}/A_{sat} 的相关性图版

热成熟度的共同控制,在原油不同的热解阶段,两者对于原油红外光谱参数的影响程度不同。在原油裂解的早期阶段(实验温度 < 370 °C),热解油的红外光谱参数主要受控于原始油样的类型,而在原油裂解的晚期阶段(实验温度 > 370 °C),不同类型原油红外光谱参数的差异性随着原油裂解程度的增加逐渐减小,该阶段热解油的红外光谱可能主要受控于其热解程度。在原油热解过程中,不同类型原油的红外光谱参数具有不同的演化模式,而相同类型的原油,其红外光谱参数具有相似的演化模式。通过测定其红外光谱参数,应用相关性图版($A_{CH_3}/A_{CH_2}-A_{aro}/A_{sat}$)能够简单、快速地划分原油类型和识别原油的热演化程度。另外,通过结合其他的光谱参数,例如荧光光谱和荧光寿命参数,红外光谱参数也可进一步应用于原油包裹体的研究中^[9]。

值得注意的是,本研究的实验结果是基于实验室高温条件下原油的裂解过程,不同于低温的地质条件,由于原油中的化学组分在这两种条件下的演化规律存在一定的差异性^[28, 52],可能导致原油的红外光谱参数具有不同的演化规律。另外,本研究在开放体系下测定了原油的红外光谱,没有考虑原油热解过程中产生

的气态烃,以及挥发的轻质组分对裂解油红外光谱的影响^[22-23]。因此,本研究中原油红外光谱的演化模型,还需要通过开展原油原位热解实验和地质样品的分析予以校准。

4 结论

1) 在原油裂解过程中,不同类型原油的红外光谱具有相似的演化模式,可近似划分为两个阶段,在原油裂解的早期阶段(实验温度 < 370 °C),热解油中甲基/亚甲基吸光度比值(A_{CH_3}/A_{CH_2})变化不明显,芳环分子基团吸光度(A_{aro})及其与烷基分子基团吸光度比值(A_{aro}/A_{sat})减小,在原油裂解晚期阶段(实验温度 > 370 °C),热解油中 A_{CH_3}/A_{CH_2} , A_{aro} 和 A_{aro}/A_{sat} 均显著地增大。

2) 在不同的热解阶段,热解油红外光谱演化的主控因素不同,在原油裂解的早期阶段,主要由于部分热稳定性低的化合物发生脱支链作用,形成了饱和烃组分,降低了芳烃的含量及芳烃/饱和烃比值;在原油裂解的晚期阶段,主要由于含长分子链结构的化合物断裂成含短分子链结构的化合物,造成甲基分子基团的

含量增加;同时,热解油中化合物的芳构化程度显著增加,造成芳烃含量和芳烃/饱和烃比值增大。

3) 在原油热解过程中,不同类型原油的红外光谱参数依然存在一定的差异性,尤其是处于原油热解的早期阶段。因此,基于原油红外光谱的参数图版能够应用于划分原油类型和识别原油的热演化程度。

