

海侵作用对芳烃组成特征的影响: 以库车坳陷中生界腐殖煤为例

张文俊^{1,2}, 项 威¹, 张 敏¹, 李洪波¹

(1. 油气地球化学与环境湖北省重点实验室(长江大学资源与环境学院), 湖北 武汉 430100;

2. 中海石油(中国)有限公司天津分公司, 天津 300450)

摘 要: 芳烃化合物是烃源岩与原油的重要有机组分, 含有丰富的地球化学信息, 主要应用于沉积环境以及成熟度研究, 而针对沉积环境对腐殖煤芳烃化合物分布特征影响的研究较少。库车坳陷库车河剖面与卡普沙良河剖面的腐殖煤样品芳烃化合物含量以及分布特征存在明显差异性, 库车河剖面含有高丰度的萘、菲系列化合物以及高含量的氧芴及烷基氧芴, 丰富的萘烯、卡达烯、1,2,5-三甲基萘以及 1,2,5,6-四甲基萘等高等植物来源化合物, 属于典型氧化环境沼泽相腐殖煤生源特征; 与传统腐殖煤的芳烃分布不同, 卡普沙良河剖面腐殖煤的色谱-质谱结果显示其具有更高含量的菲系列、蒽系列、9-甲基菲、硫芴及苯并硫芴等表征还原环境以及菌藻类生源特征的化合物。研究结果表明, 差异性或来自于卡普沙良河剖面在沉积成岩时, 海水侵入作用造成的由细菌及其他微生物所主导的针对高等植物的生物改造作用。

关键词: 海侵作用; 煤芳烃组成; 异常分布; 三芴系列; 古沉积环境

中图分类号: TE122.1 **文献标识码:** A

Effects of transgression on aromatic hydrocarbon composition characteristics: a case study of mesozoic humic coal in the Kuqa Depression

ZHANG Wenjun^{1,2}, XIANG Wei¹, ZHANG Min¹, LI Hongbo¹

(1. Hubei Key Laboratory of Petroleum Geochemistry and Environment

(College of Resources and Environment, Yangtze University), Wuhan 430100, China;

2. Tianjin Branch Company, CNOOC(China) Co., Ltd., Tianjin 300450, China)

Abstract: Aromatic compounds are important organic components in source rocks and crude oil, which are rich in geochemical information, and they have been widely used in the study of sedimentary environment and maturity, while the influence of sedimentary environment on the distribution characteristics of humic coal aromatic compounds is rarely studied. There are obvious differences in aromatic compound content and distribution characteristics of the humic coal samples from the Kuqa River profile of the Kuqa depression and the Kapushaliang River profile in this study. The Kuqa River profile contains high-abundance naphthalene, phenanthrene series compounds and high content of diabenzo-furan and alkyl diabenzo-furan, rich in retene, cadalene, 1,2,5-TMN and 1,2,5,6-TMN and other higher plant source compounds, which belong to the characteristics of typical oxidation environment swamp phase humic coal. Different from the aromatic distribution of traditional humic coal, the mass spectrometry-chromatography results of humic coal in the

收稿日期: 2022-04-24 责任编辑: 边晶莹

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(编号:42072165)

第一作者简介: 张文俊(1988—), 男, 博士研究生, 研究方向为矿产普查与勘探, E-mail: 329452627@qq.com。

通讯作者简介: 张敏(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为油气地球化学, E-mail: zmjpu@163.com。

引用格式: 张文俊, 项威, 张敏, 等. 海侵作用对芳烃组成特征的影响: 以库车坳陷中生界腐殖煤为例[J]. 中国矿业, 2023, 32(4): 162-172.

ZHANG Wenjun, XIANG Wei, ZHANG Min, et al. Effects of transgression on aromatic hydrocarbon composition characteristics: a case study of mesozoic humic coal in the Kuqa Depression[J]. China Mining Magazine, 2023, 32(4): 162-172.

Kapushaliang River profile show that it had higher content of phenanthrene series, 9-methylphenanthrene, diabenzo thiophene, alkyl diabenzo thiophene and other compounds that characterized the reduced environment and the input of homonemeae. The research results show that the difference may be due to the biological transformation of higher plants dominated by bacteria and other microorganisms caused by seawater intrusion during the sedimentary diagenesis of the Kapushaliang River section.

Keywords: transgression; anomalous distribution of aromatic; anomalous distribution; abnormal trifluorene series; paleosedimentary environment

0 引言

芳香烃化合物广泛存在于烃源岩及原油中,其组成特征和分布特征与饱和烃一样受原始母质的类型、沉积环境和热演化成熟度等因素影响,因其所富含丰富的地球化学信息,所以越来越受到地球化学领域学者的关注。芳香烃在地球化学方面的研究起源于20世纪60年代,ORR等^[1]对萆的地球化学意义进行了探究,此后,有学者相继发现卡达烯、惹烯、1,2,5-三甲基萆(TMN)和1,2,5,6-四甲基萆(TeMN)等芳构化二萆类的松柏类高等植物树脂来源^[2-5]。1983年,RADKE等^[6]提出了基于甲基萆的成熟度参数。1987年,KVALHEIM等^[7]提出甲基萆参数的修正参数MDIF可用于更好地描述成熟度的变化。1992年,包建平等^[8]提出甲基萆成熟度参数的区分标准。1984年,HUGHES^[9]指出苯并噻吩和二苯并噻吩的富集,标志着碳酸盐或蒸发盐沉积环境。SARGENT等^[10]对二苯并噻吩进行系统性的描述。LING等^[11]、郭建军等^[12]以及包建平等^[13]将其广泛应用于油气对比和沉积环境研究。1987年,潘志清等^[14]通过研究做出系统性总结,认为三萆系列的相对组成可以指示沉积环境的氧化还原性。1994年,姜乃煌等^[15]、张立平等^[16]提出了惹烯的非高等植物成因,引发了学者们对于惹烯在高等植物判定方面的新思考和新方法。1985年,MOLDOWAN等^[17]提出使用单芳甾烷的分布特征用于区分陆相或海相输入,同样的研究也被应用于三芳甾烷。CHAKHMAKHICHEV^[18]在1995年发现二苯并噻吩系列化合物的内组成可以用来区分海相和陆相原油,同年WILLIAM等^[19]提出了二苯并噻吩/菲与Pr/Ph应用于沉积环境的识别。1996年,朱扬明^[20]将芳构化二萆类参数和DBT/P应用于塔里木盆地不同成因类型原油的判识,并取得了较好的效果,妥进才^[21]在同年对柴达木盆地芳烃镜相研究时提出目前已鉴定出的联苯系列化合物包括联苯、甲基联苯、二甲基联苯及乙基联苯等其来主要来源为高等植物木质素。1998年,夏燕青^[22]通过模拟实验研究表明,萆系列可能与氧萆、硫萆系列具有不同的成因,指出在利用三萆指标判别沉积环境时应慎重,为

之后利用氧萆、硫萆判定环境时为准确判定过渡环境提供参考依据。还有学者提出,联苯和甲基联苯之和在联苯系列总量中的比例可以用来判断环境,但是该参数受成熟度影响较大。基于以上研究,对于芳烃的研究愈发的丰富,如五环芳烃类的热演化研究^[23]、烷基二苯并噻吩与烷基萆等化合物的示踪分子标志物研究^[24]、不同沉积环境原油芳烃分布特征研究、不同芳烃化合物的生源以及沉积环境指向意义研究以及新发展的芳烃碳同位素的研究^[25-27]。

