



热成熟度对煤中苯并萘并呋喃分布的影响及其地球化学意义

李佳阳, 江东辉, 朱志立, 杨鹏程, 张枝焕

引用本文:

李佳阳, 江东辉, 朱志立, 杨鹏程, 张枝焕. 热成熟度对煤中苯并萘并呋喃分布的影响及其地球化学意义[J]. 沉积学报, 2023, 41(3): 901-908.

LI JiaYang, JIANG DongHui, ZHU ZhiLi, YANG PengCheng, ZHANG ZhiHuan. Effects of Thermal Maturity of Benzonaphthofurans in Coals and Its Geochemical Significance[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2023, 41(3): 901-908.

相似文献推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

沉积有机质中苯基菲成熟度参数及其化学机理

Maturity Parameter of Phenylphenanthrene in Sedimentary Organic Matter and Its Chemical Mechanism Based on Geochemical Data and Quantum Chemical Calculation

沉积学报. 2023, 41(2): 601-609 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2021.107>

川北中、下侏罗统烃源岩重排藿烷组成变化与油源对比

Compositional Variations and Oil-source Implication of Rearranged Hopanes from the Middle-Lower Jurassic Source Rocks in the Northern Sichuan Basin

沉积学报. 2022, 40(4): 1137-1150 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2020.118>

鄂尔多斯盆地盐池一定边地区长7段烃源岩芳烃地球化学特征

Geochemical Characteristics of Aromatic Hydrocarbons of Chang7 Source Rocks from the Yanchi-Dingbian Area, Ordos Basin

沉积学报. 2018, 36(4): 818-828 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.093>

东海盆地西湖凹陷轻质原油芳烃地球化学特征

Characteristics of Aromatic Geochemistry in Light Oils from Xihu Sag in East China Sea Basin

沉积学报. 2017, 35(1): 182-192 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2017.01.018>

阿姆河盆地侏罗系海相烃源岩地化特征及与中国海相烃源岩比较

Geochemical Characteristics of Jurassic Marine Source Rock in Amu Darya Basin and Comparison with Marine Source Rocks in China

沉积学报. 2017, 35(3): 637-648 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2017.03.020>

热成熟度对煤中苯并萘并呋喃分布的影响及其地球化学意义

李佳阳¹, 江东辉², 朱志立³, 杨鹏程², 张枝焕¹

1. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 地球科学学院, 北京 102249

2. 中国石油化工股份有限公司上海海洋油气分公司勘探开发研究院, 上海 200120

3. 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏无锡 214216

摘要 苯并萘并呋喃(BNF)是沉积有机质和原油中重要的复杂含氧多环芳烃化合物,但其在煤中的检测和鉴定还鲜有报道。通过标样相对保留时间和标准保留指数对比的色谱—质谱分析方法,对东海盆地西湖凹陷古近系、鄂尔多斯盆地石炭系—二叠系和塔里木盆地库车凹陷侏罗系等32件煤中苯并萘并呋喃系列进行了系统、准确地鉴定,并刻画了其在不同成熟度煤中的分布特征。采用量子化学计算的方法,精确精算了苯并萘并呋喃系列的热力学性质。结果显示,该系列在色谱柱(HP-5MS)上的流出顺序为:苯并[b]萘并[2,1-d]呋喃([2,1]BNF)、苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃([1,2]BNF)、苯并[b]萘并[2,3-d]呋喃([2,3]BNF),热稳定性大小顺序为:[1,2]BNF>[2,1]BNF>[2,3]BNF。随着成熟度的增加,[1,2]BNF丰度相对于[2,1]BNF逐渐增加,提出苯并萘并呋喃比值(BNFR=[1,2]BNF/[2,1]BNF)作为成熟度参数,并建立了BNFR与镜质组反射率(R_o)的定量关系式: $Re=0.45 \times BNFR+0.25(0.5% < R_o < 2.0%)$ 。煤中的苯并萘并呋喃主要在后生作用阶段形成,可能是在高热演化阶段形成更稠合的多环芳烃过程的中间产物。苯并萘并呋喃比值是良好的成熟度指标,可应用于低熟—高成熟原油和烃源岩(Ⅱ~Ⅲ型干酪根)成熟度的定量评价,但该参数应用于油气运移路径示踪和油源对比时要谨慎。

关键词 煤;苯并萘并呋喃比值;量子化学计算;热稳定性;成熟度指标

第一作者简介 李佳阳,女,1991年出生,博士研究生,油气地球化学,E-mail: jiaiyangli91@outlook.com

通信作者 张枝焕,男,教授,E-mail: zhangzh3996@vip.163.com

中图分类号 P618.13 文献标志码 A

0 引言

二苯并呋喃(DBF)广泛分布在沉积有机质和石油中,对该类化合物检测、分布特征、成因来源及地球化学应用的研究较多,其相关的地球化学指标已广泛应用于原油和烃源岩有机质的沉积环境与有机相判识以及油气运移示踪^[1-3]。苯并萘并呋喃(BNF)也是一类重要的复杂含氧多环芳烃化合物,但是目前关于其在地质体中的鉴定和地球化学意义的研究较少。

1972年,Shultz^[4]在煤的干馏产物中检测到一个苯并萘并呋喃的未知异构体。后来,Borwitzky *et al.*^[5]和Guillén *et al.*^[6]在煤焦油沥青及其挥发物中检测到全部三个苯并萘并呋喃异构体,但具体构型均未被确定。Marynowski *et al.*^[7-8]在海相黑色页岩和遭受过野火的含木炭地层的沉积岩中检测到苯并萘并呋喃

