

韩云浩,朱光有,张志遥,等.原油中痕量化合物的研究进展.吉林大学学报(地球科学版),2024,54(3):735-751. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20220314.

Han Yunhao, Zhu Guangyou, Zhang Zhiyao, et al. Trace Compounds in Crude Oil Progress. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2024,54(3):735-751. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20220314.

原油中痕量化合物的研究进展

韩云浩¹,朱光有²,张志遥^{2,3},姜振学¹

1. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院,北京 102249

2. 中国石油勘探开发研究院,北京 100083

3. 中国地质大学资源学院,武汉 430074

摘要:痕量化合物是油气成因、来源、形成环境、次生地球化学改造等研究的重要指示物,随着当前油气研究不断地向非常规储层以及深层储层进发,此类化合物在油气地球化学研究中显得愈发重要。本文综述了近年来原油中痕量化合物的定义、分类,及其在母质来源与形成环境分析、高演化阶段油气成熟度与油源对比、油气运移路径示踪、油气次生地球化学改造等方面的研究进展,总结了基于痕量化合物所建立的原油热裂解、硫酸盐热化学还原反应、气侵改造作用等评价参数的应用现状;同时,指出痕量化合物的形成机理以及寻找具有指示物源意义的痕量分子化合物、加强单体同位素分析是未来的研究重点,并且随着测试技术与研究认识的不断提升或将发现新的过渡型分子化合物。

关键词:原油;痕量化合物;母质来源;油源对比;运移路径示踪;油气次生改造

doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20220314

中图分类号:P618.13

文献标志码:A

Trace Compounds in Crude Oil Progress

Han Yunhao¹, Zhu Guangyou², Zhang Zhiyao^{2,3}, Jiang Zhenxue¹

1. Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China

3. School of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Trace compounds are important indicators for the study of petroleum genesis, source, formation environment, secondary geochemical alterations, etc. Trace compounds are playing a much more important role in petroleum geochemistry studies as research interests continue to advance to unconventional and deep reservoirs recently. This paper has reviewed the definition and classification of trace compounds in crude oil and their research progress in the analysis of organic material source and formation environment, oil/gas maturity and oil-source correlation at higher maturation stage, tracing

收稿日期:2022-11-24

作者简介:韩云浩(1998—),男,硕士研究生,主要从事非常规油气地质评价方面的研究,E-mail:HanYunHaoJY@163.com

通信作者:姜振学(1963—),男,教授,博士生导师,主要从事页岩气储层评价和成藏机理教学与研究,E-mail:jiangzx@cup.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41872135)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41872135)

of oil/gas migration pathways, and secondary geochemical alteration on oil/gas in recent years. The application of trace compounds-based evaluation parameters for the thermal cracking degree of crude oil, thermochemical sulfate reduction, and gas invasion alterations has also been summarized. It is also proposed that future research will focus on the formation mechanism of trace compounds, the identification of source-indicative trace compounds, and the strengthening of compound-specific isotope analysis. With the continuous improvement of analytical technology and research understanding, potential new compounds in transitional state may be discovered.

Key words: crude oil; trace compounds; organic material source; oil-source correlation; migration pathway tracing; secondary alteration on oil/gas

0 引言

近年来,随着油气勘探与研究持续向深层、深海、非常规等方向拓展,常规生物标志化合物逐渐难以满足油气勘探研究的需求。对于深层含油气系统来说,油气普遍具有较高的演化程度,且可能受到较强的次生蚀变作用,常规生物标志化合物大多失效,因此缺乏有效的评价指标。相较之下,一些特殊的分子化合物,如金刚烷类化合物,由于具有似金刚石的较为稳定的环状结构,表现出较强的热稳定性,为研究深层高演化、强蚀变油气提供了可能性^[1-5]。这类化合物在原油中具有较低的丰度,也被称作痕量化合物。随着一系列高分辨率质谱等技术相继引入油气地球化学研究中,其极大地提高了研究精度,有效地实现了痕量化合物的分离与鉴定^[6-7]。基于痕量化合物中的金刚烷、乙基降金刚烷、硫代金刚烷以及一些特殊的含 NSO(氮、硫和氧)杂原子化合物,已建立了一系列参数图版,对有机质来源与形成环境^[8-9]、高熟阶段油气成熟度^[10-11]、油气运移方向与路径^[11-12]、原油热裂解与热稳定性^[13-15]、硫酸盐热化学还原反应(TSR)^[16-18]、生物降解^[19-20]、气侵改造^[21-23]等方面的研究具有重要意义。同时,也有一系列结构更为复杂的痕量化合物,如高聚金刚烷、多硫代金刚烷以及复杂的含 NSO 杂原子化合物被发现,为解释油气成因、来源、形成环境、次生地球化学改造等提供了新视角。本文通过系统梳理近年来原油中痕量化合物及其在油气地质与地球化学等方面应用的新进展,归纳了痕量化合物及其衍生参数体系的应用和今后主要的发展趋势,以期对我国未来深层复杂油气勘探开发有所裨益。