随着非常规油气开发的日渐升温以及地球化学研究手段的提升,煤的生烃研究越来越受到重视,研究方向也愈发的广泛^[28-30]。目前,国内对于煤系烃源岩中芳烃地球化学特征的研究主要侧重于常规煤岩的基础芳烃地球化学特征的描述^[31]、不同种类煤岩的芳烃馏分组成特征研究、运用芳烃评价煤岩的生烃潜力、对煤岩进行热模拟实验研究其芳烃产物的特征及分布^[32]以及煤系烃源岩芳烃成熟度参数的研究等^[33]。针对典型腐殖煤可溶有机质中芳烃的认知主要集中于其含有丰富的萆系列化合物,高含量的氧萆系列化合物以及惹烯、卡达烯等指示陆相高等植物输入及强氧化环境的芳烃化合物。本文所选的样品为库车坳陷的库车河剖面与卡普沙良河剖面的腐殖煤样品,对于库车坳陷煤系烃源岩研究主要集中于烃源岩的生烃特征、生烃潜力、排烃特征以及生烃动力学等^[34-35],有关库车坳陷腐殖煤的芳烃的分布特征以及影响腐殖煤中芳烃分布特征的影响因素的研究较为稀少。因此本文选取库车坳陷库车河剖面与卡普沙良河剖面腐殖煤样品对其芳烃的分布特征进行辨别并研究导致其分布特征形成较大差异的影响因素。

1 地质概况

库车坳陷位于塔里木盆地最北端的次级构造单元,其北部以天山山前断裂带为界,南部紧邻塔北隆起,东西侧与库尔楚和乌什凹陷接壤。在天山山脉和塔北隆起的挟持下,库车坳陷呈长条状展布,从西南向东北逐渐变窄,坳陷总面积为 $2.6 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。由于北部天山雪水融化形成的季节性河流携带沉积物进入库车坳陷,坳陷内发育阿瓦特河、卡普沙良

河、克拉苏河、库车河四大地层剖面,本文主要研究层位为库车河剖面与卡普沙良河剖面(图 1)。

库车坳陷中生界三叠系和侏罗系发育湖相和煤系六套烃源岩,分别是三叠系黄山街组、塔里奇克组、克拉玛依组、侏罗系阳霞组、克孜勒努尔组、恰克马克组。其中,塔里奇克组、阳霞组、克孜勒努尔组属于煤系烃源岩,其他为湖相烃源岩。库车坳陷三叠系-侏罗系烃源岩总厚度变化很大,其中库车河剖

面最大,其次是卡普沙良河剖面,均在 1 000 m 左右;依南 2 井、阿瓦特河剖面厚度在 600~900 m;塔克拉剖面、小台兰河剖面也均在 450~500 m 之间;库尔干剖面、吐格尔明剖面、阳 1 井烃源岩厚度较小。总体而言,库车坳陷三叠系烃源岩由东向西逐渐增厚,侏罗系阳霞组、克孜勒努尔组、恰克马克组湖相烃源岩也具有由东向西增厚,累计煤系泥岩厚度超过 1 000 m。

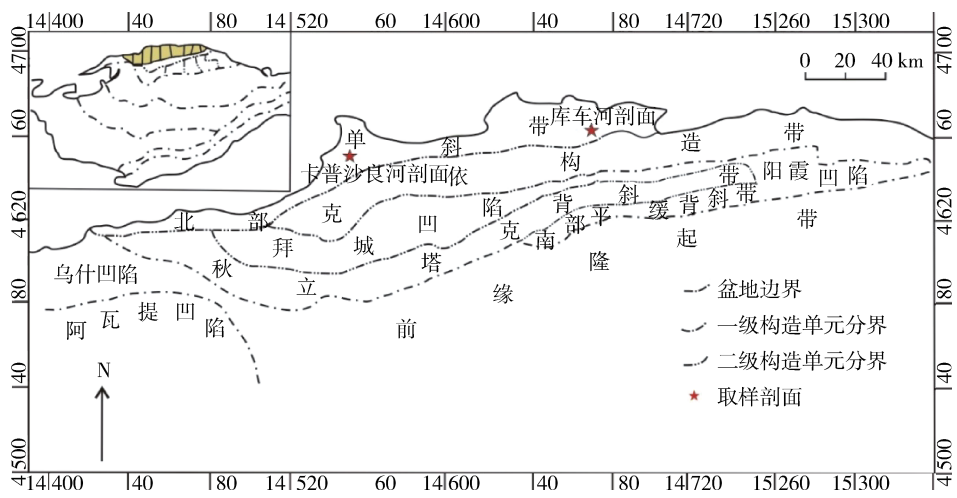


图 1 塔里木盆地库车坳陷构造分区
Fig. 1 Structural zoning of Kuqa Depression in Tarim Basin
(资料来源:文献[36])

2 样品与实验

2.1 样品概况

本文的 15 个煤岩样品均来源于塔里木盆地库车坳陷的库车河剖面 and 卡普沙良河剖面。库车河剖面腐殖煤样品镜质组含量分布为 75%~99%,均大于 70%,惰质组次之,壳质组与腐泥组含量之和为 0.50%~8.12%,平均值为 2.70%,TI 类型指数为 -64.9~-80.3,表明其属于典型腐殖煤;卡普沙良河剖面镜质组含量分布在 85%~96%,均大于 80%,惰质组次之,壳质组与腐泥组之和极低,分布于 0%~3.25%,平均值为 0.80%,TI 类型指数为 -69.3~-78.5,均表明其为腐殖煤。尽管这两个剖面均为腐殖煤,但这两个剖面煤岩基础地球化学特征却存在着明显的差别性,具体表现为库车河剖面煤岩 TOC 范围为 38.78%~83.16%,产油潜率 $S_1 + S_2$ 为 13.04~227.97 mg/g,平均值为 52.31 mg/g,HI 的 TOC 为 27~416 mg/g,平均值为 143 mg/g,表明干酪根类型为 III 型,生烃潜力较好。这些煤样镜质体反射率(R_o)为 0.51%~0.70%,表明库车河剖面腐殖煤处于低熟-成熟阶段。与其对应的卡普沙良河剖面煤岩 TOC 范围为 42.15%~78.65%,产油潜率

$S_1 + S_2$ 为 14.74~40.20 mg/g,平均值为 25.74 mg/g;HI 的 TOC 为 39~143 mg/g,平均值为 83.6 mg/g,表明干酪根类型为 III 型,生烃潜力良好。镜质体反射率(R_o)为 1.10%~1.49%,说明卡普沙良河剖面腐殖煤处于成熟-高熟阶段,表示沉积环境地化参数的 Pr/Ph 值在两个剖面煤岩中差异迥然。库车河剖面煤样 Pr/Ph 值分布在 3.25~9.29 之间,平均值为 5.38;相反卡普沙良河剖面煤岩 Pr/Ph 值均小于 1,分布在 0.22~0.91,平均值为 0.60(表 1),揭示两个剖面煤岩在成岩过程中沉积环境存在着明显的差异。

2.2 实验

将大于 300 g 烃源岩样品粉碎并由 0.150 mm 筛筛出,在实验室将粉碎后的样品用滤纸包裹并放入索氏抽提器中,加入二氯甲烷抽提 72 h 后取出抽提得到的氯仿沥青“A”。将吸附剂和氧化铝按 3:2 的比例制作色层柱,轻敲管壁使其充填紧密。加入足量的正己烷冲洗色层柱,将抽提得到的氯仿沥青“A”转入色层柱中。用正己烷洗脱饱和烃,用二氯甲烷和正己烷混合溶剂洗脱芳烃,将得到的芳烃进行称重。之后将分离得到的芳烃化合物放入色谱质