系列化合物。Li *et al.*^[9]通过标样共注的方法在辽河盆地西部凹陷、塔里木盆地、北部湾盆地福山凹陷、非洲 Termit 盆地的页岩、碳酸盐岩及相关原油中检测和鉴定了苯并萘并呋喃系列化合物。随后,该系列化合物在黏土岩、页岩、泥岩及原油中陆续被发现^[10-13]。然而,关于苯并萘并呋喃在煤中的检测和鉴定还鲜有报道。

关于苯并萘并呋喃的成因和来源仍不清楚,且相关的研究也非常稀少。Li *et al.*^[9]认为沉积有机质和原油中的苯并萘并呋喃没有明确的生物来源,推测其可能是有机质中的化合物在成岩过程中发生化学反应而形成的。Cesar *et al.*^[12]提出苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃在黏土催化作用过程中形成。Marynowski *et al.*^[8]在遭受过野火的含木炭地层中检测到高浓度的苯并萘并呋喃,认为其可能是在燃烧作用过程中形成。

关于苯并萘并呔喃分布的控制因素仍存在争议。Li *et al.*^[9]报道了陆相页岩和海相碳酸盐岩中苯并萘并呔喃的分布不同,但并未解释造成该差异的原因。Cesar *et al.*^[12]提出苯并萘并呔喃的分布主要受沉积环境的影响,成熟度对其分布的影响并不明确,并认为该系列分布的控制因素需要进行更深入的研究。Ogbesejana *et al.*^[13]认为原油中的苯并萘并呔喃的分布主要受运移作用的控制。可见,关于成熟度和沉积环境对苯并萘并呔喃分布的影响是众多学者关注的焦点。

Li *et al.*^[9]提出苯并[b]萘并[2,1-*d*]呔喃/(苯并[b]萘并[1,2-*d*]呔喃+苯并[b]萘并[2,1-*d*]呔喃)可以作为示踪原油运移路径的指标。Cesar *et al.*^[12]提出苯并萘并呔喃异构体的相对丰度分布三角图可以用来进行油源对比,并认为苯并[b]萘并[2,1-*d*]呔喃与苯并[b]萘并[1,2-*d*]呔喃的比值可以区分岩性。Ogbesejana *et al.*^[10]认为烃源岩中苯并萘并呔喃的分布能够指示有机质来源。但目前关于煤及煤系烃源岩中苯并萘并呔喃的地球化学意义研究鲜有报道。

鉴于上述存在问题,本文选取东海盆地西湖凹陷古近系、鄂尔多斯盆地石炭系一二叠系和塔里木盆地库车凹陷侏罗系煤样,共计32件。采用标样相对保留时间和标准保留指数对比的方法,系统、明确地鉴定苯并萘并呔喃系列。通过量子化学计算方法,精确计算了该系列的热稳定性大小,分析了成熟度和沉积环境对其分布的影响,初步构建可应用于定量评价烃源岩和原油成熟度的指标,探讨了苯并萘并呔喃在地质体中的成因以及在油气地球化学应用中的启示意义。

1 地质背景与样品

东海盆地是中国近海海域最重要的含油气盆地之一,它发育于前寒武系和古生界变质基底上,面积约 $240 \times 10^3 \text{ km}^2$ ^[14-15]。西湖凹陷位于东海盆地东北部,面积约为 $4.6 \times 10^3 \text{ km}^2$,油气资源丰富。西湖凹陷古近系平湖组为一套煤系地层,岩性包括煤、炭质泥岩、泥岩和粉砂岩,发育于半封闭海湾内的湖泊沼泽沉积环境^[16-18]。本研究选取西湖凹陷平湖组煤14件,镜质组反射率(R_o)为0.60%~1.00%,处于低成熟—成熟阶段,有机质类型为II~III型,姥鲛烷/植烷比值(Pr/Ph)介于4.50~8.82。

鄂尔多斯盆地位于华北地台的西端,为多旋回

叠合克拉通盆地,面积约为 $37 \times 10^4 \text{ km}^2$ ^[19-20]。盆地内广泛沉积了石炭系一二叠系海陆交互相地层,地层中发育多套稳定的煤层^[21]。本研究选取鄂尔多斯盆地石炭系一二叠系煤16件,大部分样品 R_o 介于0.96%~1.88%,成熟度较高,处于成熟—高成熟阶段,有机质类型为II~III型,Pr/Ph为0.49~2.88。

塔里木盆地位于中国西北部地区,是中国最大的内陆盆地和最重要的油气生产地区之一^[22]。库车凹陷位于塔里木盆地北部,凹陷内侏罗系分布多套煤层,沉积环境为三角洲相—湖沼相过渡环境^[23]。本文采集了库车凹陷侏罗系煤样2个,样品 R_o 分别为1.18%和1.81%,处于成熟和高成熟阶段,有机质类型为II~III型,Pr/Ph为2.13和3.18。

苯并萘并呔喃共有3个异构体,分别为苯并[b]萘并[2,1-*d*]呔喃([2,1]BNF)、苯并[b]萘并[1,2-*d*]呔喃([1,2]BNF)、苯并[b]萘并[2,3-*d*]呔喃([2,3]BNF)。本研究从挪威Chiron科学公司购置了[2,1]BNF和[1,2]BNF标准样品,用于所研究样品中该系列化合物的鉴定。