1 痕量化合物的定义及其分类

痕量化合物是在现有常规技术检测下通常质量

分数在 ppm 级(10^{-6})的有机分子化合物。通过全二维色谱-气相飞行时间质谱(GC×GC-TOF MS)等高分辨率质谱技术能够在原油样品中解译出数千个完全分离的独立化合物峰,实现单个化合物的有效分离。近年来应用较多的痕量化合物主要包括金刚烷类化合物,乙基降金刚烷,复杂含硫化合物和含氧、含氮化合物等痕量化合物(表 1)。此类化合物在非规储层及深层油气中具备强稳定性,并且不同的参数图版能够用于原油成熟度、原油裂解程度与混源比、生物降解程度、烃源岩有机相、油气运移及海洋溢油鉴别等方面的研究,对油气勘探开发具有重大意义^[33]。







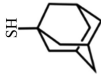
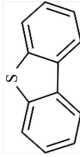
1.1 金刚烷类化合物

金刚烷在化工、医疗及地质等方面应用广泛^[34-37],是新型的有机材料。在 20 世纪 90 年代,多位学者通过多离子/色谱/质谱(MID/GC/MS)检测出烃源岩以及原油中的金刚烷类系列化合物^[36],之后金刚烷类化合物逐步被应用到地质研究之中。金刚烷类化合物一般是多环烃类在高温热力作用下聚合反应的产物^[38],结构上呈现出特殊的环状,分子式为 $C_{4n+6}H_{4n+12}$ (表 1)。根据其笼数(重复的环状单元)的不同,金刚烷类化合物又可以分成低聚(一至三笼)与高聚金刚烷(四笼及以上),在谱图中呈现出不同的分布位置(图 1)。稳定的环状结构使它具备强稳定性,在地质演化过程中拥有强抗生物降解以及强抗热降解能力^[39-41],并且不易受到沉积环境改变及有机质输入影响。因此,金刚烷在地质研究中具有广泛的应用,尤其是在确定高成熟原油及烃源岩的成熟度方面应用较为广泛^[41]。

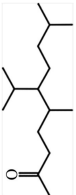
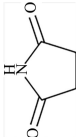
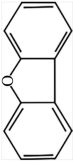
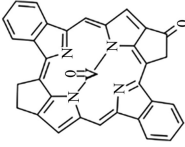
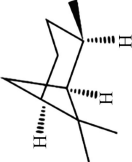
1.2 乙基降金刚烷

得益于高分辨率质谱技术的应用,在原油中发现了一系列的乙基降金刚烷^[42-43],这类化合物为笼状的碳氢化合物,和金刚烷的结构类似,同样具有强热稳定性。乙基降单金刚烷在全二维气相色谱

表 1 新型生物标志化合物及其应用
Table 1 Information sheet on novel biomarker compounds and their applications

分子化合物类别	亚类	代表化合物	结构式	地质与地球化学意义	代表性文献
金刚烷类化合物	低聚金刚烷	一至三笼金刚烷		原油成熟度、原油裂解程度与油源对比、生物降解程度、烃源岩有机相、油气运移及海洋溢油鉴别等	[1-2, 4, 13, 24]
	高聚金刚烷	四笼及以上金刚烷			
乙基降金刚烷		乙基降单金刚烷		原油裂解程度、原油成熟度等	[4, 25]
硫代金刚烷	单硫代金刚烷	硫代单金刚烷, 烷基硫代三金刚烷		硫酸盐热化学作用等	[3, 16-18]
	多硫代金刚烷	三硫代单金刚烷			
复杂含硫化合物	多硫化物	1,2,4-三硫环戊烷		硫酸盐热化学作用判别、有机相等	[26]
	硫醇类	单金刚烷硫醇		硫酸盐热化学作用判别、氧化还原环境等	[5]
噻吩类		二苯并噻吩		有机相、油气运移、沉积环境等	[16, 21, 27]