表 1 库车坳陷腐殖煤热解与成熟度参数表

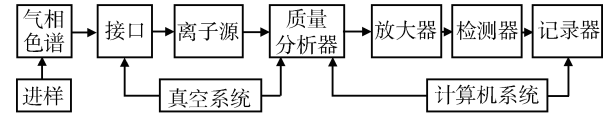
Table 1 Pyrolysis and maturity parameters of humic coal in Kuqa depression

井号	最高峰温 $T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	产油潜率 $S_1+S_2/(\text{mg/g})$	总有机碳 $\text{TOC}/\%$	母质 类型	产率指数 PI	氢指数 $\text{HCl}/(\text{mg/g})$	烃指数	成熟度 $R_o/\%$
KC8	437	227.97	67.19	Ⅲ	0.03	416	12.13	0.65
KC13	432	119.60	59.45	Ⅲ	0.04	366	16.02	0.55
KC28	454	30.77	40.85	Ⅲ	0.03	191	6.81	0.69
KC41	439	15.54	48.50	Ⅲ	0.04	132	5.58	0.68
KC52	441	19.41	66.32	Ⅲ	0.03	28	0.76	0.51
KC76	439	38.47	63.60	Ⅲ	0.01	57	0.61	0.67
KC89	430	22.39	78.01	Ⅲ	0.03	27	0.76	0.57
KC93	433	19.56	56.24	Ⅲ	0.02	108	1.96	0.58
KP19	529	14.74	46.38	Ⅲ	0.02	89	1.72	1.21
KP21	524	20.14	60.49	Ⅲ	0.02	64	1.47	1.33
KP33	507	34.14	60.49	Ⅲ	0.01	143	1.35	1.48
KP37	484	40.20	80.70	Ⅲ	0.01	83	1.26	1.12
KP38	507	19.48	46.40	Ⅲ	0.02	39	0.63	1.15

谱仪进行色谱-质谱分析。GC-MS 分析仪器型号为 HP-GC6890/5973MSD(图 2(a)), 色谱毛细管柱为 HP-5MS(60 m×0.25 mm×0.25 μm), 汽化室温度为 290 ℃, 采用脉冲不分流的方式进样, 且使用恒流模式, 载气流速为 1 mL/min。柱炉温的升温程序(图 2(b)): 初始温度为 50 ℃并恒温 1 min, 后以 8 ℃/min 的速率升至 150 ℃, 然后再以 4 ℃/min 的速率升至 310 ℃, 恒温 23 min。质谱采用 EI 电离方式, 电子能量为 70 eV, 接口温度为 280 ℃, 采集方式为全扫描模式, 扫描质量范围 50~450 amu。



(a) 实验仪器



(b) 工作流程图

图 2 实验仪器及工作流程图

Fig. 2 Experimental instrument and workflow diagram

3 结果与讨论

3.1 芳烃馏分宏观组成特征

在煤岩可溶有机质的族组成中, 芳烃馏分往往是优势成分, 其宏观组成受有机质来源、沉积环境以及成熟度影响。由表 1 芳烃馏分的组成特征可知,

库车坳陷两个剖面腐殖煤的芳烃宏观馏分组成十分复杂。以萘系列化合物为例, 其可以来源于高等植物, 也可来源于细菌生源有机物或相关的代谢产物, 在不同的演化阶段, 热演化生成的萘系列化合物的组成与分布也存在较大差别。库车坳陷中生界库车河剖面大部分腐殖煤萘系列芳烃馏分的相对百分含量与卡普沙良河剖面腐殖煤的含量相似, KC8 与 KC13 两个样品芳烃馏分萘系列含量异常丰富, 其形成原因有待进一步的探索。两个剖面腐殖煤菲系列化合物相对丰度总体均较高, 占芳烃总组成的 19.51%~63.29%, 是常规多环芳烃的主要组成部分, 但卡普沙良河剖面腐殖煤菲系列化合物的含量明显高于库车河剖面腐殖煤样品; 而蒽系列化合物的相对丰度同样差异较大, 总体上卡普沙良河剖面腐殖煤的蒽系列化合物含量高于库车河剖面。库车河剖面腐殖煤与卡普沙良河腐殖煤样品中联苯系列化合物的含量变化幅度较大, 但两个剖面的平均值相似, 卡普沙良河剖面芘系列化合物相对百分含量平均值略大于库车河剖面。对于三芴系列化合物, 库车河剖面氧芴系列化合物较丰富, 部分样品中可占芳烃馏分组成的 40% 左右。芴、硫芴系列含量均较低, 均不足芳烃馏分组成的 3%。而卡普沙良河剖面腐殖煤的硫芴含量高于库车河剖面, 氧芴含量低于库车河剖面(表 2)。这表明卡普沙良河剖面腐殖煤的沉积环境还原性明显强于库车河剖面, 氧化性弱于库车河剖面。

总体上库车河剖面腐殖煤在氧芴系列以及芘系列化合物的相对百分含量平均值分布上具有优势, 表明其沉积环境为氧化环境, 主要母质来源为高等

植物;而在非系列、蒾系列、芴系列以及硫芴系列化合物相对百分含量平均值分布上,卡普沙良河剖面的煤样占据主要的优势,表明卡普沙良河剖面腐殖

煤的沉积环境偏向还原环境,其母质来源属于陆源高等植物与低等水生生物的共同输入,两个剖面腐殖煤的沉积环境存在明显的差异性。

表 2 库车坳陷腐殖煤芳烃馏分宏观组成特征
Table 2 Macrocomposition character of aromatic in Kuqa Depression

样品	层位	岩性	库车坳陷腐殖煤芳烃馏分组成特征										其他
			萘	烷基萘	联苯	菲	烷基菲	屈系列	芴系列	硫芴系列	氧芴系列	芘系列	
KC8	T ₃ h ⁴	煤	0.10	42.58	1.36	5.00	19.01	0.00	0.96	1.63	19.91	3.99	6.81
KC13	T ₃ t	煤	8.11	16.93	3.28	18.06	16.98	0.00	0.00	0.15	32.39	2.42	4.96
KC28	T ₃ t ³	煤	2.64	5.35	22.40	32.59	19.37	0.00	0.20	0.42	13.64	2.52	23.27
KC41	J ₁ y ¹	煤	0.30	1.09	3.37	57.77	14.08	0.00	0.14	0.27	14.62	6.41	5.32
KC52	J ₁ y ¹	煤	0.88	0.52	11.75	35.30	7.41	4.83	0.00	0.00	35.65	2.01	13.41
KC76	J ₂ k ¹	煤	0.04	0.72	4.33	28.95	11.60	3.73	0.00	0.01	44.83	2.74	7.39
KC85	J ₂ k ²	煤	0.44	0.99	0.20	1.78	20.97	29.98	0.60	0.52	2.66	24.23	17.84
KC89	J ₂ q ¹	煤	1.14	1.21	5.50	31.58	5.41	5.58	0.10	0.12	16.91	14.56	23.39
KC92	J ₂ q ²	煤	0.03	0.76	0.64	25.81	8.18	22.22	2.24	0.52	5.51	13.59	21.14
KC93	J ₂ q ²	煤	0.12	2.47	3.68	44.55	12.56	2.40	0.00	0.01	22.83	4.17	10.89
KP19	J ₁ y ¹	煤	0.11	0.59	4.66	40.76	22.81	13.45	5.92	3.32	0.62	3.55	8.87
KP21	J ₁ y ¹	煤	0.02	0.35	5.28	47.75	19.83	11.28	5.93	3.35	0.71	2.38	8.40
KP33	J ₁ y ²	煤	0.29	6.33	10.84	17.88	23.01	8.37	7.71	1.09	6.93	8.79	19.59
KP37	J ₂ k ¹	煤	0.03	6.64	3.96	8.68	43.95	9.72	5.60	3.57	8.26	5.17	8.38
KP38	J ₂ k ²	煤	0.06	2.40	1.56	7.74	37.65	22.63	6.18	4.09	4.15	6.43	8.66