2 实验与方法

将煤样磨碎至粒径小于0.2 mm(80目),用二氯甲烷作为溶剂,采用索氏抽提的方法,萃取样品中的可溶有机质,抽提时间48 h。用石油醚除去氯仿沥青“A”中的沥青质后,再通过硅胶/氧化铝柱层析法,依次用石油醚、二氯甲烷和石油醚(2:1,体积比)混合液、二氯甲烷和甲醇(93:7,体积比)混合液分别洗脱分离出饱和烃、芳烃和非烃馏分,严格执行SY/T 5119—2008行业标准。芳烃馏分和苯并萘并呔喃标样气相色谱—质谱分析均采用Agilent 6890 GC连接的5975i MS(GC-MS)仪器,色谱柱型号为HP-5MS(60 m×0.25 mm×0.25 μm)。仪器运行条件为,色谱的柱箱初始温度为80 ℃,保持恒温1 min,后以3 ℃/min的速率升温,直至310 ℃,再保持恒温16 min。质谱仪离子源为电子轰击(EI),电离能量为70 eV,数据采集方式为选择离子检测和全扫描。

本文煤的镜质组反射率测定仪器为ZEISS Axio Imager 2生物显微镜,外接MPV-SP显微分光光度计,反射率测量量程为0.1%~10.0%,分辨率大小为0.01%,测量过程严格执行SY/T 5124—2012行业标准,每个样品随机反射率测定点数(有效测点数)均大于60个,最后以平均值为样品的实测反射率,保证测得 R_o 数据准确可靠。

对于某一特定的多环芳烃化合物,在不同的仪器和实验条件下,其保留时间(t_r)是有差异的。为了表征其在一定实验条件下色谱柱上的流出特征,便于不同实验室和研究人员之间的对比,普遍采用标准保留指数(I),具体的计算方法见 Li *et al.*^[9]。

量子化学计算是成熟的技术,已在分子有机地球化学领域获得了成功的应用^[24-26]。本论文量子化学计算均采用密度泛函B3LYP方法,具体基组为6-311++G(d,p),在理想状态下获得了各系列异构体的热力学参数,例如,键角、电子能(ΔE)、内能(ΔU)、焓(ΔH)和吉布斯自由能(ΔG)等。

3 结果与讨论

3.1 苯并萘并呋喃鉴定及热稳定性

对苯并萘并呋喃系统且准确地鉴定是探讨其油气地球化学应用的前提条件。Li *et al.*^[9]首次通过标样共注的方法,在三角洲相页岩、湖相页岩、海相页岩和海相碳酸盐岩及相关原油中明确鉴定了苯并萘并呋喃系列化合物。本研究采用标样相对保留时间和标准保留指数对比的方法,同时与前人的鉴定结果对比,明确鉴定出西湖凹陷古近系、库车凹陷侏罗系和鄂尔多斯盆地石炭系一二叠系煤中的苯并萘并呋喃系列化合物。通过保留指数系统,精确计算出苯并萘并呋喃各异构体的标准保留指数(表1)。由此,确定了各异构体具体的流出位置和顺序(由先到后)为[2,1]BNF、[1,2]BNF、[2,3]BNF(图1),结果与前人结论相吻合^[9]。另外,本研究测定的苯并萘并呋喃系列的保留指数与前人的报道基本一致,差别都在 ± 1 指数单元以内,考虑到色谱—质谱实验条件和不同色谱柱的影响,认为该误差在合理的范围之内。因此,本文计算的苯并萘并呋喃系列保留指数可以为其他实验室或研究人员在相同实验条件下对该类化合物的鉴定提供依据。

为了确定苯并萘并呋喃各异构体的热稳定性差异,本文通过量子化学计算的方法精确计算了该系列不同异构体的热力学性质,包括 ΔE 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔG 等。本文所计算的热力学能都是以能量最低构型的能量为基准的相对值,将能量最低构型的相对能量定义为0 kcal/mol,其他分子的绝对能量减去能量最低构型的绝对能量得到相应的相对能量值。相对能量值越大,指示该构型在其同分异构体中越不稳定^[27]。表2显示,[2,3]BNF的能量最高, $\Delta G=1.55$ (kcal/mol),最不稳定,导致其在低成熟度的煤中以痕量存在。[2,1]BNF的 $\Delta G=0.24$ (kcal/mol),热稳定性中等。相比之下,[1,2]BNF的热稳定性最高,这两个异构体均以一定浓度稳定存在于不同成熟度的煤样中。通过量子化学计算,确定出苯并萘并呋喃系列热稳定性顺序为[1,2]BNF>[2,1]BNF>[2,3]BNF。

3.2 成熟度对苯并萘并呋喃分布的影响

苯并萘并呋喃系列化合物在黏土岩、页岩、泥岩、碳酸盐岩及原油中陆续被检测发现^[7,9-13]。本文采集的煤中均检测出苯并萘并呋喃系列化合物,表明苯并萘并呋喃广泛分布于沉积有机质。图2展示了不同成熟度煤中苯并萘并呋喃的分布特征,随着成熟度的升高,各异构体的相对含量呈现出[1,2]BNF丰度逐渐增加,而[2,1]BNF逐渐减小的规律性变化,表明成熟度是影响该系列分布特征重要控制因素。总体来看,大部分煤均具低含量的[2,3]BNF,尤其在 $R_o < 0.7\%$ 时,[2,3]BNF基本以痕量分布,表明其热稳定性很低。相对而言,煤中[2,1]BNF和[1,2]BNF相对丰度普遍较高,但随着成熟度的增加变化较大。在 $R_o < 0.7\%$ 的煤中,[2,1]BNF含量最高,[1,2]BNF含量较低。当 $R_o > 0.7\%$ 以后,[1,2]BNF含量最高,[2,1]BNF含量较低。值得注意的是,随着成熟度的增加,[1,2]BNF含量相对于[2,1]BNF表现出增加的趋势,表明[1,2]BNF的热稳定性较高。所以,基于不同成熟度样品中苯并萘并呋喃的分布特征,推测该系列的热稳定性大