续表 1

分子化合物类别	亚类	代表化合物	结构式	地质与地球化学意义	代表性文献
含氧、含氮化合物	酮类	5,9-二甲基-6-异丙基-2-十酮		油气源对比、污染源、生油母质类型	[22,28]
		1H-吡咯-2,5-二酮		反映水体咸化程度、认识透光滞水及油源对比	[29]
		二苯并呋喃		凝析油充注方向示踪和表征有机质成熟度、油气迁移及指示沉积环境	[27,30]
金属卟啉类	O ₂ 卟卟啉			反映原油成熟度油源对比,揭示古环境变化过程中有机-无机相互作用及海洋缺氧事件	[31]
		萜烷类	顺式萜烷		高温裂解

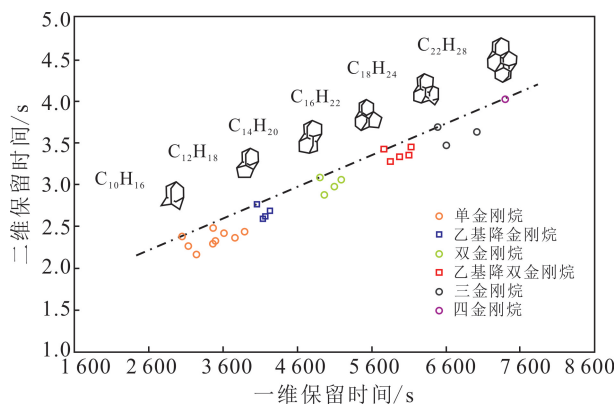
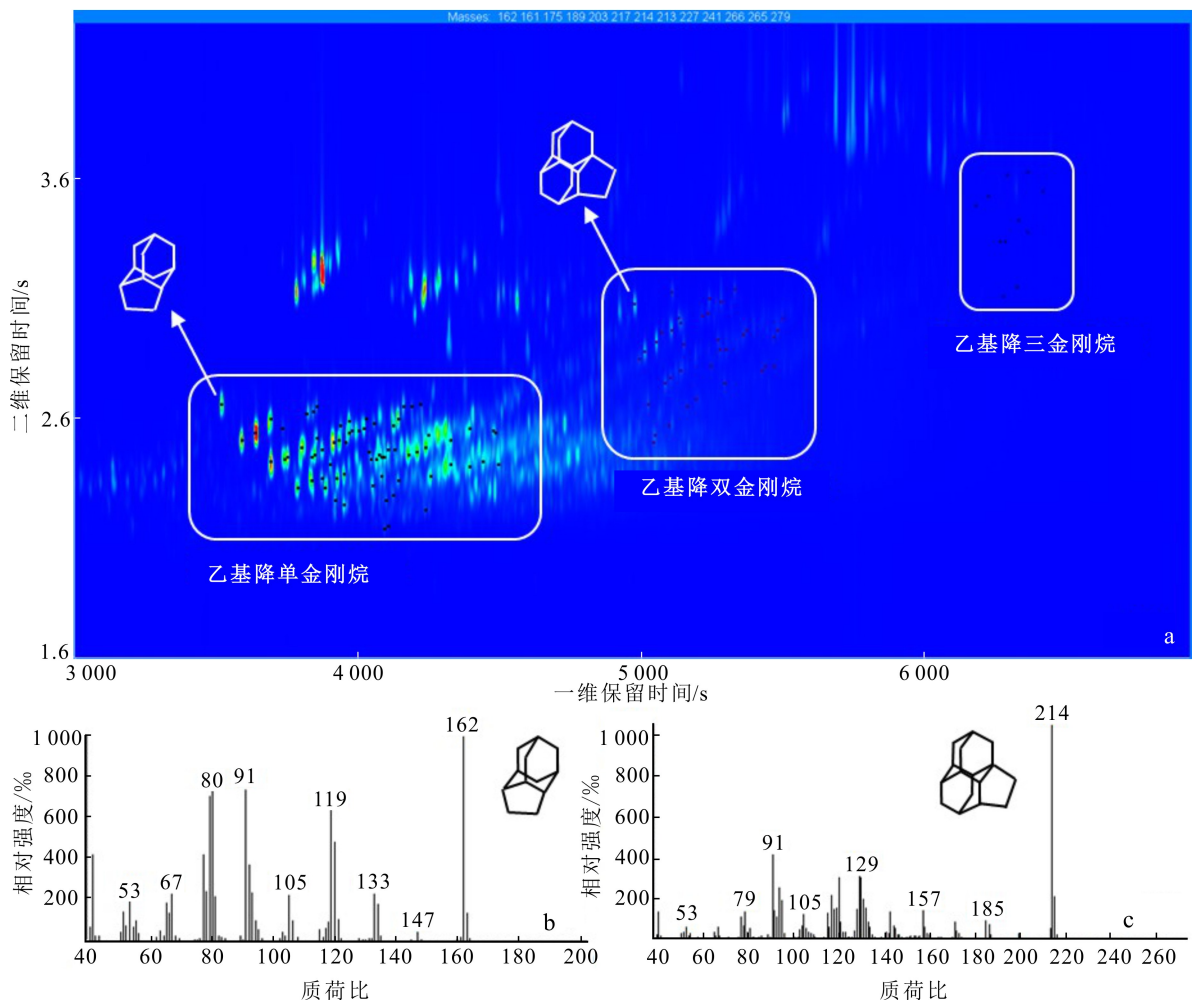


