



移动扫码阅读

李新,赵巧静,王俊,等. 陕西韩城桑树坪矿 11 号煤的可溶有机质组成及成因分析[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(6): 137-146.
LI Xin, ZHAO Qiaojing, WANG Jun, et al. Composition of soluble organic matter and its causes of No. 11 coal from Sangshuping Mine, Shaanxi Province[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(6): 137-146.

陕西韩城桑树坪矿 11 号煤的可溶有机质组成及成因分析

李新¹,赵巧静^{1,2},王俊¹,王泽伟¹,杨彦利¹,赵存良²

(1. 河北工程大学 地球科学与工程学院, 河北 邯郸 056038; 2. 河北省资源勘测研究重点实验室, 河北 邯郸 056038)

摘要:以桑树坪矿 11 号煤 8 个样品为研究对象进行有机地球化学研究, 利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)、X 射线荧光光谱分析(XRF)测试方法, 结合工业分析、形态硫、随机镜质组反射率的测试结果, 综合分析陕西韩城矿区桑树坪矿 11 号煤有机质的母质来源及成煤环境。结果表明, 煤样全硫含量均值 3.29%, 油浸随机镜质组反射率均值为 2.01%, 为高硫贫煤。常量元素指相参数表明, 煤样主要形成于还原沉积环境。饱和烃中的正构烷烃碳数分布存在前峰型及后峰型 2 种类型, 前峰型主碳峰为 C₁₆, 后峰型主碳峰为 C₂₆; 结合 $\sum C_{22}^-/\sum C_{23}^+$ 、 $(C_{21}+C_{22})/(C_{28}+C_{29})$ 、Pr/nC₁₇、Ph/nC₁₈ 等分布特征指示煤样有机质母质来源于水生生物和高等植物的双重贡献。OEP 值处于 0.49~1.05, 均值为 0.84, 指示桑树坪 11 号煤经历了不同程度的生物降解。饱和烃甾萜烷化合物分析中, $w(T_s)/w(T_m)$ (T_s 为 18 α (H)-22、29、30 三降霍烷, T_m 为 17 α (H)-27、29、30 三降霍烷) 处于 0.83~1.21, $w(T_s)/[w(T_s)+w(T_m)]$ 在 0.45~0.55, 说明煤样热演化程度较高; 芳烃化合物分析中, 三甲基萘的甲基重排作用及甲基菲指数的分布特征均表示与煤样较高的热演化程度相关。芳烃化合物以萘系列、菲系列和联苯系列为主, 且三芴系列(氧芴 OF、硫芴 SF、芴 F) 中含硫系列化合物明显高于含氧系列, 同样指示了盐度较高偏还原条件的成煤环境。

关键词: 桑树坪矿; 高硫煤; 有机地球化学; 可溶有机质; 成煤环境; 气相色谱-质谱联用仪

中图分类号: P618.11

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2023)06-0137-10

Composition of soluble organic matter and its causes of No. 11 coal from Sangshuping Mine, Shaanxi Province

LI Xin¹, ZHAO Qiaojing^{1,2}, WANG Jun¹, WANG Zewei¹, YANG Yanli¹, ZHAO Cunliang²

(1. School of Earth Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Hebei Key Laboratory of Resource Survey and Research, Handan 056038, China)

Abstract: Eight samples of No.11 coal in Sangshuping Mine were used for organic geochemical study, Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and X-ray fluorescence spectrometry (XRF) were combined with the test results of proximate analysis, sulfur forms and random vitrinite reflectance, the organic matter sources and coal-forming environment of No.11 coal from the Sangshuping mine, Shaanxi Province were comprehensively analyzed. The results indicate that the total sulfur content of the coal sample is 3.29%, and the mean vitrinite oil-leaching reflectance is 2.01%, which is high-sulfur lean coal. The phase parameters of major elements indicate that the coal samples are mainly formed in reductive sedimentary environment. There are two types of carbon number distribution of n-alkanes in saturated hydrocarbon: the front peak type main carbon peak is C₁₆, and the back peak type is main carbon C₂₆; Combined with the distribution characteristics of $\sum C_{22}^-/\sum C_{23}^+$ 、 $(C_{21}+C_{22})/(C_{28}+C_{29})$ 、Pr/nC₁₇、Ph/nC₁₈ indicated that the parent material of organic matter come from aquatic organisms and higher plants. The OEP value was between 0.49 to 1.05, with an average value of 0.84, indicating that No.11 coal of Sangshuping has undergone different degrees of biodegradation. In the analysis of saturated hydrocarbon steroidal terpanes, the ratio of $w(T_s)/w(T_m)$ is between 0.83-1.21 and $w(T_s)/[w(T_s)+w(T_m)]$ is between 0.45-0.55, indicating that the thermal evolution degree of coal sample is high. In the analysis of aromatic compounds, the methyl rearrangement of trimethylnaphthalene and the distribution characterist-

收稿日期: 2022-04-24

责任编辑: 周子博

DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-1459

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41330317); 河北省自然科学基金资助项目(D2017402121)

作者简介: 李新(1997—), 女, 河南开封人, 博士研究生。E-mail: 15226103275@163.com

通讯作者: 赵巧静(1982—), 女, 河北石家庄人, 副教授。E-mail: zhaqiaoqing@163.com

ics of methyl phenanthrene index are correlated with the high thermal evolution degree of coal samples. The aromatic hydrocarbons were dominated by naphthalene, phenanthrene and biphenyl series, and the sulfur-containing compounds in the trifluorene series (oxygen-fluorene, sulfur-fluorene, fluorene) are obviously higher than the oxygen-containing compounds, which also indicates the coal-forming environment under higher salinity partial reduction conditions.

Key words: Sangshuping Mine; high sulfur coal; organic geochemistry; soluble organic matter; coal-forming environment; gas chromatograph-mass spectrometry

0 引言

高硫煤形成具有其独特的地质成因,生物标志化合物的研究对揭示沉积过程中形成的演化机制具有重要地质意义^[1-2]。煤样抽提化合物的识别是研究煤有机质的重要基础,对沉积环境、母质来源和有机质的演化阶段等具有探索意义^[3]。可溶有机质中有机硫化物随着煤级增高,表现为以噻吩型化合物为主^[4];可溶性有机物的产量和组成受煤级以及煤成熟度的强烈控制^[5-6];姥植比(Pr/Ph)、C27C29 甾烷等一些分子参数,随着煤级的变化而发生变化,在镜质体反射率 1.1% 附近变化最为明显^[7];煤中有机质正构烷烃的分布可以反应成煤植物的来源、煤样热演化程度以及微生物或无机环境的影响^[8];姥姣烷与植烷的比值(Pr/Ph)可以表明成煤环境的氧化还原程度^[9];奇偶优势指数(OEP)和甲基菲指数(MPI)可以反映煤化程度的高低^[10];甲基菲指数 F1、F2 在指示有机质成熟度时受有机质的类型及岩性的影响较小^[11]。有机地球化学分析可结合同位素相关测试,通过生物标志化合物综合分析成煤环境及泥炭沼泽类型^[12]。