表1 苯并萘并呋喃系列化合物保留指数及鉴定结果

Table1 Retention indices and identification of BNFs

化合物	文献[9] (HP-5MS)		煤,鄂尔多斯盆地兴县S2 (HP-5MS)		煤,塔里木盆地,拜城S16 (HP-5MS)		鉴定结果
	t_r	I	t_r	I	t_r	I	
菲	40.662	300.00	41.76	300.00	42.13	300.00	菲
[2,1]BNF	52.675	353.63	52.74	352.80	52.97	352.42	[2,1]BNF
[1-2]BNF	53.197	356.16	53.25	355.26	53.49	354.95	[1-2]BNF
[2-3]BNF	53.769	358.93	53.84	358.10	54.06	357.69	[2-3]BNF
蒽	61.330	400.00	62.39	400.00	62.81	400.00	蒽

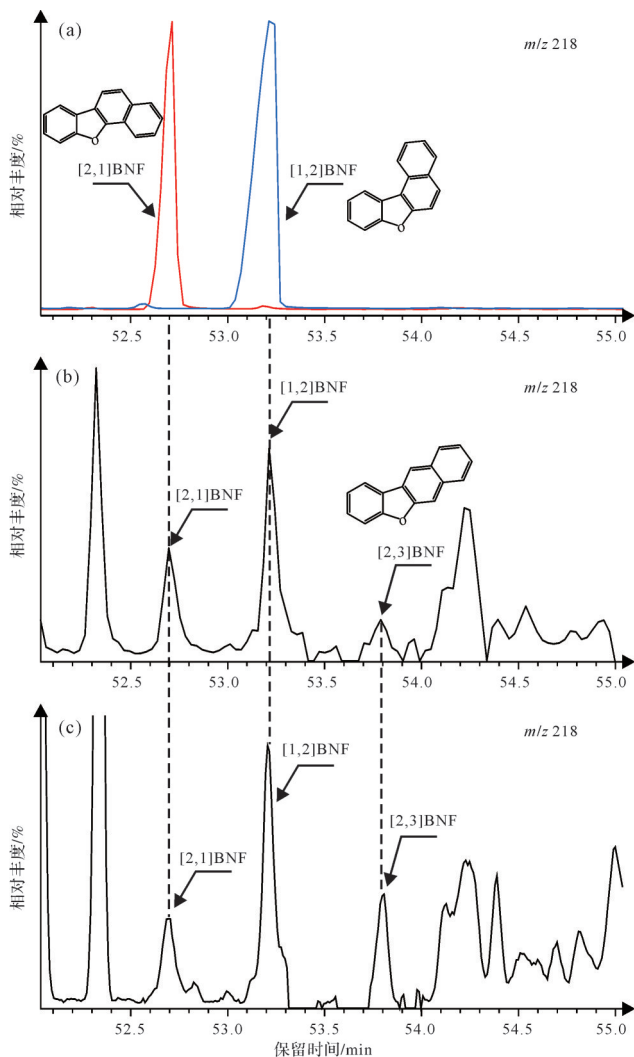


图1 煤中苯并萘并呋喃系列化合物鉴定图(b)

(a)[2,1]BNF与[1,2]BNF标样;(b)福山凹陷花10井原油(据Li *et al.*^[9]);(c)鄂尔多斯盆地,兴县S2,石炭系一二叠系,煤

Fig.1 Identification of benzonaphthofurans (BNFs) in the coal

表2 苯并萘并呋喃系列化合物热力学性质
Table 2 Thermodynamic properties of BNFs

化合物	ΔE (kcal/mol)	ΔU (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
[1-2]BNF	0	0	0	0
[2,1]BNF	0.26	0.26	0.26	0.24
[2-3]BNF	1.57	1.57	1.57	1.55

小顺序为:[1,2]BNF>[2,1]BNF>[2,3]BNF,与量子化学计算的热稳定性顺序相吻合。总体来看,随着成熟度的增加,由于[1,2]BNF相对于[2,1]BNF的热稳定性更大,[1,2]BNF的丰度相比于[2,1]BNF也呈现逐渐增加的趋势,表明成熟度是控制该系列分布的重要因素。

基于地质数据和量子化学计算的结果,以苯并萘并呋喃系列异构体之间的热稳定性差异为原理,提出成熟度参数苯并萘并呋喃比值(BNFR=[1,2]BNF/[2,1]BNF)。图3展示了苯并萘并呋喃比值(BNFR)与镜质组反射率(R_o)的关系,BNFR随着 R_o 的升高而增加,两者具有良好的正相关关系,相关系数达到0.90,表明苯并萘并呋喃比值是潜在的成熟度指标。另外,本文初步建立了通过BNFR定量评价成熟度的公式 $R_o=0.45 \times \text{BNFR} + 0.25$ ($0.5\% < R_o < 2.0\%$),认为该参数是定量评价低成熟—高成熟烃源岩(II~III型干酪根)及其相关原油成熟度的潜在指标。

3.3 成熟度对苯并萘并呋喃分布的影响

苯并萘并呋喃比值能否成功应用于指示有机质成熟度,还需要研究有机质沉积环境对它的影响,而前人并未进行这方面的探讨。有机显微组分能够指示有机质生源,镜质组和惰质组主要来源于高等植物木质素和纤维素,壳质组来源于高等植物类脂膜,腐泥组主要来源于藻类^[28]。 C_{29} 甾烷主要来源于高等植物,而 C_{27} 甾烷主要由藻类贡献^[29,30]。本研究中煤样的有机显微组分基本相同,以镜质组和惰质组为主(>90%),壳质组含量较低,腐泥组基本未观测到。另外,煤中甾烷的分布以 C_{29} 甾烷为主, C_{27} 甾烷含量很低。从有机显微组分和甾烷的分布特征来看,本研究中煤样的有机质生源母质基本相同,主要为陆源高等植物来源。