图1 二维气相色谱/飞行时间质谱中金刚烷和乙基降金刚烷的相对位置

Fig.1 Relative position of adamantane and ethanodiamantoids in 2D gas chromatography / time-of-flight mass spectrometry

图中的分布与金刚烷也类似,具有叠瓦状分布的特征(图 2a),其结构也得到了确定(图 2b, c)。前人^[44]基于烃源岩和油样的热模拟实验,发现乙基降金刚烷含量随着热演化和石油裂解程度的增加而增加,基于该现象,此类化合物主要应用于判别原油裂解程度;并且根据乙基降金刚烷、金刚烷类化合物的类型和质量分数之间的关系,提出了一种用于快速确定石油裂解程度和石油相态的方法。此外,乙基降金刚烷和气油比(GOR)之间存在良好的相关性,通过油气转化率的变化可指示原油裂解程度。当汽油比超过了地下油气混合物能够保持单一油相的最高气油比时,油相逐渐消失,气相逐步出现,即随着裂解程度的增加,GOR增大,油气相态随之出现转变^[45]。



a. 乙基降金刚烷全二维气相色谱图;b. 乙基降双金刚烷质量色谱图;c. 乙基降三金刚烷二维图质量色谱图。据文献^[26]修编。

图2 乙基降金刚烷在全二维气相色谱图中的分布

Fig.2 Distribution of ethanodiamantoids in 2D GC chromatogram

1.3 复杂含硫化合物

复杂含硫化合物的应用有助于解决油气地球化学中相应难题,在近些年石油地球化学应用中使用较多的为硫代金刚烷及多硫化合物等痕量化合物。硫元素在烃源岩、原油和天然气中以硫化氢、元素硫等无机硫化物以及硫醇、硫醚、二硫化物、噻吩等有机含硫化合物的形式存在^[46]。在沉积岩中有机含硫化合物是仅次于黄铁矿的含硫组分^[47]。

1.3.1 硫代金刚烷

硫代金刚烷最早是从煤油馏分中分离而来,学者在测定其物理化学性质之后,逐渐将其作为 TSR 的标志化合物^[48]。硫代金刚烷和金刚烷结构类似,

是金刚烷笼状结构中硫原子将碳原子取代之后形成(表 1)。硫代金刚烷具有较高的热稳定性,且笼数越高热稳定性越好。硫代单金刚烷是低温储层 TSR 有效的标志物,热稳定性较高的硫代三金刚烷是指示高温储层 TSR 良好的标志物^[48-49]。当前硫代金刚烷主要应用于判识原油是否经受了 TSR,其在深层油气勘探之中的应用较为常见。此外,由于硫代金刚烷具备热稳定性强的优点,因此常将此类化合物应用到判识深层油气来源的研究之中^[49]。