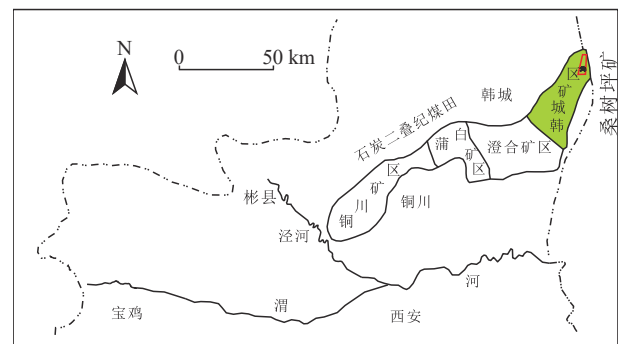
韩城矿区煤炭资源丰富,针对桑树坪煤矿的研究主要集中在煤层气储层物性特征及控制机理^[13-14]、矿物组成及化学成分^[15]、不同关键金属组合类型富集的控制因素^[16]等方面,但对煤中可溶有机质的组成特征研究较少。借此以桑树坪 11 号煤为研究对象,在工业分析、常量元素分析基础上,重点对有机抽提化合物进行相关分析,探讨煤中生物标志化合物参数差异性对高有机硫煤的成因、成煤环境、母质来源等响应,对有机硫化物的种类的分析可为煤炭资源高效清洁利用提供理论基础,为煤炭资源的综合利用奠定基础。

1 地质概况

韩城矿区位于渭北石炭-二叠纪煤田东部(图 1a),含煤地层主要为上石炭统太原组和下二叠统山西组^[15]。桑树坪煤矿处于韩城矿区最北端,11 号煤位于太原组中下部,为井田内的中厚煤层^[17]。11 号煤直接顶板以粉砂岩为主,局部为中、细砂岩,直接底板为泥岩(图 1b)。

2 样品采集与分析方法

依照国家标准《煤层煤样采取方法》(GB/T 482—2008)对桑树坪 11 号煤结合实际情况进行分层取样,每 20 cm 采取一个样品,共采集 8 个煤样。为减少样品污染和氧化,用铝箔迅速包好放入自封袋保存(表 1)。根据国家标准 GB/T 212—2008、GB/T 215—2003 对磨筛好的煤样进行工业分析、形态硫的测定。称取 10 g 煤样(200 目,0.075 mm)使用已精馏的二氯甲烷(科密欧,分析纯)进行索氏抽提(抽提 48 h)



(a) 采样位置

地层	柱状 1:500	厚度/m	
下二叠统	山西组	2.00	煤
		2号0.85	
		1.27	
		6.70	
		3.60	
		2.70	
		3号5.45	
		1.89	
		10.33	
		4.30	
上石炭统	太原组	9.82	泥岩
		21.67	
		6.30	
		4.03	
		11号3.20	
		1.17	
		10.84	
		3.51	
		6.04	
		6.04	
奥陶系	峰峰组		石灰岩

(b) 地层柱状

图 1 采样位置及地层柱状图^[17]

Fig. 1 Sampling location and stratigraphic histogram^[17]

表 1 桑树坪矿 11 号煤的工业分析、形态硫分析结果

Table 1 Proximate analysis and sulfur forms of No.11 coal from the Sangshuping Mine

样品编号	$M_{ad}/\%$	$A_d/\%$	$V_{daf}/\%$	$S_{t,d}/\%$	$S_{p,d}/\%$	$S_{s,d}/\%$	$S_{o,d}/\%$	$S_{o,daf}/\%$	S_o/S_t	$R_{o,ran}/\%$
SSP11-1	1.01	30.63	18.03	3.03	0.87	0.22	1.94	2.8	0.64	1.98
SSP11-2	0.81	29.14	17.61	2.99	0.86	0.20	1.94	2.74	0.65	1.97
SSP11-3	1.06	36.37	19.06	2.97	0.86	0.28	1.83	2.88	0.62	2.01
SSP11-4	1.64	45.77	11.94	5.00	2.76	0.08	2.17	4.00	0.43	2.04
SSP11-5	0.76	39.83	19.73	3.36	1.61	0.16	1.58	2.63	0.47	2.04
SSP11-6	0.92	44.93	12.23	2.74	1.22	0.31	1.20	2.18	0.44	2.01
SSP11-7	1.01	34.47	17.85	2.71	0.99	0.25	1.46	2.23	0.54	2.02
SSP11-8	1.11	28.58	17.19	3.48	2.82	0.51	0.15	0.21	0.04	1.97
煤样均值	1.04	36.22	16.71	3.29	1.50	0.25	1.53	2.46	0.48	2.01

注: M_{ad} 为水分; A_d 为灰分; V_{daf} 为挥发分; $S_{t,d}$ 为全硫; $S_{p,d}$ 为黄铁矿硫; $S_{s,d}$ 为硫酸盐硫; $S_{o,d}$ 为有机硫; $R_{o,ran}$ 为随机镜质组反射率; S_o/S_t 为有机硫占全硫比重。

及柱色谱分离实验(40 mg 样品分别使用40 mL 正己烷、40 mL 二氯甲烷、40 mL 无水甲醇进行淋洗),分离后的饱和烃通过色谱-质谱联用仪(AgilentGC 7890b-MSD 5977)进行测试分析。气相色谱测试条件为:柱箱温度初始值 60 °C,保持 5 min,以 4 °C/min 速率升至 300 °C,保持 15 min,载气为氦气。质谱工作条件为:电子轰击源,电子能量为 70 eV,扫描 50 ~ 650 Da,使用 MSD ChemStation 系统处理数据^[18]。

3 结果与讨论

3.1 工业分析与形态硫分析

煤样随机镜质组反射率在 1.97% ~ 2.04%,均值为 2.01;灰分变化范围 28.58% ~ 45.77%,均值为 36.22%;挥发分为 17.19% ~ 19.73%,均值为 16.71%;全硫含量 2.71% ~ 5.00%,均值为 3.29%。据此,11 号煤为中-高灰分、低挥发分、高硫贫煤。除 SSP11-

8 外,有机硫含量占全硫比例均在 43% 以上,见表 1。

3.2 常量元素分析

煤中灰分的常量元素通常以各种不同矿物形式存在,主要载体有硅酸盐、磷酸盐、氧化物、氢氧化物等矿物(表 2)^[19-20]。根据不同来源元素分布规律,赵师庆^[21]以华北晚古生代煤为研究对象提出灰成分指数($I_A=[w(Fe_2O_3)+w(CaO)+w(MgO)]/[w(SiO_2)+w(Al_2O_3)]$)及全硫含量作为泥炭沼泽还原程度的分析参数,由陆相至海相 I_A 指数变大。同时,根据煤中硫分指相意义,易同生等^[22]提出 3 个灰成分指相参数酸碱指数(I_{AA})、盐度指数(I_S)和滞留指数(I_R),指示不同沉积环境的变化趋势。

由表 2 知,与中国煤中常量元素氧化物的均值相比,桑树坪煤样 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 K_2O 高于中国煤,分别是中国煤的 1.96、2.03、1.97、1.60、