姥鲛烷/植烷比值作为良好的沉积环境指标,已广泛应用于指示有机质沉积时的氧化还原环境^[30-31]。从图4中可以看出,BNFR与Pr/Ph没有明显的相关性。当煤沉积于还原环境时(Pr/Ph<2.5),其BNFR变化范围很大,介于0.65~3.62;沉积于氧化环境中的煤(Pr/Ph>2.5),随着Pr/Ph的升高,BNFR基本保持不变,介于0.67~1.57。结果表明,沉积环境的氧化还原性对BNFR的影响很小。因此,苯并萘并呋喃比值可作为有效的成熟度指标,对于氧化—还原环境的沉积有机质均具有较好的适用性。

3.4 苯并萘并呋喃成因及地球化学应用启示

为了探讨地质体中苯并萘并呋喃的成因,研究了煤中BNFs(代表3个苯并萘并呋喃异构体的总量)的绝对浓度与Pr/Ph和 R_o 的关系。从图5a可以看出,随着Pr/Ph的增加,BNFs的绝对浓度总体呈现增加的趋势,表明氧化条件可能有助于BNFs的形成。值得

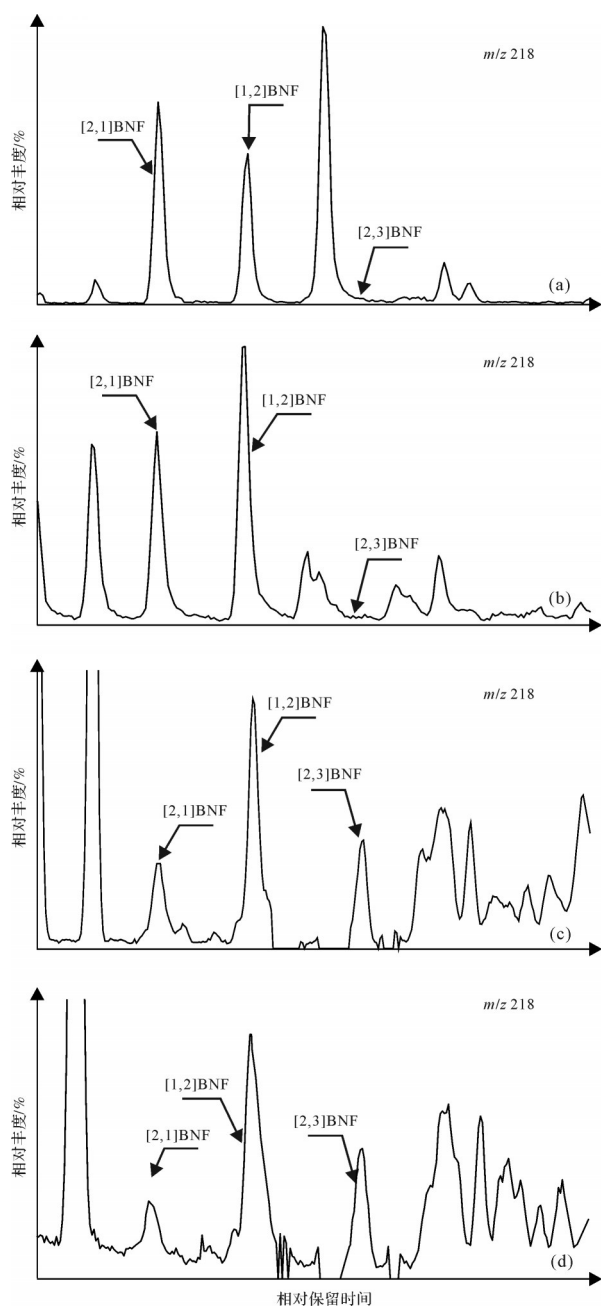


图2 煤中苯并萘并呋喃系列化合物分布特征
(a)东海盆地, 西湖凹陷W1, 平湖组, 煤, $R_o=0.63\%$; (b)东海盆地, 西湖凹陷K5, 平湖组, 煤, $R_o=0.96\%$; (c)鄂尔多斯盆地, 兴县S2, 石炭系—二叠系, 煤, $R_o=1.35\%$; (d)鄂尔多斯盆地, 韩城S13, 石炭系—二叠系, 煤, $R_o=1.57\%$

Fig.2 Distribution of BNFs in coals

注意的是,随着成熟度的升高,BNFs的绝对浓度总体呈现先增加后减小的变化趋势。当煤样的成熟度较低时($R_o < 0.9\%$),BNFs绝对浓度随着成熟度的升高逐渐增加。然而,当煤样达到高热演化阶段以后($R_o > 0.9\%$),随着成熟度的增加,BNFs绝对浓度逐渐降低(图5b)。上述现象表明,BNFs的形成可能发生在后生作用阶段早期,热降解作用可能导致BNFs含量在