1.3.2 多硫化合物

多硫化合物结构多样,包括直链状和环状的多硫化合物(表 2)。最早是在水生系统中发现了几种

表 2 玛 3 井凝析油中检测到的含硫烷烃化合物

Table 2 Sulfur-containing alkane compounds detected in condensate from the Well Ma3

名称	峰值号	化学式	保留时间/s	结构
1,3-二甲基三硫醚	1	C ₂ H ₆ S ₃	1 152,2 780	
2,3,5-三硫杂己烷	2	C ₃ H ₈ S ₃	1 416,2 780	
1,2,4-三硫环戊烷	3	C ₂ H ₄ S ₃	1 528,4 490	
1,4-二甲基四硫醚	4	C ₂ H ₆ S ₄	1 888,3 640	
1,3,5-三硫丙酮	5	C ₃ H ₆ S ₃	2 144,5 660	
1,2,4,5-四硫环己烷	6	C ₂ H ₄ S ₄	2 256,5 730	
1,2,3,4-四硫环己烷	7	C ₂ H ₄ S ₄	2 312,5 920	
1,2,4,6-四硫噻吩	8	C ₃ H ₆ S ₄	2 672,5 980	
1,2,3,5,6-五硫环庚烷	9	C ₂ H ₄ S ₅	2 944,6 590	
六硫环庚烷	10	CH ₂ S ₆	3 136,6 710	

注:峰值号对应于图中 GC×GC-TOF MS 指定的峰。据文献^[43]修改。

天然多硫化物,这一发现帮助科学家们解决了全球变暖方面的科学问题^[7]。随后,伴随石油勘探力度的加强,在部分原油中也发现了多硫化物的存在。此类化合物是由于烷烃中的碳原子经历多个硫原子取代而形成,主要反映原油经受硫酸盐热演化的程度。近年来,多硫化物在许多研究领域被广泛作为指示地球化学过程的示踪剂,包括示踪油气充注路径、判识沉积环境以及判别有机质的成熟度^[50]。此外,其还可以用在油源对比、指示硫酸盐热化学还原反应等方面,对于油气研究具有重大意义。

1.3.3 其他类型含硫化合物

含硫化合物中除了硫代金刚烷与多硫化物之外,其余类型分子化合物,如硫醇及噻吩类化合物等在油气地质中应用也较为广泛。普通醇中的氧被硫替换之后形成硫醇,而高聚金刚烷在 TSR 下受到硫自由基的撞击,发生开笼现象形成了似高聚金刚烷硫醇。硫醇在油气地质中主要用于判断储层氧化还原环境以及判识原油裂解程度等^[27]。噻吩类等非烃化合物在 20 世纪 80 年代中后期伴随着油藏地球化学的诞生而逐渐被关注,近些年在油气地质中应用较多的是二苯并噻吩类化合物(DBTs),其具有和咪唑类分子化合物类似的结构,DBTs 由 1 个噻吩环与 2 个苯环稠合缩聚而形成(表 1)。此类化合物可应用于指示沉积环境、油气运移以及硫酸盐热化学还原作用等方面的研究之中。

1.4 含氧、含氮化合物

含氧、含氮化合物是在烃源岩有机质热演化过程中与烃类一起形成的,随着原油中非烃检测技术得到提升,此类化合物独特的潜力与优势逐渐显现出来并在油气运移、油源对比以及判断油气藏充注史等方面得到应用^[29]。例如,运用 GC×GC-TOFMS 技术对近年来发现的叶绿素或细菌叶绿素降解而成的含氮分子化合物的 1H-吡咯-2,5-二酮(马来酰亚胺)进行鉴定,结果表明在国内的湖相原油中发现的马来酰亚胺在不同的原油中存在明显差别。其中该类化合物主要分布在咸化水体及存在永久性分层的烃源岩生成的原油之中,而在淡水或者咸度较低条件下形成的原油中不发育。此外,该类化合物还可以应用在判识透光滞水带出现和油源对比中^[49]。金属卟啉类化合物目前成因尚不明确,部分学者推测是其在成岩演化过程中失去植醇、脱羧基、芳构化、烷基转移、硫化以及金属转化而来^[51](图