表 2 桑树坪 11 号煤常量元素分析结果

Table 2 Major elements analysis of Sangshuping No.11 coal samples

样品	各元素质量分数/%								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5
SSP11-1	14.69	10.52	2.18	0.59	0.23	1.56	0.77	0.02	0.06
SSP11-2	13.82	10.38	1.98	0.47	0.23	1.43	0.66	0.10	0.06
SSP11-3	17.02	12.64	2.87	0.68	0.27	1.75	0.90	0.16	0.08
SSP11-4	19.07	13.97	7.36	0.84	0.34	2.71	1.13	0.25	0.09
SSP11-5	19.88	14.12	3.01	0.57	0.24	1.04	0.79	0.09	0.10
SSP11-6	19.85	14.43	5.36	0.80	0.37	2.57	1.18	0.27	0.11
SSP11-7	15.80	11.21	3.03	0.68	0.24	2.44	0.83	0.16	0.09
SSP11-8	12.53	9.62	2.71	0.53	0.19	2.24	0.62	0.09	0.05
煤样均值	16.58	12.11	3.56	0.65	0.26	1.97	0.86	0.14	0.08
中国煤(均值) ^[23]	8.47	5.98	4.85	0.33	0.22	1.23	0.19	0.16	0.09

4.53倍, MgO含量相当, Fe₂O₃、Na₂O、P₂O₅含量较低。煤灰成分指数 I_A 在 0.03 ~ 0.22 时, 煤层形成于未受海水影响的较弱还原条件陆相沼泽环境; 在 0.23 ~ 1.23 时, 煤层形成于受海水影响的较强还原条件泥炭沼泽环境^[21]。通过表 3 发现, 桑树坪煤 I_A 值处于 0.13 ~ 0.23, 均值为 0.20, 推断桑树坪 11 号煤形成于弱还原陆相沼泽沉积环境。通常利用煤灰成分作为地球化学指标时, 应选择后生矿化较弱的煤, 且

煤灰分较高时, 应该考虑后生矿物的影响^[24]。在利用煤灰成分作为成煤环境指标时, 可结合其有机地球化学特征进行综合分析。

通常在还原环境且处于微咸水-半咸水的状态时, 植物遗体凝胶化程度增大, 致使 SO₄²⁻ 与凝胶化物质更易结合, 有机硫含量增加^[25]。SSP11-8 样品, 酸碱指数、滞留指数相对较低, 说明样品代表的分层形成于偏碱性弱水动力泥炭沼泽环境, 见表 3。

表 3 研究区指相参数计算结果

Table 3 The results of indicating facies parameters

样品	灰成分指数(I_A)	酸碱指数(I_{AA})	盐度指数(I_S)	滞留指数(I_R)
SSP11-1	0.16	14.04	0.07	0.18
SSP11-2	0.15	14.61	0.06	0.17
SSP11-3	0.17	14.68	0.06	0.19
SSP11-4	0.32	10.81	0.08	0.16
SSP11-5	0.13	26.58	0.03	0.08
SSP11-6	0.24	11.67	0.07	0.14
SSP11-7	0.21	10.10	0.09	0.15
SSP11-8	0.23	9.12	0.10	0.01

注: $I_A = \frac{w(\text{Fe}_2\text{O}_3) + w(\text{CaO}) + w(\text{MgO})}{w(\text{SiO}_2) + w(\text{Al}_2\text{O}_3)}$; $I_{AA} = \frac{w(\text{SiO}_2) + w(\text{Al}_2\text{O}_3)}{w(\text{MgO}) + w(\text{CaO})}$; $I_S = \frac{w(\text{MgO}) + w(\text{CaO})}{w(\text{SiO}_2) + w(\text{Al}_2\text{O}_3) + w(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$;
 $I_R = \frac{w(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{w(\text{SiO}_2) + w(\text{Al}_2\text{O}_3) + w(\text{MgO}) + w(\text{CaO})}$ 。

3.3 饱和烃分析

3.3.1 饱和烃可溶有机质的组成特征

煤中抽提化合物的相关参数能够反映有机质的成熟度及母质来源^[26]。煤样中芳烃质量大于饱和烃,

其饱和芳比在 0.05 ~ 0.42(表 4), 均值为 0.15, 说明有机质的来源可能与高等植物输入有关, 同时也需要考虑有机质的降解作用^[27]。

表 4 样品可溶有机抽提物含量分布

Table 4 Content of extracts of coal samples

样品编号	含量/mg					饱和芳比
	可溶有机质	饱和烃	芳香烃	非烃	沥青质	
SSP11-1	13.6	0.3	5.9	6.4	1.0	0.05
SSP11-2	14.1	0.8	5.9	6.5	0.9	0.14
SSP11-3	16.3	0.5	4.9	10.1	0.8	0.10
SSP11-4	17.5	0.3	5.8	10.8	0.6	0.05
SSP11-5	15.2	0.5	5.0	9.4	0.3	0.10
SSP11-6	18.5	2.1	5.0	10.1	1.3	0.42
SSP11-7	16.5	0.7	5.5	9.6	0.7	0.13
SSP11-8	27.7	2.0	11.2	13.3	1.2	0.18

3.3.2 饱和烃分布特征与生源指示

煤样正构烷烃碳数范围主要是 C₁₂ ~ C₃₀(表 5), 主碳峰有 C₁₆、C₂₆ 两种类型, 均呈单驮型分布, 并且有不同程度的降解过程(图 2)。后峰型主碳峰为 C₂₆, 母质来源主要为高等植物的输入(图 3), 样品 SSP11-1、SSP11-2、SSP11-3、SSP11-5、SSP11-7 $\sum w(\text{C}_{22}^-)$ /

$\sum w(\text{C}_{23}^+)$ 均大于 2, 且 $w(\text{C}_{21} + \text{C}_{22})/w(\text{C}_{28} + \text{C}_{29})$ 处于 1.48 ~ 3.58 之间, 均值为 2.40, 说明此类样品以海相沉积为主, 母质主要来源于低等水生生物^[28]。SSP11-8、SSP11-4 和 SSP11-6 $\sum w(\text{C}_{22}^-)/\sum w(\text{C}_{23}^+)$ 均小于 2, 且 $w(\text{C}_{21} + \text{C}_{22})/w(\text{C}_{28} + \text{C}_{29})$ 介于 0.09 ~ 0.85, 均值为 0.39, 说明沉积有机质中有较多高等植物的输入, 以陆相

表 5 桑树坪煤样饱和烃色谱参数

Table 5 Parameters of saturated hydrocarbons of Sangshuping coal samples

样品编号	碳数范围	主碳峰	OEP	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈	Pr/Ph	w(C ₂₂ ⁻)/w(C ₂₃ ⁺)	w(C ₂₁ +C ₂₂)/w(C ₂₈ +C ₂₉)
SSP11-1	C ₁₄ ~C ₃₀	C ₁₆	0.93	0.57	0.47	1.48	4.35	2.11
SSP11-2	C ₁₂ ~C ₃₀	C ₁₆	0.79	0.5	0.43	1.35	3.96	2.83
SSP11-3	C ₁₃ ~C ₂₉	C ₁₆	0.75	0.72	0.46	1.98	3.13	1.48
SSP11-4	C ₁₂ ~C ₃₀	C ₂₅	1.05	0.71	0.47	1.83	0.39	0.85
SSP11-5	C ₁₂ ~C ₂₉	C ₁₆	0.77	0.74	0.77	1.17	7.09	3.58
SSP11-6	C ₁₂ ~C ₃₁	C ₂₆	0.97	0.59	0.5	1.63	0.08	0.09
SSP11-7	C ₁₂ ~C ₃₁	C ₁₆	0.92	0.78	0.8	1.32	5.52	1.99
SSP11-8	C ₁₃ ~C ₃₀	C ₂₆	0.49	0.63	0.48	1.21	0.08	0.24