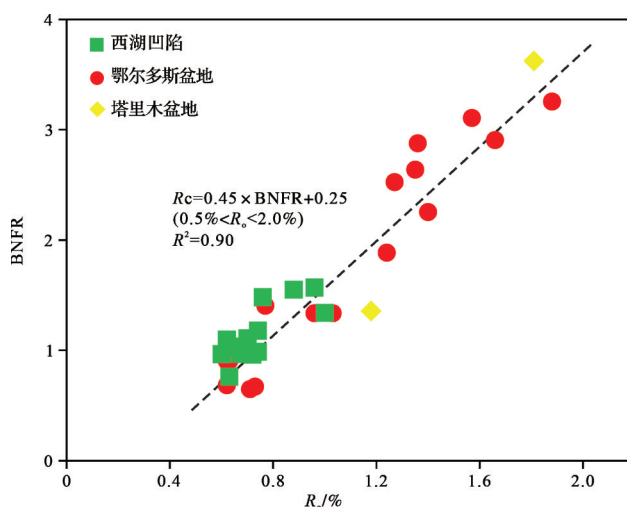


图3 煤中BNFR与镜质组反射率相关图

Fig.3 Correlation of the BNF ratio (BNFR) with R_o for coals

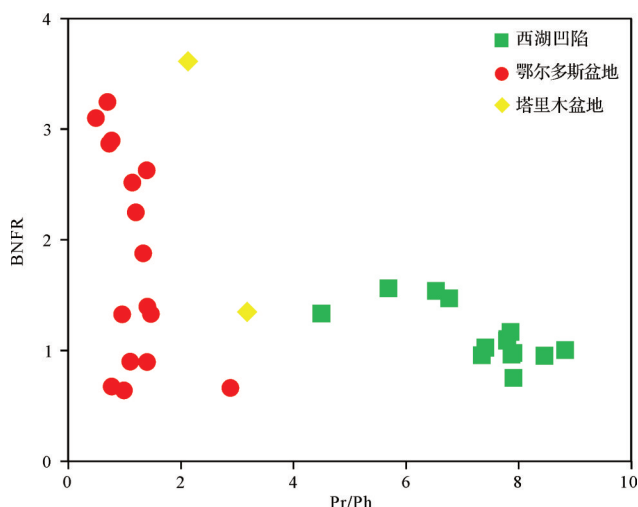


图4 煤中BNFR与Pr/Ph关系图

Fig.4 Correlation of BNFR with Pr/Ph for coals

生油高峰以后下降。因此,煤中的苯并萘并呋喃可能来源于后生作用,可能是较高热演化阶段转化为更加稠合的多环芳烃化合物的中间产物。

Li *et al.*^[9]提出 $[2,1]BNF / ([1,2]BNF + [2,1]BNF)$ 可以作为示踪原油运移路径的指标。Cesar *et al.*^[12]认为 $[2,1]BNF / [1,2]BNF$ 可以区分岩性,并应用于油源对比。Ogbesejana *et al.*^[10]认为苯并萘并呋喃的分布特征能够指示有机质来源。此次研究发现, $[1,2]BNF$ 和 $[2,1]BNF$ 的相对丰度明显受成熟度的影响,指示我们在应用其相关的参数时须谨慎, $[2,1]BNF / [1,2]BNF$ 应用于示踪原油运移路径和油源对比的前提条件是成熟度大致相同。本论文研究成果可以为苯并萘并呋喃相关参数合理应用于油气地球化学研究,提供一定的借鉴依据。

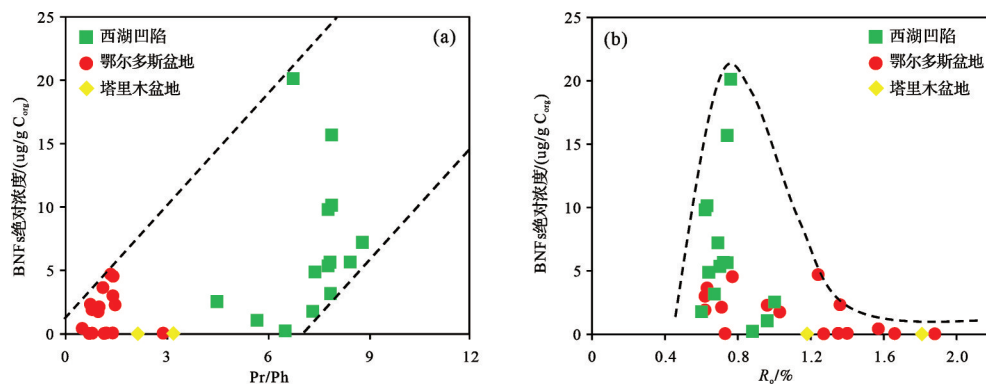


图5 煤 Pr/Ph 和 R_o 与 BNFs 绝对浓度相关图

Fig.5 Correlation of the absolute concentration of BNFs with Pr/Ph and R_o for coals

4 结论

(1) 系统、准确地鉴定了煤中苯并萘并呋喃系列化合物,确定了其具体的流出位置和顺序为[2,1]BNF、[1,2]BNF、[2,3]BNF。采用量子化学计算方法,精确计算出苯并萘并呋喃系列的热稳定性顺序为[1,2]BNF>[2,1]BNF>[2,3]BNF。

(2) 在一定成熟度范围内($0.5\% < R_o < 2.0\%$),煤样中BNFR与 R_o 之间具有很好的正相关关系,表明该指标可用于定量评价低熟—高成熟阶段烃源岩(Ⅱ~Ⅲ型干酪根)及原油的成熟度。

(3) 煤中的苯并萘并呋喃主要在后生作用阶段形成,这可能是高热演化阶段形成更稠合多环芳烃过程中的中间产物。

致谢 感谢中国石化上海海洋油气分公司提供的样品,感谢编辑和审稿专家提出的宝贵意见和建议。

参考文献(References)

[1] 李美俊,王铁冠,杨福林,等. 凝析油藏充注方向示踪分子标志物:烷基二苯并呋喃[J]. 石油天然气学报,2011,33(3):6-11, 17. [Li Meijun, Wang Tieguan, Yang Fulin, et al. Molecular tracer markers for filling pathway in condensate reservoirs: Alkyl-dibenzofuran[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2011, 33(3): 6-11, 17.]

[2] Radke M, Vriend S P, Ramanampisoa L R. Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: Influence of organic facies and maturation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64 (2) : 275-286.

[3] Hughes W B, Holba A G, Dzou L I P. 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.