参 考 文 献

- [1] DEMBICKI H, Jr. Practical petroleum geochemistry for exploration and production[M]. Amsterdam: Elsevier, 2017.
- [2] PETERS K E, WALTERS C C, Moldowan J M. The biomarker guide[M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [3] RODGERS R P, MCKENNA A M. Petroleum analysis [J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(12): 4665-4687.
- [4] ASKE N, KALLEVIK H, SJÖBLOM J. Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy [J]. Energy & Fuels, 2001, 15(5): 1304-1312.
- [5] ABBAS O, REBUFA C, DUPUY N, et al. PLS regression on spectroscopic data for the prediction of crude oil quality: API gravity and aliphatic/aromatic ratio[J]. Fuel, 2012, 98: 5-14.
- [6] PERMANYER A, REBUFA C, KISTER J. Reservoir compartmentalization assessment by using FTIR spectroscopy [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 58(3/4): 464-471.
- [7] GARMARUDI A B, KHANMOHAMMADI M, GHAFUORI Fard H, et al. Origin based classification of crude oils by infrared spectrometry and chemometrics[J]. Fuel, 2019, 236: 1093-1099.
- [8] CORREA Pabón R E, DE Souza Filho C R. Crude oil spectral signatures and empirical models to derive API gravity [J]. Fuel, 2019, 237: 1119-1131.
- [9] CHENG Peng, LIU Botong, TIAN Hui, et al. Fluorescence lifetime evolution of crude oils during thermal cracking: Implications from pyrolysis experiments in a closed system [J]. Organic Geochemistry, 2021, 159: 104273.
- [10] CHU Xiaoli, XU Yupeng, TIAN Songbai, et al. Rapid identification and assay of crude oils based on moving-window correlation coefficient and near infrared spectral library [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2011, 107(1): 44-49.
- [11] WILT B K, WELCH W T, RANKIN J G. Determination of asphaltenes in petroleum crude oils by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Energy & Fuels, 1998, 12(5): 1008-1012.
- [12] MELÉNDEZ L V, LACHE A, ORREGO-RUIZ J A, et al. Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012, 90-91: 56-60.
- [13] DAI Jinxing, NI Yunyan, QIN Shengfei, et al. Geochemical characteristics of ultra-deep natural gas in the Sichuan Basin, SW China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(4): 619-628.
- [14] CHEN Zhuxin, LI Wei, WANG Lining, et al. Structural geology and favorable exploration prospect belts in northwestern Sichuan Basin, SW China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(2): 413-425.
- [15] ZHU Guangyou, ZHANG Zhiyao, ZHOU Xiaoxiao, et al. The complexity, secondary geochemical process, genetic mechanism and distribution prediction of deep marine oil and gas in the Tarim Basin, China [J]. Earth-Science Reviews, 2019: 102930.
- [16] LI Yuanzhao. Mechanics and fracturing techniques of deep shale from the Sichuan Basin, SW China [J]. Energy Geoscience, 2021, 2(1): 1-9.
- [17] 张心罡, 庞宏, 庞雄奇, 等. 四川盆地上二叠统龙潭组烃源岩生、排烃特征及资源潜力 [J]. 石油与天然气地质, 2022, 43(3): 621-632.
- ZHANG Xingang, PANG Hong, PANG Xiongqi, et al. Hydrocarbon generation and expulsion characteristics and resource potential of source rocks in the Longtan Formation of Upper Permian, Sichuan Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2022, 43(3): 621-632.
- [18] 王濡岳, 胡宗全, 龙胜祥, 等. 四川盆地上奥陶统五峰组-下志留统龙马溪组页岩储层特征与演化机制 [J]. 石油与天然气地质, 2022, 43(2): 353-364.
- WANG Ruyue, HU Zongquan, LONG Shengxiang, et al. Reservoir characteristics and evolution mechanisms of the Upper Ordovician Wufeng-Lower Silurian Longmaxi shale, Sichuan Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2022, 43(2): 353-364.
- [19] 卢志远, 何治亮, 余川, 等. 复杂构造区页岩气富集特征——以四川盆地东南部丁山地区下古生界五峰组-龙马溪组为例 [J]. 石油与天然气地质, 2021, 42(1): 86-97.
- LU Zhiyuan, HE Zhiliang, YU Chuan, et al. Characteristics of shale gas enrichment in tectonically complex regions—A case study of the Wufeng-Longmaxi Formations of Lower Paleozoic in southeastern Sichuan Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2021, 42(1): 86-97.
- [20] PRINZHOFER A A, HUC A Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases [J]. Chemical Geology, 1995, 126(3/4): 281-290.
- [21] HAO Fang, GUO Tonglou, ZHU Yangming, et al. Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in the Puguang Gas Field, Sichuan Basin, China [J]. AAPG Bulletin, 2008, 92(5): 611-637.
- [22] BOURDET J, BURRUSS R C, CHOU Iming, et al. Evidence for a palaeo-oil column and alteration of residual oil in a gas-condensate field: Integrated oil inclusion and experimental results [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 142: 362-385.
- [23] BLAMEY N J F, RYDER A G. Hydrocarbon fluid inclusion fluorescence: A review [J]. Reviews in Fluorescence, 2007, 2007: 299-334.
- [24] TEINTURIER S, ELIE M, PIRONON J. Oil-cracking processes evidence from synthetic petroleum inclusions [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2003, 78-79: 421-425.
- [25] 张水昌, 苏劲, 张斌, 等. 塔里木盆地深层海相轻质油/凝析油的成因机制与控制因素 [J]. 石油学报, 2021, 42(12): 1566-1580.
- ZHANG Shuichang, SU Jin, ZHANG Bin, et al. Genetic mechanism