注：OEP = $\left(\frac{C_{i-2} + 6C_i + C_{i+2}}{4C_{i-1} + 4C_{i+1}}\right)^{(-1)^{i+1}}$ ，其中C_i为主碳峰。

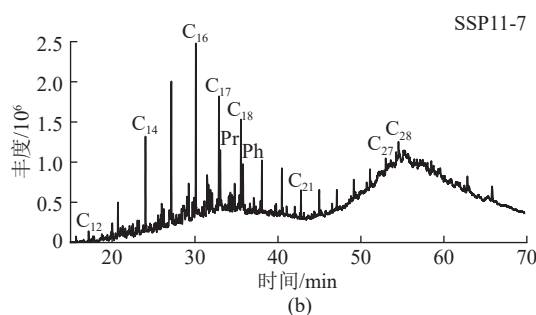
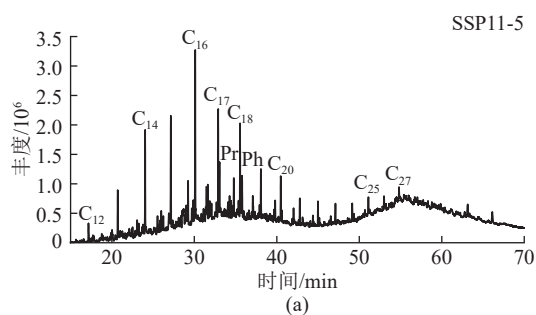


图 2 主碳峰前峰型饱和烃色谱

Fig.2 Chromatogram of frontal saturated hydrocarbon with main carbon peak

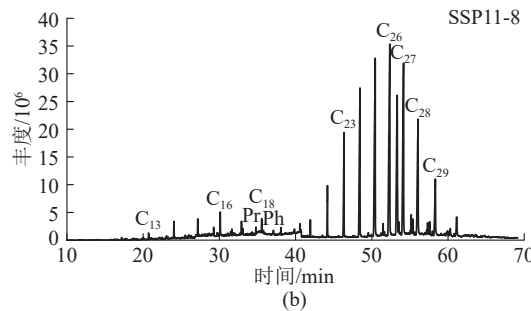
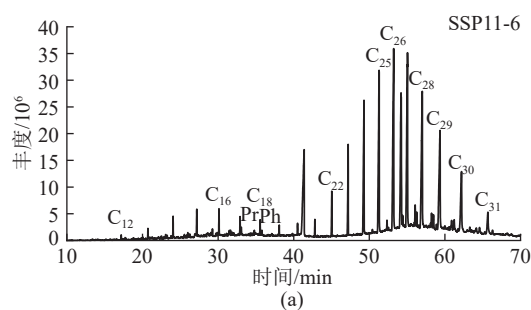


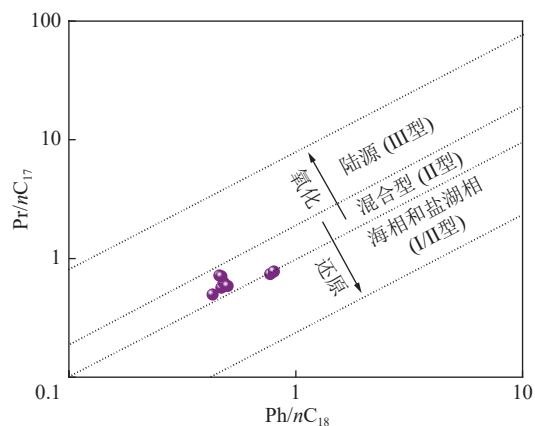
图 3 主碳峰后峰型饱和烃色谱

Fig.3 Chromatogram of saturated hydrocarbon of peak coal samples after main carbon peak

沉积为主。Pr/nC₁₇与 Ph/nC₁₈关系图同样可以判断成煤环境特征^[29]，展示研究区煤样为海相与陆相之间的混合型(图 4)。

3.3.3 饱和烃相关参数的成熟度特征

正构烷烃奇偶数碳优势通常用 OEP 值表示，OEP<1.0 时，指示样品经历生物降解过程^[30]。所采煤样 OEP 均值为 0.84(表 5)，说明沉积过程中有微生物降解作用。通常，未受生物降解影响的有机质中 Pr/nC₁₇、Ph/nC₁₈ 值均处于 0.10~0.50^[31]，本文煤样 Pr/nC₁₇ 明显大于 0.50，部分样品 Ph/nC₁₈ 大于 0.50，说明样品有机质受到微生物的轻微降解作用，与上述 OEP 参数分析相符。饱和烃色谱图“UCM”鼓包

图 4 桑树坪煤样 Pr/nC₁₇、Ph/nC₁₈ 关系Fig.4 Relationship between Pr/nC₁₇ and Ph/nC₁₈

明显,同样说明样品受到微生物细菌的输入和降解作用^[32-33]。且已有研究表明,微生物和藻类对煤中硫的形成有促进作用^[32]。

3.3.4 饱和萜甾烷化合物分析

萜烷类化合物热稳定性和降解能力比正构烷烃强,在沉积物中分布广泛^[34]。通常,二环倍半萜化合物可以指示不同的母质来源特征,三环萜烷的碳数分布特征反映有机质成熟度^[35]。煤样中三环萜烷C₂₃分布特征,说明其母质有藻类低等生物的输入,

这与低碳数正构烷烃特征一致。C₂₄四环萜烷/C₂₆三环萜烷比值为0.49~0.55,比值变化幅度较小,说明样品主要受到了水生生物的影响(表6)。w(T_s)/w(T_m)比值处于0.83~1.21, w(T_s)/[w(T_s)+w(T_m)]比值在0.45~0.55,说明煤样热演化程度较高^[36-37],这与镜质体反射率相吻合(表6)。在煤样色谱图中,位于C₂₉降萜烷与C₃₀藿烷之间检测到了18α(H)奥利烷的存在,指示了研究区存在高等植物输入特征^[38-39](图5)。

表6 主要生物化合物标志参数

Table 6 Indicator parameters of main biological compounds in samples

样品编号	C ₂₄ 四环萜烷/ C ₂₆ 三环萜烷	w(T _s)/w(T _m)	w(T _s)/[w(T _s)+w(T _m)]	C ₂₇ 甾烷/ (C ₂₇ +C ₂₈ +C ₂₉)甾烷×100	C ₂₈ 甾烷/ (C ₂₇ +C ₂₈ +C ₂₉)甾烷×100	C ₂₉ 甾烷/ (C ₂₇ +C ₂₈ +C ₂₉)甾烷×100
SSP11-1	0.53	0.93	0.48	30.55	27.78	41.67
SSP11-2	0.49	1.01	0.50	27.90	28.41	43.69
SSP11-3	0.52	0.99	0.50	33.20	27.08	39.72
SSP11-4	0.50	1.01	0.50	33.91	25.51	40.59
SSP11-5	0.50	0.84	0.46	31.84	26.61	41.56
SSP11-6	0.55	0.95	0.49	32.30	26.53	41.16
SSP11-7	0.52	0.83	0.45	28.08	29.15	42.77
SSP11-8	0.50	1.21	0.55	34.67	25.76	39.57