3.2 芳烃馏份内组成与分布特征

3.2.1 萘系列化合物

在成熟度较低的陆相烃源岩或原油中,经常能检测出丰度较高的 1,2,5-TMN、1,2,5,6-TeMN 和 1,2,3,5,6-五甲基萘等化合物,这些化合物被认为是由高等植物中的五环三萜类转化而来^[37],此外还包括一些来源高等植物树脂成分的化合物,如卡达烯等^[38]。在成熟度相对较低的煤系烃源岩中,这些化合物丰度明显较高。库车坳陷中生界库车河剖面的腐殖煤也表现出同样的分布特点(图 3),且这些样品均表现出较高的 Pr/Ph 值。

然而,同处于库车坳陷的卡普沙良河剖面腐殖煤表现出与库车河剖面腐殖煤相异的萘系列分布特征(图 3),其具有高含量多甲基萘的显著特征,且 Pr/Ph 值偏低。此外,从多甲基萘的分布与相对百分含量来看,相较于库车河剖面的腐殖煤样品,卡普沙良河剖面腐殖煤样品的一些具有一定生源意义的多甲基萘化合物的分布则出现较为明显的差异,如 1,2,5-TMN、1,2,5,6-TeMN 和 1,2,3,5,6-五甲基萘等化合物的相对丰度明显较低。除去明显的含量差异以外,库车河剖面的煤样的 1,2,5-TMN 与 1,2,5,6-TeMN 的含量具有较好的正相关关系,而卡普沙良河剖面表现出相反的趋势(图 4)。由于 TeMN 和五甲基萘的分子量与硫芴和甲基硫芴相同,在相

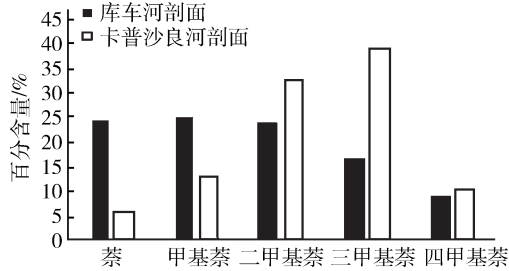


图 3 库车坳陷腐殖煤萘系列相对百分含量
Fig. 3 Relative percentage of naphthalene of humic coal in Kuqa Depression

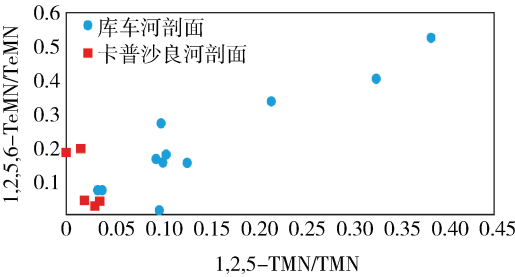


图 4 库车坳陷腐殖煤 1,2,5-TMN/TMN 与 1,2,5,6-TeMN/TeMN 关系
Fig. 4 Relationship between 1,2,5-TMN/TMN and 1,2,5,6-TeMN/TeMN of humic coal in Kuqa Depression

对丰度上硫芴系列化合物的丰度显著高于多烷基萘。这种现象可能表明,在还原条件下,烷基萘的成

因可能更具多源特征,或是还原条件下,形成这些化合物前身物的氧化脱氢过程受到限制,从而表现出不同的分布模式。此外,库车河剖面与卡普沙良河剖面的煤样的 SF/OF 值与 1,2,5-TMN 无明显线性关系,但是随着 SF/OF 值的变化两个剖面在图上分化

明显(图 5(a)~图 5(b)),同样,1,2,5,6-TeMN 以及 1,2,5-TMN/1,3,6-TMN 表现出相同的分布规律(图 5(c)~图 5(d))。这表明卡普沙良河剖面腐殖煤的沉积环境相较于库车河剖面有所不同且造成了芳烃地球化学参数存在明显的差异性。

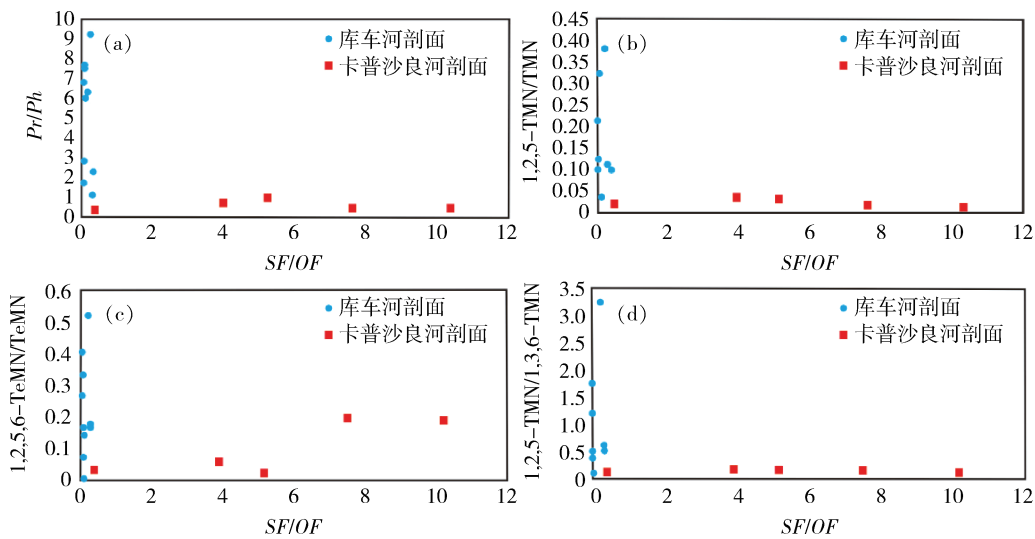


图 5 库车坳陷腐殖煤 SF/OF 与参数关系
Fig. 5 Relationship between SF/OF and parameters of humic coal in Kuqa Depression

此外,随着成熟度增加,多甲基萘系列中热稳定性强的异构体含量升高,因此可以用多甲基萘系列的分布特征来研究有机质的热演化程度。 α -位取代萘异构体的空间阻碍作用强于 β -位,且热稳定性比 β -位差,所以 β -位取代萘与 α -位取代萘异构体的比值可以用作成熟度参数。此前针对多种多甲基萘系列化合物成熟度参数的应用较多^[39-41],考虑到可能存在的风化作用、氧化作用的影响,本文主要选取高烷基取代物的相关参数进行了研究分析。结果表明,库车河剖面煤样成熟度较低,此时的 TMNr 和 TeMNr 之间存在一定的正相关关系,部分样品的分布较为散乱;卡普沙良河剖面煤样的分布散乱,规律性不强(图 6),这表明腐殖煤的甲基萘相关异构体的分布受成熟度影响。但是库车河剖面的腐殖煤样品与卡普沙良河剖面腐殖煤的 TMNr 和 TeMNr 关系点的分布具有明显的差异性,随成熟度增大线性关系的连续性减弱,库车河剖面的腐殖煤样品与卡普沙良河剖面的腐殖煤样品的甲基萘分布所表现出来的差异性表明成熟度并不是两个剖面煤样出现差异性的主要原因。上文提到甲基萘相关指数与沉积环境参数如 SF/OF 之间具有一定相关性,卡普沙良河剖面腐殖煤与库车河剖面腐殖煤分布区间差异性明显,卡普沙良河剖面腐殖煤 SF/OF 值明显高于库车河剖面腐殖煤且表征菌藻类输入的 1,3,6-TMN