3),根据其特性该类化合物目前主要应用于揭示古环境有机、无机相互作用及海洋缺氧事件中。含氧类分子化合物近年应用较多的为二苯并咪唑化合物,其中原油中的二苯并咪唑类化合物(DBFs)与咪唑化合物具有相似的结构与性质,其形成过程与二苯并噻吩类分子化合物类似,同样具有运移分馏效应,并且 DBF 总量可以作为良好的示踪油气藏充注的参数,尤其是在凝析油藏中常规的生物标志化合物参数失效、含氮化合物总量存在较大误差的情况下,DBF 类含氧分子化合物便成为易得且有效的示踪分子化合物^[11-12]。

1.5 单萜类化合物

单萜类化合物主要在天然精油中较为常见,而在原油中含量极少且较难被发现,当前相关的研究较少。近年来,随着分辨技术的提升,顺式蒎烷及反式蒎烷等单萜类化合物不断被发现。在塔里木深层原油中首次鉴定出了蒎烷芳胺和双环单萜蒎烷(反式和顺式),在原油中检测到包括蒎烷内的单萜类化合物具有极强的稳定性^[52],但不存在蒎烯等化合物,故而主要被当作反映原油热裂解的标志化合物。

2 痕量化合物在油气研究中的应用

痕量化合物在石油勘探开发中应用广泛,当前主要用于母质来源与形成环境分析、高演化阶段油气成熟度揭示与油源对比、油气运移路径示踪以及深层油气次生改造判别等方面,其对于当前深层、非常规油气勘探工作不可或缺。

2.1 母质来源与形成环境分析

母质来源与形成环境分析是油气地球化学分析中最重要的项目之一。当前研究人员^[10-18]大多通过利用含油率、岩石热解、生物标志化合物以及同位素分析等方法进行烃源岩有机质母质来源的判识研究。对于深层油气藏以及高演化的油气藏而言,传统的生物标志化合物对比效果较差,而痕量化合物的特性恰好能够对这一情况进行补充。例如:根据样品抽提物中不同构型的二甲基双金刚烷比值分析,得出Ⅱ型的海相硅质碎屑岩中富含 4,9-二甲基双金刚烷、碳酸盐岩中富含 4,8-二甲基双金刚烷以及Ⅲ型的煤和炭质泥岩中富含 3,4-二甲基双金刚烷等结论,因此可对深层碳酸盐岩及海相硅质碎屑岩进行沉积环境划分^[50];高熟原油中常规的生物标志化合物难以保存,虽然当前没有发现能够直接指示生物来源的痕量化合物,但通过不同构型的金刚