[4] Shultz J L, Kessler T, Friedel R A, et al. High-resolution mass spectrometric investigation of heteroatom species in coal-carbonization products[J]. Fuel, 1972, 51(3): 242-246.

[5] Borwitzky H, Schomburg G. Separation and identification of polynuclear aromatic compounds in coal tar by using glass capillary chromatography including combined gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 1979, 170(1): 99-124.

[6] Guillén M D, Iglesias M J, Dominguez A, et al. Polynuclear aromatic hydrocarbon retention indices on SE-54 stationary phase of the volatile components of a coal tar pitch: Relationships between chromatographic retention and thermal reactivity[J]. Journal of Chromatography A, 1992, 591(1/2): 287-295.

[7] Marynowski L, Kurkiewicz S, Rakociński M, et al. Effects of weathering on organic matter: I. Changes in molecular composition of extractable organic compounds caused by paleoweathering of a Lower Carboniferous (Tournaisian) marine black shale[J]. Chemical Geology, 2011, 285(1/2/3/4): 144-156.

[8] Marynowski L, Simoneit B R T. Widespread Upper Triassic to Lower Jurassic wildfire records from Poland: Evidence from charcoal and pyrolytic polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Palaios, 2009, 24(12): 785-798.

[9] Li M J, Ellis G S. Qualitative and quantitative analysis of dibenzofuran, alkyldibenzofurans, and benzo [b] naphthofurans in crude oils and source rock extracts[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(3): 1421-1430.

[10] Ogbesejana A B, Bello O M. Distribution and geochemical significance of dibenzofurans, phenyldibenzofurans and benzo [b] naphthofurans in source rock extracts from Niger Delta Basin, Nigeria[J]. Acta Geochimica, 2020, 39(6): 973-987.

[11] Grafka O, Marynowski L, Simoneit B R T. Phenyl derivatives of polycyclic aromatic compounds as indicators of hydrothermal activity in the Silurian black siliceous shales of the Bardzkie Mountains, Poland[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 139: 142-151.

- [12] Cesar J, Grice K. The significance of benzo[*b*]naphtho[*d*]furans in fluids and source rocks: New indicators of facies type in fluvial-deltaic systems[J]. *Organic Geochemistry*, 2017, 113: 175-183.
- [13] Ogbesejana A B, Zhong N N, Sonibare O O. Occurrence and distribution of dibenzofurans and benzo[*b*]naphthofurans in the crude oils from the northern and offshore Niger Delta Basin, Nigeria[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2019, 37(18): 1969-1977.
- [14] 叶加仁, 顾惠荣, 贾健谊. 东海西湖凹陷油气地质条件及其勘探潜力[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2008, 28(4): 111-116. [Ye Jiaren, Gu Huirong, Jia Jianyi. Petroleum geological condition and exploration potential of Xihu Depression, East China Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2008, 28(4): 111-116.]
- [15] 李纯洁, 李上卿, 许红. 西湖凹陷中—下始新统宝石组油气地质与勘探潜力[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2004, 24(4): 81-87. [Li Chunjie, Li Shangqing, Xu Hong. Petroleum geologic characteristics and exploration potential of Middle-Lower Eocene Baoshi Formation in the Xihu Sag[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2004, 24(4): 81-87.]
- [16] 陈琳琳. 东海西湖凹陷平湖组沉积环境演化[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1998, 18(4): 69-78. [Chen Linlin. Depositional environment evolution of Pinghu Formation in Xihu Depression, the East China Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1998, 18(4): 69-78.]
- [17] Cheng X, Hou D J, Zhao Z, et al. Sources of natural gases in the Xihu Sag, East China Sea Basin: Insights from stable carbon isotopes and confined system pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(3): 2166-2175.
- [18] Zhu Y M, Li Y, Zhou J, et al. Geochemical characteristics of Tertiary coal-bearing source rocks in Xihu Depression, East China Sea Basin[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2012, 35(1): 154-165.
- [19] 刘池洋, 赵红格, 桂小军, 等. 鄂尔多斯盆地演化—改造的时空坐标及其成藏(矿)响应[J]. *地质学报*, 2006, 80(5): 617-638. [Liu Chiyang, Zhao Hongge, Gui Xiaojun, et al. Space-time coordinate of the evolution and reformation and mineralization response in Ordos Basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2006, 80(5): 617-638.]
- [20] 杨华, 付金华, 刘新社, 等. 鄂尔多斯盆地上古生界致密气成藏条件与勘探开发[J]. *石油勘探与开发*, 2012, 39(3): 295-303. [Yang Hua, Fu Jinhua, Liu Xinshe, et al. Accumulation conditions and exploration and development of tight gas in the Upper Paleozoic of the Ordos Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012, 39(3): 295-303.]
- [21] 田文广, 肖建新, 张继东, 等. 鄂尔多斯盆地东缘煤层气储盖特征及其控气作用[J]. *煤田地质与勘探*, 2015, 43(4): 31-35. [Tian Wenguang, Xiao Jianxin, Zhang Jidong, et al. CBM reservoir-cap formation type and its gas controlling function in the eastern margin of Ordos Basin[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2015, 43(4): 31-35.]
- [22] Li D S, Liang D G, Jia C Z, et al. Hydrocarbon accumulations in the Tarim Basin, China[J]. *AAPG Bulletin*, 1996, 80(10): 1587-1603.
- [23] Liang D G, Zhang S C, Chen J P, et al. Organic geochemistry of oil and gas in the Kuqa Depression, Tarim Basin, NW China[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(7): 873-888.
- [24] Zhu Z L, Li M J, Li J Y, et al. Identification, distribution and geochemical significance of dinaphthofurans in coals[J]. *Organic Geochemistry*, 2022, 166: 104399.
- [25] Zhu Z L, Li M J, Tang Y J, et al. Identification of phenyldibenzothiophenes in coals and the effects of thermal maturity on their distributions based on geochemical data and theoretical calculations[J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 138: 103910.
- [26] Li M J, Liu X Q, Wang T G, et al. Fractionation of dibenzofurans during subsurface petroleum migration: Based on molecular dynamics simulation and reservoir geochemistry[J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 115: 220-232.
- [27] 刘晓强, 李美俊, 唐友军, 等. 有机质中三联苯成熟度参数及其化学机理: 基于地球化学数据和量子化学计算[J]. *地球化学*, 2020, 49(2): 218-226. [Liu Xiaoqiang, Li Meijun, Tang Youjun, et al. Maturity indicators and its mechanism of triphenyls in sedimentary organic matter: Based on geochemical data and quantum chemical calculation[J]. *Geochimica*, 2020, 49(2): 218-226.]
- [28] 李贤庆, 钟宁宁, 熊波, 等. 全岩分析在烃源岩研究中的应用及与干酪根分析的比较[J]. *石油勘探与开发*, 1995, 22(3): 30-35, 40. [Li Xianqing, Zhong Ningning, Xiong Bo, et al. The application of whole rock analysis technique on source rock and a comparison with the result from kerogen analysis[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1995, 22(3): 30-35, 40.]
- [29] Huang W Y, Meinschein W G. Sterols as ecological indicators[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(5): 739-745.
- [30] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [31] Didyk B M, Simoneit B R T, Brassell S C, et al. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation[J]. *Nature*, 1978, 272(5650): 216-222.