含量均高于库车河剖面,而表征高等植物生源的 1,2,5-TMN 与 1,2,5,6-TeMN 化合物在库车河剖面的腐殖煤则表现出明显的优势,表明卡普沙良河剖面腐殖煤甲基萘指数的变化情况主要受到母质来源或沉积环境的影响。

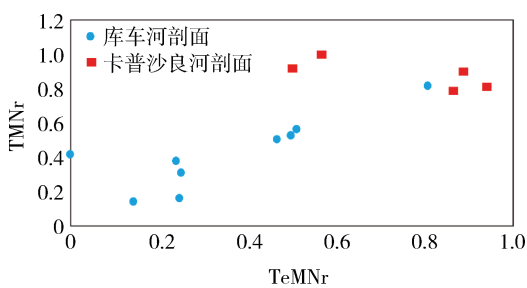


图 6 库车坳陷腐殖煤 TMNr 与 TeMNr 关系
Fig. 6 Relationship between TMNr and TeMNr of humic coal in Kuqa Depression

3.2.2 菲系列化合物

菲系列是三个稠环的化合物。多种生源类型的化合物均可以是其来源,如高等植物来源的树脂二萜类、菌藻类来源的长链三环萜烷,主要以藻类来源的甾烷等,均可以是其生物前身物。宋长玉等^[42]认为,在半咸水-咸水的富含菌类和藻类生源的烃源岩中,易于生成 9-甲基菲(9-MP),而在弱还原环境且以高等植物为主要生源的煤中,1-甲基菲(1-MP)较

9-MP 丰富。在任何成熟度条件下,海相有机质中的 9-MP 含量都很高,认为该化合物与变形虫中具有甾骨架的四环化合物有关。

研究表明,库车坳陷中生界库车河与卡普沙良河剖面的腐殖煤中菲系列化合物的分布特征同样较为复杂,库车河剖面与卡普沙良河剖面煤岩中菲系列化合物的分布具有相同的趋势,主要为甲基菲>菲>二甲基菲>三甲基菲。而在总体含量上库车河剖面腐殖煤样品的菲化合物明显高于卡普沙良河剖面腐殖煤样品,卡普沙良河剖面腐殖煤甲基菲、二甲基菲以及三甲基菲等多甲基菲类化合物的含量具有明显优势(图 7)。

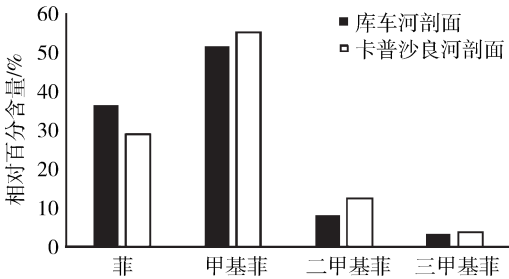


图 7 库车坳陷腐殖煤菲系列相对百分含量
Fig. 7 Relative percentage of phenanthrene of humic coal in Kuqa Depression

库车河剖面的腐殖煤甲基菲总体含量高于卡普沙良河剖面的腐殖煤,但是卡普沙良河剖面大部分煤样的 9-MP 含量明显高于 1-MP,明显与库车河剖面大部分煤样的甲基菲的分布不同(图 7)。从成熟度与 9-MP/1-MP 的相互关系特征来看,成熟度较低($R_o=0.5\% \sim 0.7\%$)的库车河剖面腐殖煤样品中 9-MP/1-MP 值与成熟度之间的线性相关不明显。卡普沙良河剖面的腐殖煤的成熟度($1.10\% \sim 1.49\%$)与 9-MP/1-MP 具有一定的线性关系,表现为随着成熟度的增大 9-MP/1-MP 逐渐增大,达到一定值后趋于稳定。表明库车河剖面与卡普沙良河剖面煤岩中 9-MP 与 1-MP 含量变化的差异性受到一定成熟度的影响,其样品点分布也存在成熟度相似但 9-MP/1-MP 含量偏大的情况(图 8(a))。研究结果显示库车河剖面的大部分腐殖煤样品中 9-MP 与 1-MP 含量在沉积环境变化时分化效果也异常明显(图 8(b))。同时对比于宋长玉等^[42]的研究成果可以发现,库车河与卡普沙良河剖面的煤样在生源同为腐殖煤的情况下 9-MP/1-MP 的分布模式所表现出来的差异性揭示了卡普沙良河剖面的煤样所处的环境发生了明显的变化。事实上,9-MP/1-MP 与 Pr/Ph 值也有一定的对应关系, Pr/Ph 值相对较高

的库车河剖面腐殖煤,9-MP/1-MP 总体较低,常低于 0.6;而 Pr/Ph 小于 1 的卡普沙良河剖面腐殖煤,则 9-MP/1-MP 总体上大于 0.8(图 8(c)),即菌藻类生源的比例相对略高。综上所述,成熟度与沉积环境的变化共同影响了 9-MP/1-MP 含量的变化。

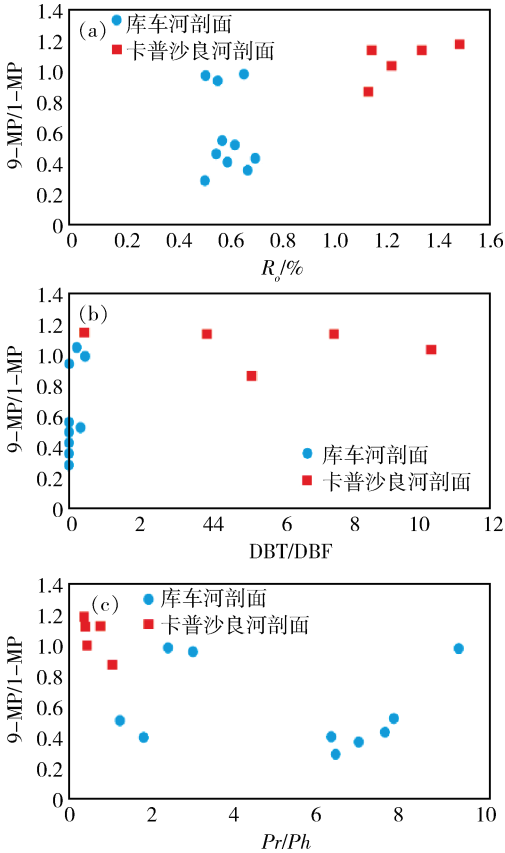


图 8 库车坳陷腐殖煤 R_o 、DBT/DBF、 Pr/Ph 与 9-MP/1-MP 关系
Fig. 8 Relationship between R_o 、DBT/DBF、 Pr/Ph and 9-MP/1-MP of humic coal in Kuqa Depression

3.2.3 三萜系列化合物

库车坳陷库车河剖面与卡普沙良河剖面腐殖煤三萜系列具有一定的特殊性(表 2)。总体特征为部分样品的氧萜(OF)系列过高,萜(F)系列化合物丰度过低,甚至在部分样品中不能检测出萜系列化合物。

从三萜系列的组成特征来看(图 9),库车河剖面的腐殖煤样品在三角图中的分布靠近 OF,这在煤系地层中也是不多见的。但是卡普沙良河剖面的煤样则表现出完全不同的分布趋势,卡普沙良河剖面腐殖煤样品在三角图中的分布靠近 SF(硫萜)含量 100%的顶角,同样是腐殖煤但它们的三萜系列化合物分布特征则差异性明显。此外,从库车河剖面与卡普沙良河剖面腐殖煤总硫萜与总氧萜的分布来看(图 10),库车河剖面的煤样样品点主要集中于