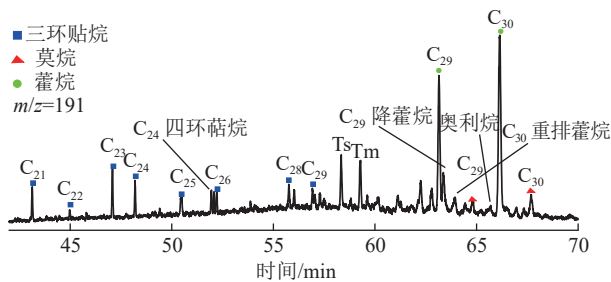


图5 桑树坪矿可溶有机质质量色谱图(m/z=191)

Fig.5 Mass chromatogram of soluble organic matter in samples (m/z=191)

甾烷类化合物性质稳定,具有强烈的抗生物降解能力,可用以判断母质来源和沉积环境。C₂₇规则甾烷代表母质来源为水生浮游生物及海相藻类,C₂₈甾烷占优势时母质来源为硅藻类和苔藓植物,C₂₉规则甾烷占优势时母质来源一般为高等植物^[40-41]。煤样规则甾烷整体表现为C₂₇甾烷>C₂₈甾烷<C₂₉甾烷,呈现“V”字型分布规律(图6),说明有机质来自于高等植物和低等水生生物的双重贡献^[42]。

3.4 芳香烃分析

3.4.1 芳香烃有机质的组成特征

煤中已检测到的芳烃化合物主要有13个系列(表7)。下面重点对含量较高的萘系列、菲系列及三茚系列化合物进行讨论。样品的色谱图如图7所示。

3.4.2 萘系列化合物

萘系列化合物在还原环境中易保存,广泛存在于原油和烃源岩中,主要来源于陆源高等植物,可用于表征有机质母质来源和成熟度特征^[43]。8个样品萘系化合物均占比10%以上,总体表现为甲基萘>二甲基萘>萘>三甲基萘>乙基萘(图8)。随着热演化程度的增加,三甲基萘发生甲基重排作用,含量逐渐降低^[44-45]。样品中三甲基萘相对含量不高,与其较高的热演化程度有关。

3.4.3 菲系列化合物

菲系列中主要检测到菲(P)、甲基菲(MP)、二甲基菲(DMP)、三甲基菲(TMP)化合物。甲基菲指数可以很好的指示样品的热演化程度,不同学者提出了不同的甲基菲指数,如MPI-1、MPI-2^[10];MPI^[46];F1和F2^[47]。研究采用Radke提出的MPI-1和MPI-

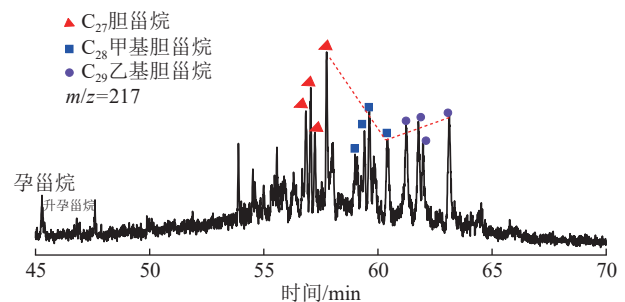


图6 桑树坪矿可溶有机质质量色谱图(m/z=217)

Fig.6 Mass chromatogram of soluble organic matter in samples (m/z=217)

表 7 煤样主要芳香烃馏分绝对组成

Table 7 Absolute composition of aromatic fractions in samples

芳香化合物	化合物类型	各绝对组成含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)							
		SSP11-1	SSP11-2	SSP11-3	SSP11-4	SSP11-5	SSP11-6	SSP11-7	SSP11-8
萘系列	萘	1.69	1.56	0.61	1.77	1.05	1.70	1.15	1.97
	甲基萘	4.65	4.67	3.49	4.10	3.57	4.49	3.89	4.43
	乙基萘	0.14	0.16	0.15	0.16	0.15	0.19	0.15	0.15
	二甲基萘	2.52	2.75	2.23	2.38	2.21	2.74	2.37	2.48
	三甲基萘	0.57	0.67	0.48	0.54	0.54	0.63	0.57	0.68
联苯系列	联苯	4.00	3.74	4.62	2.92	3.48	3.61	3.26	3.85
	甲基联苯	4.48	4.12	5.30	3.47	3.83	4.29	3.98	4.92
	乙基联苯	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.06
	二甲基联苯	1.79	1.94	2.11	1.72	1.58	1.83	1.65	2.19
	二乙基联苯	0.04	0.05	0.04	0.05	0.06	0.07	0.12	0.07
	三甲基联苯	0.32	0.36	0.29	0.68	0.29	0.29	0.31	0.49
	对三联苯	0.21	0.18	0.28	0.16	0.19	0.19	0.22	0.31
甲基对三联苯	0.36	0.33	0.45	0.64	0.32	0.39	0.33	0.88	
苊系列	苊	1.64	1.69	1.53	1.45	1.43	1.72	1.58	2.07
	甲基苊	3.24	3.00	2.98	2.66	2.64	3.02	3.09	4.30
	二甲基苊	2.21	2.11	1.89	1.65	1.83	2.05	2.11	2.97
	羧基苊	0.3	0.31	0.19	0.26	0.24	0.29	0.28	0.37
菲系列	菲	5.39	5.34	5.36	4.71	4.70	5.49	5.21	6.73
	甲基菲	7.26	6.78	7.12	5.97	6.03	6.94	7.07	9.46
	二甲基菲	3.26	3.21	3.15	3.14	2.91	3.21	3.18	3.54
	三甲基菲	0.49	0.52	0.46	0.40	0.46	0.46	0.56	0.81
荧蒽系列	荧蒽	0.46	0.39	0.39	0.33	0.36	0.42	0.42	0.59
	甲基荧蒽	0.78	0.81	0.64	0.59	0.67	0.74	0.78	1.19
	苯并荧蒽	1.31	1.35	1.60	1.13	1.32	1.41	1.67	2.60
芘系列	芘	0.52	0.49	0.49	0.39	0.41	0.48	0.51	0.67
	甲基芘	2.94	2.96	2.59	2.34	2.50	2.70	2.97	4.29
	二甲基芘	4.49	4.3	4.09	3.27	3.83	4.02	4.08	6.25
	茚并芘	0.25	0.25	0.16	0.20	0.19	0.24	0.26	0.31
	苯并芘	0.78	0.78	0.96	0.62	0.68	0.72	0.83	1.22
	甲基苯并芘	0.79	0.86	1.01	0.63	0.75	0.72	0.86	1.36
	二甲基苯并芘	1.47	1.59	1.49	1.38	1.27	1.49	1.38	1.79
含硫系列	二苯并噻吩	4.60	4.50	0.95	0.13	3.42	4.10	3.99	4.83
	甲基二苯并噻吩	6.46	5.96	5.15	5.50	4.62	5.61	5.70	7.29
	二甲基二苯并噻吩	4.08	3.85	4.71	3.23	3.18	3.60	3.78	5.53
	苯并萘并噻吩	3.00	2.83	2.86	3.29	2.39	2.80	2.72	4.65
	甲基苯并萘并噻吩	4.57	4.92	3.62	5.18	4.12	4.69	4.47	8.23
	1-Propene-2-thiol,1,1-diphenyl-	0.40	0.37	0.18	0.32	0.30	0.33	0.35	0.48
二甲基苯并萘并噻吩	1.63	1.88	1.26	1.47	1.36	1.31	1.52	2.84	
含氧系列	二苯并呋喃	0.20	0.21	0.12	0.17	0.16	0.20	0.17	0.23
	甲基二苯并呋喃	0.45	0.43	0.27	0.37	0.35	0.43	0.41	0.57
	二甲基萘并呋喃	0.32	0.32	0.22	0.22	0.25	0.29	0.31	0.37
蒽系列	甲基蒽	2.89	3.01	3.30	4.33	2.49	3.04	2.95	7.17
苯并蒽系列	苯并蒽	3.27	3.18	3.31	2.5	2.82	3.00	3.35	5.08
	二甲基苯并蒽	1.17	1.20	1.39	0.62	0.99	1.42	1.32	4.34
	二苯并蒽	0.12	0.11	0.11	0.08	0.08	0.10	0.11	0.14
甲基苯并乙烯合蒽	甲基苯并乙烯合蒽	2.39	2.38	2.37	3.08	2.00	2.52	2.46	6.30
咔唑系列	咔唑	0.17	0.16	0.06	0.03	0.15	0.08	0.14	0.07
	甲基咔唑	0.04	0.04	0.03	0.79	0.02	0.02	0.02	nd
苯甲基系列	苯甲基萘	1.12	1.16	0.99	0.88	0.92	1.14	1.11	1.72
	甲基苯甲基萘	0.42	0.38	0.40	0.44	0.34	0.41	0.43	0.72