- and controlling factors of deep marine light oil and condensate oil in Tarim Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2021, 42(12): 1566–1580.
- [26] 彭平安, 贾承造. 深层烃源演化与原生轻质油/凝析油气资源潜力[J]. *石油学报*, 2021, 42(12): 1543–1555.
PENG Ping'an, JIA Chengzao. Evolution of deep source rock and resource potential of primary light oil and condensate [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2021, 42(12): 1543–1555.
- [27] BURNHAM A K, SANBORN R H, GREGG H R. Thermal dealkylation of dodecylbenzene and dodecylcyclohexane [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 28(11): 755–758.
- [28] BEHAR F, LORANT F, BUDZINSKI H, et al. Thermal stability of alkylaromatics in natural systems: Kinetics of thermal decomposition of dodecylbenzene[J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16(4): 831–841.
- [29] BEHAR F, LORANT F, MAZEAS L. Elaboration of a new compositional kinetic schema for oil cracking [J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(6): 764–782.
- [30] HILL R J, TANG Yongchun, KAPLAN I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(12): 1651–1672.
- [31] DARTIGUELONGUE C, BEHAR F, BUDZINSKI H, et al. Thermal stability of dibenzothiophene in closed system pyrolysis: Experimental study and kinetic modelling [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(1): 98–116.
- [32] UGUNA C N, CARR A D, SNAPE C E, et al. Retardation of oil cracking to gas and pressure induced combination reactions to account for viscous oil in deep petroleum basins: Evidence from oil and n-hexadecane pyrolysis at water pressures up to 900 bar [J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 97: 61–73.
- [33] PING Hongwei, CHEN Honghan, THIÉRY R, et al. Effects of oil cracking on fluorescence color, homogenization temperature and trapping pressure reconstruction of oil inclusions from deeply buried reservoirs in the northern Dongying Depression, Bohai Bay Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, 80: 538–562.
- [34] TISSOT B P, WELTE D H. *Petroleum formation and occurrence* [M]. Berlin: Springer, 1984.
- [35] KHORASANI G K. Novel development in fluorescence microscopy of complex organic mixtures: Application in petroleum geochemistry [J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11(3): 157–168.
- [36] WATANABE M, ADSCHIRI T, ARAI K. Overall rate constant of pyrolysis of n-alkanes at a low conversion level [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(9): 2027–2036.
- [37] HUANG W L, OTTEN G A. Cracking kinetics of crude oil and alkanes determined by diamond anvil cell-fluorescence spectroscopy pyrolysis: Technique development and preliminary results [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(6): 817–830.
- [38] AL Darouich T, BEHAR F, LARGEAU C. Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil—experimental study and compositional modelling of molecular classes [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(9): 1130–1154.
- [39] CHENG P, XIAO X M, TIAN H, et al. Source controls on geochemical characteristics of crude oils from the Qionghai Uplift in the western Pearl River Mouth Basin, offshore South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 40: 85–98.
- [40] HUANG Baojia, XIAO Xianming, ZHANG Mingqiang. Geochemistry, grouping and origins of crude oils in the Western Pearl River Mouth Basin, offshore South China Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(7): 993–1008.
- [41] TIAN Hui, XIAO Xianming, WILKINS R W T, et al. New insights into the volume and pressure changes during the thermal cracking of oil to gas in reservoirs: Implications for the in-situ accumulation of gas cracked from oils [J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(2): 181–200.
- [42] GUO Xiaobo, SHI Baohong, LI Yu, et al. Closed-system pyrolysis-based hydrocarbon generation simulation and gas potential evaluation of the Shanxi Formation shales from the Ordos Basin, China [J]. *Energy Geoscience*, 2022, 3(1): 8–16.
- [43] SWEENEY J J, BURNHAM A K. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics [J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74(10): 1559–1570.
- [44] TANG Y, JENDEN P D, NIGRINI A, et al. Modeling early methane generation in coal [J]. *Energy & Fuels*, 1996, 10(3): 659–671.
- [45] CHENG Peng, TIAN Hui, XIAO Xianming, et al. Fluorescence lifetimes of crude oils and oil inclusions: A preliminary study in the Western Pearl River Mouth Basin, South China Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 134: 16–31.
- [46] AHMED M, GEORGE S C. Changes in the molecular composition of crude oils during their preparation for GC and GC-MS analyses [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(2): 137–155.
- [47] CASSANI P, GALLANGO O, TALUKDAR S, et al. Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin [J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 13(1/3): 73–80.
- [48] 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.
- [49] 李美俊, 王铁冠. 原油中烷基萘的形成机理及其成熟度参数应用 [J]. *石油实验地质*, 2005, 27(6): 606–611, 623.
LI Meijun, WANG Tieguan. The generating mechanism of methylated naphthalene series in crude oils and the application of their maturity parameters [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2005, 27(6): 606–611, 623.
- [50] RADKE M, WILLSCH H, LEYTHAEUSER D, et al. Aromatic components of coal: Relation of distribution pattern to rank [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(10): 1831–1848.
- [51] RADKE M, RULLKÖTTER J, VRIEND S P. Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java Sea: Source and maturation effects [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(17): 3675–3689.
- [52] VANDENBROUCKE M, BEHAR F, RUDKIEWICZ J L. Kinetic modelling of petroleum formation and cracking: implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea) [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(9): 1105–1125.