氧化性增强区域而卡普沙良河面的腐殖煤样品点则表现出逐渐向还原环境过渡的变化趋势。

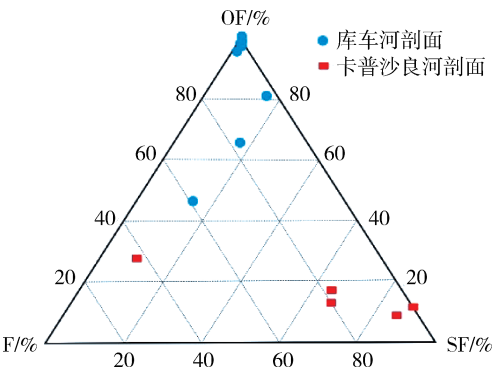


图 9 库车坳陷腐殖煤 F-SF-OF 相对百分含量三角图
Fig. 9 Tricyclic diagram about relative content of F-SF-OF of humic coal in Kuqa Depression

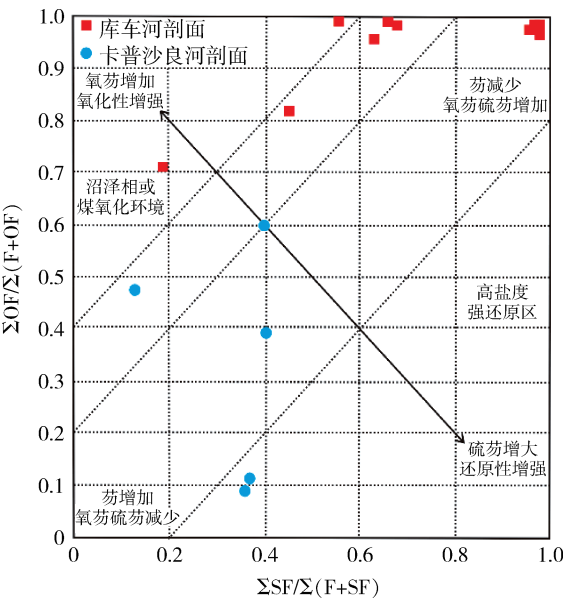


图 10 库车坳陷腐殖煤 $\Sigma SF/\Sigma(F+SF)$ 与 $\Sigma OF/\Sigma(F+OF)$ 关系
Fig. 10 Relationship between $\Sigma SF/\Sigma(F+SF)$ and $\Sigma OF/\Sigma(F+OF)$ of humic coal in Kuqa depression
(资料来源:文献[43])

3.3 芳烃馏分差异性的原因探究

通过对库车坳陷库车河剖面 and 卡普沙良河剖面腐殖煤饱和烃生物标志化合物研究发现,两个剖面腐殖煤的甾烷类化合物分布模式亦存在较大的差别。库车河剖面沼泽成煤环境腐殖煤中 $C_{27}\alpha\alpha\alpha R$ 、 $C_{28}\alpha\alpha\alpha R$ 、 $C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ 规则甾烷以 $C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ 为主峰的反“L”型分布,表明其母质主要为高等植物,其所含有的甲基甾烷丰度较低,无明显菌藻类输入特征;卡普沙良河剖面海侵环境下腐殖煤中 $C_{27}\alpha\alpha\alpha R$ 、 $C_{28}\alpha\alpha\alpha R$ 、 $C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ 规则甾烷以 $C_{27}\alpha\alpha\alpha R$ 为主峰的不对称“V”

字型分布^[44-45],具有较为丰富的甲基甾烷,表明其沉积于湖相或海相还原环境含有较为丰富的菌藻类生物的输入^[46-47]。此外,库车河剖面腐殖煤 Pr/Ph 范围为 3.25~9.29,表征沉积环境氧化性较强,伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷比值分别介于 0.02~0.12 之间,表征淡水沉积环境;而卡普沙良河剖面腐殖煤 Pr/Ph 范围分别为 0.22~0.91,指示强还原沉积环境,伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷比值分别介于 0.15~0.33 指示微咸水-咸水的沉积环境^[48]。

值得注意的是,卡普沙良河剖面显示异常高 $C_{27}\alpha\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ 甾萜类化合物比值(分布在 0.89~1.09 之间),这与海侵作用有关^[49],海侵可引起甾烷化合物分布和组成的巨大变化,即海洋微生物活性很强。更重要的是,微生物对有机物的转化导致了有机物输入来自低等水生生物的现象,尽管煤岩显微组分与热解分析仍然呈现出 III 型有机质的特征。沉积环境对甾类化合物分布和组成的影响明显大于成熟度对甾类化合物分布和组成的影响,也就是说, C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 甾类化合物的相对丰度不能代表库车坳陷卡普沙良河剖面腐殖煤的原始有机质输入。

萜系列中库车河剖面腐殖煤相较于卡普沙良河剖面具有更高含量的 1,2,5-TMN、1,2,5,6-TeMN 含量以及 1,2,5-TMN/1,3,7-TMN 值,高等植物生源的特征明显。卡普沙良河剖面腐殖煤高等植物生源不明显,或者高等植物生源因为沉积环境等其他因素的影响而发生变化。除此之外两个剖面的菲系列化合物也表现出不相之特征,高含量 9-MP 的卡普沙良河剖面腐殖煤与高含量 1-MP 的库车河剖面腐殖煤都表明库车河剖面腐殖煤为典型的高等植物生源,但卡普沙良河剖面腐殖煤的芳烃分布却具有海相物质的特征,那么影响其出现差异的原因可能是成熟度,也可能是沉积环境的变化。上文中针对萜系列化合物与菲系列化合物的特征研究已经发现成熟度的影响并不是库车河与卡普沙良河两个不同剖面的腐殖煤萜系列与菲系列化合物产生差异性的主要影响因素,那么造成萜系列与菲系列化合物分布特征差异的主要原因为沉积环境的变化。

芳烃馏分组成中氧芬系列相对含量与 Pr/Ph 值之间是存在较好的正相关关系的。由此可见,库车河剖面 Pr/Ph 较高的煤系中氧芬系列含量较高的特征是可以确信的。硫芬系列化合物在卡普沙良河剖面腐殖煤中的含量较大,但总体上随着 Pr/Ph 值的降低,含硫化合物含量相对增加,进一步反映了沉积环境与有机质成岩作用过程的关系。总体上从三芬系列的特征来看,库车河剖面具有更高的氧芬

偏向氧化环境,但卡普沙良河剖面的氧芴含量低,硫芴含量却异常的高,与库车河剖面的腐殖煤样的形成环境形成鲜明对比。这说明卡普沙良河剖面的沉积环境更偏向于还原的沉积环境。但是卡普沙良河剖面所取样品为腐殖煤,具有典型的高等植物生源,上文的研究却显示其具有海相生源特征,这表明在卡普沙良河剖面沉积环境逐渐趋于还原的情况下,位于卡普沙良河的高等植物在生烃过程中经受了细菌以及噬菌体的生物改造作用,导致其芳烃的分布特征发生明显的差异。而导致其环境转向还原的原因可能是海侵作用的影响,这与前人针对库车坳陷的生标特征分布、沉积相以及构造演化研究的研究结果相一致^[50-51],均表明卡普沙良河剖面经历过短暂海侵并转化为水体逐渐变深且还原的湖相环境。