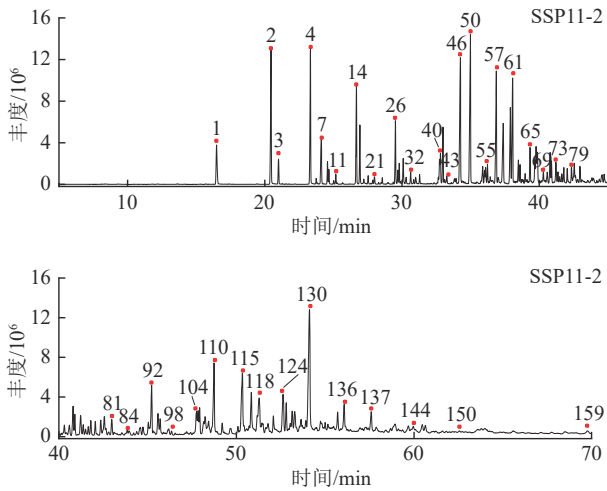


图7 煤样可溶有机质芳烃色谱

Fig.7 Chromatogram of soluble organic matter in coal samples

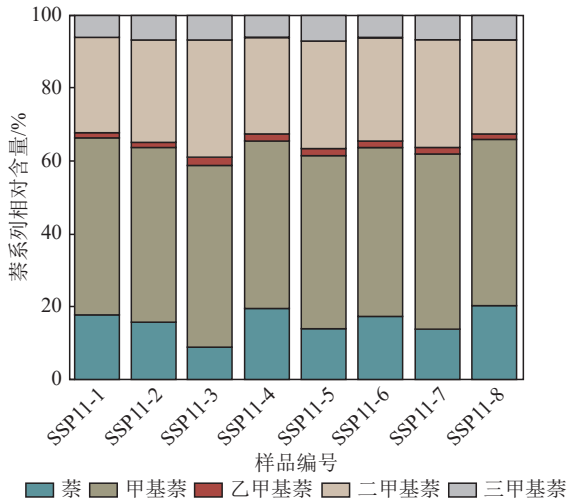


图8 萘系列成分组成

Fig.8 Composition of naphthalene series

2 指数, 通过计算可知, MPI-1 在 1.35% ~ 1.46%, 均值 1.39%。MPI-2 为 1.54% ~ 1.67%, 均值 1.61%, 说明煤样热演化程度均较高。一般认为, 低等水生生物影响 9-MP 的分布特征, 高等植物影响 1-MP 的分布特征^[48]。煤样甲基菲整体表现为 2-MP>3-MP、9-MP>1-MP(图 9), 说明煤样可溶有机质以藻类等低等水生生物输入为主, 并混有陆源高等植物输入。

3.4.4 三芴系列化合物

三芴系列化合物(氧芴 OF、硫芴 SF、芴 F)分布特征和相对含量是判断有机质沉积环境的一组重要指标^[49]。煤样氧芴系列相对含量为 0.39% ~ 0.80%, 硫芴系列为 18.74% ~ 33.85%。氧芴系列明显低于硫芴系列, 说明样品主要形成于盐度较高的还原环境^[50]。 $w(SF)/[w(SF)+w(F)]$ 和 $w(OF)/[w(OF)+w(F)]$ 散点图显示样品形成于偏还原沉积环境, 这与前文分析结果相互印证(图 10)。

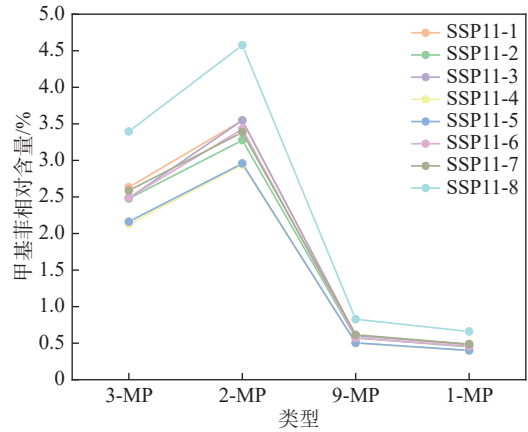


图9 甲基菲分布特征

Fig.9 Distribution characteristics of methylphenanthrene

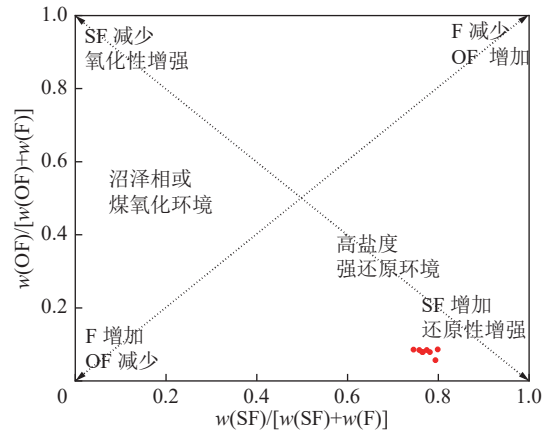


图10 $w(SF)/[w(SF)+w(F)]$ 与 $w(OF)/[w(OF)+w(F)]$ 关系散点

Fig.10 scatter diagram $w(SF)/[w(SF)+w(F)]$ and $w(OF)/[w(OF)+w(F)]$

4 结 论

1) 样品可溶有机质饱和芳比较低, 正构烷烃呈现 2 种分布形式, 前峰型主碳峰主要为 C_{16} , 后峰型主碳峰主要为 C_{26} ; $\sum C_{22}^-/\sum C_{23}^+$ 、 $(C_{21}+C_{22})/(C_{28}+C_{29})$ 呈现 2 种分布类型, 结合规则甾烷“V”字型分布规律, 说明煤样母质来源既有水生生物和微生物的输入也有高等植物的贡献。

2) 研究区样品芳烃化合物中三甲基萘发生甲基重排作用, 与甲基菲指数 MPI-1、MPI-2 结合更加准确的印证桑树坪 11 号煤热演化程度较高。

3) 芳烃化合物中三芴系列占比较大, 且硫芴含量明显大于氧芴, 说明研究区主要形成于还原环境。

参考文献(References):

[1] 张卫国, 杨建业, 车晓阳. 中国典型超高有机硫煤中矿物与元素特征[J]. 中国矿业大学学报, 2017, 46(4): 877-887.
ZHANG Weiguo, YANG Jianye, CHE Xiaoyang. Mineral and element characteristics of superhigh organic sulfur coal in China[J].