Effects of Thermal Maturity of Benzonaphthofurans in Coals and Its Geochemical Significance

LI JiaYang¹, JIANG DongHui², ZHU ZhiLi³, YANG PengCheng², ZHANG ZhiHuan¹

1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, College of Geosciences, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China

2. SINOPEC Shanghai Offshore Oil & Gas Company, Shanghai 200120, China

3. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, RIPEP, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214216, China

Abstract: Benzonaphthofurans (BNFs) are important complex oxygen-heterocyclic aromatic compounds in sedimentary organic matter and crude oils. However, few studies has been performed on their detection and identification in coals. The objective of this study was to investigate the distributions of BNFs in coals and their geochemical significance. Thirty-two coal samples were collected from Paleogene strata in the Xihu Depression, Carboniferous-Permian formations in the Ordos Basin, and Jurassic stratum in the Kuqa Depression of the Tarim Basin. The BNFs were unambiguously identified in the coals though comparisons of the relative retention time and indices of authentic standards in gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analyses. The occurrence and distributions of BNFs in coals with various thermal maturities were systematically described. Density functional theory (DFT) calculation is a powerful tool for gaining further insight into molecular level phenomena in organic geochemistry. DFT calculation was conducted to determine the thermodynamic properties, i.e., electron energy (ΔE), internal energy (ΔU), enthalpy (ΔH), and Gibbs free energy (ΔG), of the BNFs. Results suggest that the elution order of BNFs in HP-5MS chromatographic column is as follows: benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]furan ([2,1]BNF), benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]furan ([1,2]BNF), benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan ([2,3]BNF), which agrees with previous studies. The Gibbs free energy of [2,3]BNF, [2,1]BNF, and [1,2]BNF successively decrease, suggesting that their thermodynamic stabilities have the following sequence: [1,2]BNF > [2,1]BNF > [2,3]BNF. In most coals, [2,3]BNF isomer is present at low concentrations or trace amounts. For coals with low thermal maturity ($R_o < 0.7\%$), the abundance of [2,1]BNF is relatively high and prevails over [1,2]BNF. However, the more mature coals ($R_o > 0.7\%$) contain [1,2]BNF as the dominant isomer, while [2,1]BNF occurs in relatively low abundance. The thermodynamic stability of [1,2]BNF is estimated to be higher than that of [2,1]BNF and [2,3]BNF, which is consistent with the calculated thermodynamic results. The abundance of [1,2]BNF relative to [2,1]BNF increases with increasing thermal maturity, suggesting that their distributions are controlled by the thermal maturity of the organic matter. Based on geochemical data and theoretical calculation, the benzonaphthofuran ratio (BNFR = [1,2]BNF/[2,1]BNF) is proposed as a maturity indicator. BNFR increases gradually with increasing thermal maturity. A preliminary calibration of the parameter against measured vitrinite reflectance (R_o) was conducted: $R_o = 0.45 \times \text{BNFR} + 0.25$ ($0.5\% < R_o < 2.0\%$). There is no clear relationship between Pr/Ph and BNFR of the coals, suggesting that the sedimentary environment of organic matter has no significant effect on BNFR. The absolute BNF concentrations exhibit an overall increase with increasing Pr/Ph values, suggesting that oxic conditions contribute to their formation. The absolute BNF concentrations increase with the increase of vitrinite reflectance at $R_o < 0.9\%$. Then, the BNFs concentrations rapidly decrease with the increase of vitrinite reflectance after $R_o = 0.9\%$. This suggests that BNFs in coals are likely generated during catagenesis as intermediate products in the formation of more condensed heterocyclic polycyclic aromatic compounds. Therefore, BNFR is a useful maturity indicator for quantitatively assessing the thermal maturity of oils and source rocks (Types II - III kerogen) with low-high maturation levels. The accuracy of the BNFR must considered when it is applied in tracing migration paths of oil and oil-source correlation. This study broadens the current understanding of the occurrence, distribution, geochemical significance, and origin of benzonaphthofurans in sedimentary organic matter.

Key words: coal; benzonaphthofuran ratio; quantum chemical calculation; thermodynamic stability; maturity indicator