4 结 论

1) 库车河剖面与卡普沙良河剖面腐殖煤芳烃类化合物的组成以及含量存在明显的差异性,库车河剖面腐殖煤芳烃化合物的分布具有明显氧化环境以及高等植物输入特征,而卡普沙良河剖面腐殖煤芳烃分布特征与常规腐殖煤相异,与还原环境海相生源关系密切。

2) 两个剖面腐殖煤芳烃宏观组成特征差异迥然,前者富含含氧芳烃化合物,相反后者富含含硫芳烃化合物,表明两者沉积环境有所差异。

3) 就芳烃内组成而言,库车河剖面腐殖煤含有丰富的 1,2,5-TMN、1,2,5,6-TeMN、1-MP 等化合物,具有明显的高等植物生源之特征;与之相反卡普沙良河剖面腐殖煤则富含 1,3,7-TMN、9-MP 等化合物,表明这些化合物的来源可能与海水作用有关。

4) 库车河剖面腐殖煤与卡普沙良河剖面腐殖煤芳烃组成的差异性,揭示了卡普沙良河剖面腐殖煤在成烃时受到短暂海侵作用的影响,微生物对原生的高等植物进行了一定程度生烃改造,使其呈现出低等水生生物母质贡献特征。

参考文献

[1] ORR W L, GRADY J R. Perylene in basin sediments off southern California[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1967, 31(7): 1201-1209.

[2] SIMONEIT B R T. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41(4): 463-476.

[3] SIMONEIT B R T. Cyclic terpenoids of the geosphere[J]. *Methods in Geochemistry & Geophysics*, 1986, 24: 43-99.

[4] PüTTMANN W, VILLAR H. Occurrence and geochemical significance of 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(11): 3023-3029.

[5] ALEXANDER R, LARCHER A V, KAGI R I, et al. An oil-source correlation study using age-specific plant-derived aromatic biomarkers[J]. *Biological Markers in Sediments and Petroleum*, 1992, 1: 210-221

[6] RADKE M, WELTE H D. The Methylphenanthrene Index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons[J]. *Advances in Organic Geochemistry*, 1983, 3: 504-512.

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

[8] 包建平, 王铁冠, 周玉琦. 甲基菲比值与有机质热演化的关系[J]. *石油天然气学报*, 1992, 14(4): 8-13.

BAO Jianping, WANG Tieguan, ZHOU Yuqi. Relationship between methylphenanthrene ratio and thermal evolution of organic matter[J]. *Journal of Petroleum and Gas*, 1992, 14(4): 8-13.

[9] HUGHES W B. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources[J]. *AAPG Special Volumes*, 1984, 30: 181-196.

[10] SARGENT S, STRANSKY P O. Diabenzofuran[C] // London: *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 1984

[11] LI J G, LI M, WANG Z Y. Dibenzofuran series in terrestrial source rocks and crude oils and applications to oil-source rock correlations in the Kuiche depression of Tarim Basin, NW China[J]. *Acta Geochimica*, 2004, 23(2): 113-123.

[12] 郭建军, 陈践发, 师生宝, 等. 塔中奥陶系原油的地球化学特征及其来源[J]. *沉积学报*, 2009, 27(4): 732-739.

GUO Jianjun, CHEN Jianfa, SHI Shengbao, et al. Origin and geochemical characteristics of ordovician oils from Tazhong Uplift[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2009, 27(4): 732-739.

[13] 包建平, 朱翠山, 汪立群. 柴达木盆地西部原油地球化学特征对比[J]. *石油与天然气地质*, 2010, 31(3): 353-359.

BAO Jianping, ZHU Cuishan, WANG Liqun. Geochemical characteristic comparison of crude oil samples from the western Qaidam Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2010, 31(3): 353-359.

[14] 潘志清, 黄第藩, 林壬子. 盐湖相原油和生油岩中芳烃及硫化芳烃的分布特征[J]. *石油与天然气地质*, 1988, 9(4): 49-57.

PAN Zhiqing, HUANG Difan, LIN Renzi. Distribution characteristics of aromatic hydrocarbons and sulfurized aromatic hydrocarbons in salt lake facies crude oil and source rocks[J]. *Oil & Gas Geology*, 1988, 9(4): 49-57.

[15] 姜乃煌, 诸长鼎, 高一军. 萜烯的非高等植物成因[J]. *石油勘探与开发*, 1994, 21(5): 24-28, 118-119, 123.

JIANG Naihuang, ZHU Changling. Causes of formation of non-higher plants of Terrene[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1994, 21(5): 24-28, 118-119, 123.

[16] 张立平, 黄第藩, 廖志勤. 密执安盆地志留系碳酸盐岩中高含量的萜烯和甲基萜烯化合物[J]. *科学通报*, 1999, 44(13): 1425-1428.

ZHANG Liping, HUANG Difan, LIAO Zhiqin. High content of ene and methyl ene compounds in the Silurian carbonate