- Journal of China University of Mining & Technology, 2017, 46(4): 877-887.
- [2] LIU J, YANG Z, YAN X, *et al.* Modes of occurrence of highly-elevated trace elements in superhigh-organic-sulfur coals[J]. Fuel, 2015, 156(15): 190-197.
- [3] 秦身钧, 徐 飞, 崔 莉, 等. 煤型战略关键微量元素的地球化学特征及资源化利用[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(3): 1-38.
QIN Shenjun, XU Fei, CUI Li, *et al.* Geochemistry characteristics and resource utilization of strategically critical trace elements from coal-related resources[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(3): 1-38.
- [4] 代世峰, 任德贻, 宋建芳, 等. 应用XPS研究镜煤中有机硫的存在形态[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(3): 225-228.
DAI Shifeng, REN Deyi, SONG Jianfang, *et al.* Application of XPS in Research on Occurrence of Organic Sulfur in Vitrain[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2002, 31(3): 225-228.
- [5] RADKE M, SCHAEFER R G, LEYTHAEUSER D, *et al.* Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(11): 1787-1800.
- [6] SUN Y Z, QIN S J, ZHAO C L, *et al.* Organic geochemistry of semianthracite from the Gequan mine, Xingtai coalfield, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 116-117(9) : 281-292.
- [7] DZOU L I P, NOBLE R A, SENFTLE J T. Maturation effects on absolute biomarker concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrates[J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(7) : 681-697.
- [8] LI C, WANG C S, *et al.* Organic geochemistry of potential sourcrocks in the tertiary Dingqinghu formation, Nima basin, central Tibet[J]. *Journal of Petroleum Geology*, 2011, 34(1): 67-85.
- [9] LIAN J, GEORGE S C. Biomarker signatures of Upper Cretaceous Latrobe Group hydrocarbon source rocks, Gippsland Basin, Australia: Distribution and palaeoenvironment significance of aliphatic hydrocarbons[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 196: 29-42.
- [10] RADKE M, WELTE D, WILLSCH H. 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*, 1982, 46: 1-10.
- [11] 包建平, 王铁冠, 周玉琦等. 甲基菲比值与有机质热演化的关系[J]. 江汉石油学院学报, 1992, 14(4): 8-19.
BAO Jianping, WANG Tieguan, ZHOU Yuqi, *et al.* The relationship between Methylphenanthrene ratios and the evolution of organic matter[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 1992, 14(4): 8-19.
- [12] SUN Y. Petrologic and geochemical characteristics of "barkinite" from the Dahe mine, Guizhou Province, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2003, 56(3/4): 269-276.
- [13] 郑超, 马东民, 夏玉成, 等. 韩城矿区煤层气富集的构造控制与开发模式研究[J]. 煤炭工程, 2021, 53(10): 89-94.
ZHENG Chao, MA Dongmin, XIA Yucheng, *et al.* Development mode and tectonic control of CBM enrichment in Hancheng mining area[J]. Coal Engineering, 2021, 53(10): 89-94.
- [14] 姚 征, 李华兵, 李 宁. 韩城矿区山西组煤层气储层特征研究[J]. 煤炭技术, 2021, 40(5): 96-99.
YAO Zheng, LI Huabing, LI Ning. Study on coalbed methane reservoir characteristics of Shanxi formation in Hancheng mining area[J]. Coal Technology, 2021, 40(5): 96-99.
- [15] 王生全, 钱建峰, 卫兆祥, 等. 陕西韩城矿区11#煤层中高岭岩矿研究[J]. 煤田地质与勘探, 2002, 30(4): 7-10.
WANG Shengquan, QIAN Jianfeng, WEI Zhaoxiang, *et al.* Study of kaolinite deposit within coal bed No. 11 in Hancheng mining area, Shaanxi[J]. Coal Geology & Exploration, 2002, 30(4) : 7-10.
- [16] LI J, WU P, YANG G, *et al.* Enrichment of Li-Ga-Zr-Hf and Se-Mo-Cr-V-As-Pb Assemblages in the No. 11 Superhigh Organic Sulfur Coal from the Sangshuping Coal Mine, Weibei Coalfield, Shaanxi, North China[J]. *Energies*, 2020, 13: 6660.
- [17] 张恩强, 冯 博, 张永乐, 等. 桑树坪煤矿11#煤开采对其上3#煤影响的观测研究[J]. 煤炭技术, 2016, 35(2): 1-3.
ZHANG Enqiang, FENG Bo, ZHANG Yongle, *et al.* Observation study about impacts of No. 11 coal seam exploitation on upper No. 3 coal mine in Mine of Sangshuping[J]. Coal Technology, 2016, 35(2): 1-3.
- [18] 牛永杰, 赵巧静, 李 新. 广西合山石村矿超高有机硫煤饱和烃特征分析[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(4): 395-404.
NIU Yongjie, ZHAO Qiaojing, LI Xin. Saturated hydrocarbon characteristics of super high organic sulfur coal in Heshan Shicun mine, Guangxi[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2020, 48(4): 395-404.
- [19] LI Baoqing, ZHUANG Xinguo, LI Jing, *et al.* Enrichment and distribution of elements in the Late Permian coals from the Zhina Coalfield, Guizhou Province, Southwest China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 171: 111-129.
- [20] 张景业, 杨秋玲, 张 威. 新义井田2号煤中若干微量元素地球化学特征[J]. 能源与环保, 2019, 41(1): 79-83.
ZHANG Jingye, YANG Qiuling, ZHANG Wei. Geochemical characteristics of some trace elements in No. 2 coal seam of Xinyi Mining Field[J]. China Energy and Environmental Protection, 2019, 41(1): 79-83.
- [21] 赵师庆. 实用煤岩学[M]. 北京: 地质出版社, 1991: 64-75.
ZHAO Shiqing. Practical Coal Petrology [M]. Beijing: Geological publishing house, 1991: 64-75.
- [22] 易同生. 特高硫煤中镉的富集其地质成因[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2007.
YI Tongsheng. Enrichment of gallium in ultra-high sulfur coal and its geological origin[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2007.
- [23] DAI S F, REN D Y, CHOU C L, *et al.* Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94: 3-21.
- [24] 代世峰, 任德贻, 唐跃刚. 煤中常量元素的赋存特征与研究意义[J]. 煤田地质与勘探, 2005, (33)2: 1-5.
DAI Shifeng, REN Deyi, TANG Yuegang. Modes of occurrence of major elements in coal and their study significance[J]. Coal Geology & Exploration, 2005, (33)2: 1-5.
- [25] 吴艳艳, 秦 勇, 易同生, 等. 凯里高硫煤中某些微量元素的富集及成因分析[J]. 地球化学, 2008, 37(6): 615-622.
WU Yanyan, QIN Yong, YI Tongsheng, *et al.* Enrichment and geochemical origin of some trace elements in high-sulfur coal from Kaili eastern Guizhou Province[J]. *Geochimica*, 2008, 37(6): 615-622.
- [26] 张 参, 阳 宏, 王飞龙, 等. 渤中凹陷南洼东营组烃源岩有机地球化学特征[J]. 海洋地质前沿, 2020, 36(11): 35-44.
ZHANG Can, YANG Hong, WANG Feilong, *et al.* Organic geochemistry of the source rocks in the dongying formation of the south Bozhong subsag[J]. Marine Geology Frontiers, 2020,

- 36(11): 35-44.
- [27] XU S C, LIU Z J, ZHANG P, *et al.* Characterization of depositional conditions for lacustrine oil shales in the Eocene Jijuntun formation, Fushun basin, NE China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 167: 10-30.
- [28] 朱友林. 三塘湖盆地马朗凹陷中二叠统芦草沟组烃源岩饱和烃地球化学特征[J]. 石化技术, 2021, 28(5): 153-154.
ZHU Youlin. Geochemical characteristics of saturated hydrocarbon in source rocks of Middle Permian Lucaogou Formation in Malang sag, Santanghu Basin[J]. *Petrochemical Industry Technology*, 2021, 28(5): 153-154.
- [29] BAI Y, HUANG L, ZHAO J. Geochemical characteristics of Chang 91 source rocks of upper Triassic Yanchang formation in Zhidan-Ansai area, Ordos Basin and its significance for tight oil exploration[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2020, 38(6): 524-534.
- [30] 杨建磊, 尚海港, 胡秋媛. 渤海湾盆地板桥凹陷原油地球化学特征[J]. 中国石油大学胜利学院学报, 2019, 33(4): 10-17.
YANG Jianlei, SHANG Haigang, HU Qiuyuan. Organic geochemical characteristics of crude oils from Banqiao depression, Bohai bay basin[J]. *Journal of Shengli College China University of Petroleum*, 2019, 33(4): 10-17.
- [31] Burnham A K, Clarkson J E, Singleton M F, *et al.* Biological markers from Green River kerogen decomposition[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(7): 1243-1251.
- [32] 雷加锦, 濮英英, 任德怡. 贵定超有机硫煤中的细菌体及其意义[J]. 岩石学报, 1995, 4: 456-461.
LEI Jiajin, PU Yingying, REN Deyi. Bacterium-Like bodies and its significance in high organosulfur coal from Guiding [J]. 1995, 4: 456-461.
- [33] 桑树勋, 刘焕杰, 施健. 海南岛红树林泥炭中硫及其成因研究[J]. 煤田地质与勘探, 1993, 21(1): 12-17.
SANG Shuxun, LIU Huanjie, SHI Jian. Study of Sulphur and its genesis in mangrove peats of Hainan island[J]. *Coal Geology and Exploration*, 1993, 21(1): 12-17.
- [34] 马东正. 准噶尔盆地东南缘中上二叠统烃源岩地球化学特征及构造背景[D]. 兰州: 兰州大学, 2019.
MA Dongzheng. Geochemical characteristics and tectonic settings of the middle and upper Permian hydrocarbon source rocks in the southeastern margin of Junggar Basin[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2019.
- [35] MATYASIK I, BIELEN W. Aromatic steroids as a tool in geochemical interpretation[J]. *Nafta-Gaz*, 2015, 71(6): 376-383.
- [36] 徐振刚. 中国现代煤化工近25年发展回顾[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(8): 1-25.
XU Zhengang. Review, rethink and prospect of China's modern coal chemical industry development in recent 25 years[J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(8): 1-25.
- [37] 孙雷, 莫少武, 宗文明, 等. 大兴安岭北部拉布达林盆地中生代烃源岩生物标志化合物特征及其意义[J]. 东北石油大学学报, 2019, 43(6): 9-10,73-82.
SUN Lei, MO Shaowu, ZONG Wenming, *et al.* Characteristics and implications of biomarker compounds of the Mesozoic source rock in Labudalin basin, northern Daxinganling mountains[J]. *Journal of Northeast Petroleum University*, 2019, 43(6): 9-10,73-82.
- [38] PETERS K E, MOLDOVAN J M. The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. New Jersey: Prentice Hall Inc, 1993.
- [39] ALBAGHDADY A, PHILP R P. Organic geochemical characterization of crude oils and source rocks from Concession 6, central Sirt Basin, Libya[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2020, 13(18): 911.
- [40] MARQUES J A, COSTA P G, Marangoni L, *et al.* Environmental health in southwestern Atlantic coral reefs: Geochemical, water quality and ecological indicators[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 651: 261-270.
- [41] EI M M. Biomarkers compounds as indicators of environments and maturation of source rocks of wells, north western desert, egypt[J]. *Petroleum Science*, 2014, 1(7): 1-10.
- [42] 李丽, 孟庆涛, 刘招君, 等. 黄县盆地古近系李家崖组油页岩与煤有机地球化学特征及有机质来源分析[J]. 世界地质, 2021, 40(2): 343-353.
LI Li, MENG Qing tao, LIU Zhao jun, *et al.* Organic geochemical characteristics and organic matter source analysis of oil shale and coal in Paleogene Lijiaya Formation in Huangxian Basin[J]. *Global Geology*, 2021, 40(2): 343-353.
- [43] WEN Z, WANG R, RADKE M, *et al.* Retene in pyrolysates of algal and bacterial organic matter[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(7): 757-762.
- [44] RADKE M, WILLSCH H. Extractable alky dibenzothiophenes in Posidonia shale (Toarcian) source rocks: relationship of yields to petroleum formation and expulsion[J]. *Geochimica Cosmochim Acta*, 1994, 58(23): 5223-5244.
- [45] 蒙炳坤, 周世新, 李靖, 等. 柴达木盆地西北部原油芳烃分子标志化合物分布特征及意义[J]. 天然气地球科学, 2021, 32(5): 738-753.
MENG Bingkun, ZHOU Shixin, LI Jing, *et al.* Distribution characteristics and significance of the aromatic hydrocarbons molecular biomarker in crude oil from the northwestern Qaidam Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2021, 32(5): 738-753.
- [46] RADKE M. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons[J]. *Advances in organic geochemistry* 1981, 1983: 504-512.
- [47] KVALHEIM O, CHRISTY A A, TELNAES N, *et al.* Maturity determination of organic matter in coals using methylphenanthrene distribution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51: 1883-1888.
- [48] 王保忠, 王传尚, 汪啸风, 等. 海相高过成熟页岩芳烃特征及页岩气意义[J]. 地球科学, 2019, 44(11): 3705-3716.
WANG Baozhong, WANG Chuanshang, WANG Xiaofeng, *et al.* Characteristics of aromatic compounds in high-over matured marine shale and its significance to shale gas[J]. *Earth Science*, 2019, 44(11): 3705-3716.
- [49] 姜德民, 季长军. 羌塘盆地胜利河油页岩芳烃分布特征及意义[J]. 地质找矿论丛, 2020, 35(2): 197-203.
JIANG Demin, JI Changjun. Distribution characteristic of aromatic hydrocarbon and the significance of Shenglihe oil shale in Qiangtang basin[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 2020, 35(2): 197-203.
- [50] 崔海忠, 王飞龙, 王清斌, 等. 渤海海域庙西北洼烃源岩芳烃地球化学特征[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2021, 48(6): 653-660.
CUI Haizhong, WANG Feilong, WANG Qingbin, *et al.* Geochemical characteristics of aromatics from source rocks in Miaoxibe sag, Bohai sea area, China[J]. *Journal of Chengdu of Technology(Science & Technology Edition)*, 2021, 48(6): 653-660.