- rocks in the Michigan Basin[J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(13): 1425-1428.
- [17] MOLDOWAN J M, SEIFERT W K, GALLEGOS E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks[J]. AAPG Bulletin, 1985, 69(8): 1255-1268.
- [18] CHAKHMAKHICHEV A. Saturate biomarkers and aromatic sulfur compounds in oils and condensates from different source rock lithologies of Kazakhstan, Japan and Russia[J]. Organic Geochemistry, 1995, 23(4): 289-299.
- [19] WILLIAM B H, HOLBA A G, DZOU L I P, et al. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(17): 3581-3598.
- [20] 朱扬明. 塔里木原油芳烃的地球化学特征[J]. 地球化学, 1996, 25(1): 10-18.
ZHU Yangming. Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons in Tarim crude oil[J]. Geochimica, 1996, 25(1): 10-18.
- [21] 妥进才. 柴达木盆地第三系芳烃的地球化学: 二环芳烃与多环芳烃的关系[J]. 石油实验地质, 1996, 18(4): 406-412.
TUO Jincai. Geochemistry of tertiary aromatic hydrocarbons in Qaidam basin: relationship between bicyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Experimental Petroleum Geology, 1996, 18(4): 406-412.
- [22] 夏燕青. 联苯系列化合物与苯并萘噻吩系列化合物的形成机制[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1998(4): 262.
XIA Yanqing. The formation mechanism of biphenyl series compounds and benzonaphthalenethiophene series compounds [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1998(4): 262.
- [23] 李素梅, 庞雄奇, 金之钧, 等. 沉积物中 NSO 杂环芳烃的分布特征及其地球化学意义[J]. 地球化学, 2001, 30(4): 347-352.
LI Sumei, PANG Xiongqi, JIN Zhijun, et al. Characteristics of NSO's compounds in sediment and their geochemical significance[J]. Geochimica, 2001, 30(4): 347-352.
- [24] 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.
WANG Tieguan, HE Faqi, LI Meijun, et al. Alkyl dibenzothiophenes: molecular markers for tracing the filling pathway of oil reservoirs[J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(2): 176-182.
- [25] 郝海燕, 赵静, 刘海生, 等. 海洋沉积物中芳香烃预测中国南海潮汕坳陷油气圈闭方法[J]. 石油学报, 2018, 39(5): 528-540.
HAO Haiyan, ZHAO Jing, LIU Hiansheng, et al. Prediction of oil and gas reservoir traps by aromatic hydrocarbons from seabed sediments in Chaoshan depression, South China Sea[J]. Acta Petrolei Sinica, 2018, 39(5): 528-540.
- [26] 中国兰, 李利, 陈莎. 微生物降解石油源多环芳香烃的研究进展[J]. 土壤, 2018, 50(1): 16-27.
SHEN Guolan, LI Li, CHEN Sha. Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons from crude oils[J]. Soils, 2018, 50(1): 16-27.
- [27] 张敏, 赵红静, 洪艳春, 等. 塔里木盆地海相烃源岩与原油芳烃单体烃碳同位素分布特征及其意义[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, 44(8): 1723-1730.
ZHANG Min, ZHAO Hongjing, HONG Yanchun, et al. The distribution characteristic and its significance of compound specific isotopic composition of aromatic hydrocarbon from marine source rock and oil in the Tarim Basin, Northwest China[J]. Science China: Earth Sciences, 2014, 44(8): 1723-1730.
- [28] 吴保祥, 段毅, 郑朝阳, 等. 煤生烃动力学研究进展[J]. 煤田地质与勘探, 2006, 34(2): 33-37.
WU Baoxiang, DUAN Yi, ZHENG Chaoyang, et al. Research progress on hydrocarbon generation kinetics of coal[J]. Coal Geology & Exploration, 2006, 34(2): 33-37.
- [29] 廖玉宏, 耿安松, 刘德汉, 等. 煤生烃过程中成熟度引起的碳同位素分馏效应[J]. 石油实验地质, 2007, 29(6): 583-588.
LIAO Yuhong, GENG Ansong, LIU Dehan, et al. Carbon isotopic fractionation effect caused by maturity during the generation of coal-pyrolysis hydrocarbons[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2007, 29(6): 583-588.
- [30] 张欣国, 缪九军, 徐良发, 等. 煤岩二次生烃模拟中生烃潜力损耗量研究[J]. 石油实验地质, 2008, 30(4): 396-399, 404.
ZHANG Xinguo, MIE Jiujun, XU Liangfa, et al. An approach to estimation of the potential loss of secondary hydrocarbon generation from the carboniferous, permian coal during simulation experiments[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2008, 30(4): 396-399, 404.
- [31] 蔡杰, 张敏. 四川盆地上三叠统须家河组煤系气源岩芳烃地球化学特征[J]. 石油实验地质, 2013, 35(3): 325-331.
CAI Jie, ZHANG Min. Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons in coal-measure gas source rocks of the upper triassic Xujiahe Formation in the Sichuan Basin[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2013, 35(3): 325-331.
- [32] 卢双舫, 赵锡嘏, 王子文, 等. 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, 1996, 17(1): 47-53.
LU Shuangfang, ZHAO Xixia, WANG Ziwen, et al. The characteristics of aromatic products of hydrocarbon generated from coal[J]. Acta Petrolei Sinica, 1996, 17(1): 47-53.
- [33] 曾凡刚, 王铁冠, 吴朝东. 广西钦州稔子坪矿褐煤地球化学特征: 芳烃馏分的生物标志物组合[J]. 石油与天然气地质, 2000, 21(2): 123-126.
ZENG Fan'gang, WANG Tieguan, WU Chaodong. Geochemical characteristics of brown coal from Nianziping mine, Qinzhou, Guangxi: biomarker assemblages of aromatic fraction[J]. Oil & Gas Geology, 2000, 21(2): 123-126.
- [34] 郭继刚, 庞雄奇, 刘丹丹, 等. 库车坳陷中、下侏罗统煤系烃源岩排烃特征及资源潜力评价[J]. 天然气地球科学, 2012, 23(2): 327-334.
GUO Jigang, PANG Xiongqi, LIU Dandan, et al. Hydrocarbon expulsion for middle-lower Jurassic coal measures and evaluation of potential resource in Kuqa Depression[J]. Natural Gas Geoscience, 2012, 23(2): 327-334.
- [35] 卢斌, 李剑, 冉启贵, 等. 塔里木盆地库车坳陷东部烃源岩热模

拟轻烃特征及成因判识[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(6): 1129-1136.

LU Bin, LI Jian, RAN Qigui, et al. Geochemical characteristics and genetic identification of light hydrocarbon generated in the thermal pyrolytic experiments of source rocks from the East of Kuqa Depression, Tarim Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(6): 1129-1136.

[36] 张俊, 陈建平, 张春明, 等. 库车坳陷煤生物标志物组成随成熟度的变化特征[J]. 石油天然气学报, 2002, 24(2): 27-29.

ZHANG Jun, CHEN Jianping, ZHANG Chunming, et al. Relationships between biomarker composition and maturity in coal of Kuche Depression[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2002, 24(2): 27-29.

[37] 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.

[38] RADKE M, RULLKTER 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.

[39] VAN A B G K, BASTOW T P, ALEXANDER R, et al. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing[J]. Organic Geochemistry, 1999, 30(10): 1213-1227.

[40] BASTOW T P, ALEXANDER R, SOSROWIDJOJO I B, et al. Pentamethylnaphthalenes and related compounds in sedimentary organic matter[J]. Organic Geochemistry, 1998, 28(9-10): 585-595.

[41] 李水福, 何生. 原油芳烃中三芴系列化合物的环境指示作用[J]. 地球化学, 2008, 37(1): 45-50.

LI Shuifu, HE Sheng. Geochemical characteristics of dibenzothiophene, dibenzofuran and fluorene and their homologues and their environmental indication[J]. Geochimica, 2008, 37(1): 45-50.

[42] 宋长玉, 金洪蕊, 刘璇, 等. 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, 2007, 29(2): 183-187.

SONG Changyu, JIN Hongrui, LIU Xuan, et al. Distribution of methyl phenanthrene in sediments and its impacting on maturity parameters[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2007, 29(2): 183-187.

[43] SUMMONS R E, VOLKMAN J K, BOREHAM C J. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(11): 3075-3082.

[44] 侯读杰, 张林晔. 中国东部第三系陆相沉积中的甲藻甾烷: 海侵指相的标志物? [J]. 地质论评, 1997, 43(5): 524-528.

HOU Dujie, ZHANG Linye. Dinosteranes in the tertiary terrestrial deposits, eastern China: the marker of marine transgression facies? [J]. Geological review, 1997, 43(5): 524-528.

[45] GOODWIN N S, MANN A L, PATIENCE R L. Structure and significance of C₃₀ 4-methyl steranes in lacustrine shales and oils[J]. Organic Geochemistry, 1988, 12(5): 495-506.

[46] DAMSTÉ J S S, KENIG F, KOOPMANS M P, et al. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(9): 1895-1900.

[47] HOU D J, LI M W, HUANG Q H, et al. Marine transgression events in the gigantic freshwater lake Songliao: paleontological and geochemical evidence[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(7-8): 763-768.

[48] 阎福礼, 卢华复, 贾东, 等. 塔里木盆地库车坳陷中、新生代沉降特征探讨[J]. 南京大学学报(自然科学版), 2003, 39(1): 31-39.

YAN Fuli, LU Huaxia, JIA Dong, et al. The meso-cenozoic subsidence features of Kuqa Depression, Tarim Basin[J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 2003, 39(1): 31-39.

[49] 陈荣林. 再论塔里木盆地中侏罗世的海泛事件沉积[J]. 石油实验地质, 1995, 10(4): 311-315.

CHEN Ronglin. Discussing again on the middle jurassic pan-flooding event deposition in the Tarim Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 1995, 10(4): 311-315.

[50] 周世新, 李原, 张中宁, 等. 库车坳陷中生代海侵事件对有机质的影响[J]. 沉积学报, 1999, 17(1): 106-111.

ZHOU Shixin, LI Yuan, ZHANG Zhongning, et al. Influence on organic matter caused by mesozoic transgressive events in the Kuqa Depression, Tarim Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(1): 106-111.

[51] TENG L, ZHANG M. Origin and significance of 2-and 3-methylalkanes in coal and carbonaceous mudstone from the Kuqa depression, Tarim Basin[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2021, 14(18): 1-12.