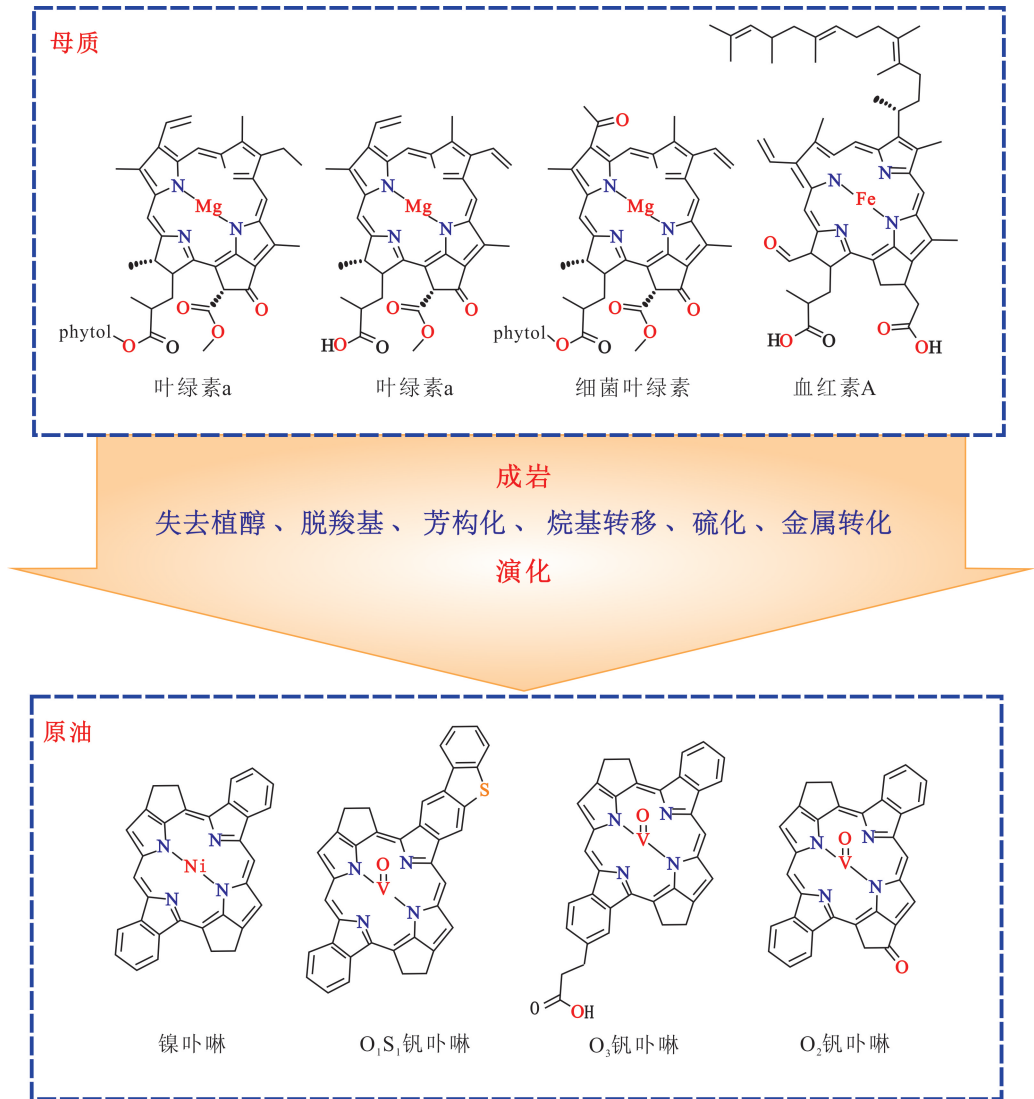


图 3 推测的镍卟啉、 O_1S_1 钒卟啉、 O_3 钒卟啉及 O_2 钒卟啉形成过程

Fig.3 Formation process of nickel porphyrin, O_1S_1 vanadium porphyrin, O_3 vanadium porphyrin and O_2 vanadium porphyrin

烷分布特征也可以有效地反映有机质母质的来源^[2]。

此外,部分学者利用含硫化合物,在含油气盆地深层凝析油样品中发现了一系列具有 3~6 个硫原子的无环或有环的含硫烷烃(表 2),并且推测这些富含硫烷烃是通过氢硫化物阴离子或多硫化物阴离子与地球化学环境中的甲醛等低分子量醛的亲核加成反应形成。这些富含硫烷烃检测出来意味着在成岩作用过程中无机硫掺入有机物中,这有助于重建古环境和油源识别^[53]。近些年发现的金属卟啉分子化合物,指示沉积早期叶绿素、血红素等生物母质的输入和还原性沉积环境,其可用于揭示古环境变

化过程中有机、无机相互作用及海洋缺氧事件^[51]。近期有学者采用超高分辨率质谱方法对冈瓦纳早二叠世地层样品中 N、S、O(氮、硫、氧)化合物进行评价,并与巴西巴拉纳盆地化合物进行对比,从而检验对区域古环境重建的意义^[54]。图 4 反映了冈瓦纳南缘冰期二叠纪海相沉积环境的动态变化,这种变化受到大陆径流和有机质输入的影响。此外,利用 N、S、O 化合物总量的比值可以追溯沉积过程中水体盐度和有机质的变化,同时还可以用来分析边缘海的年代地质历史及极端环境(高盐或极端富含硫环境)。

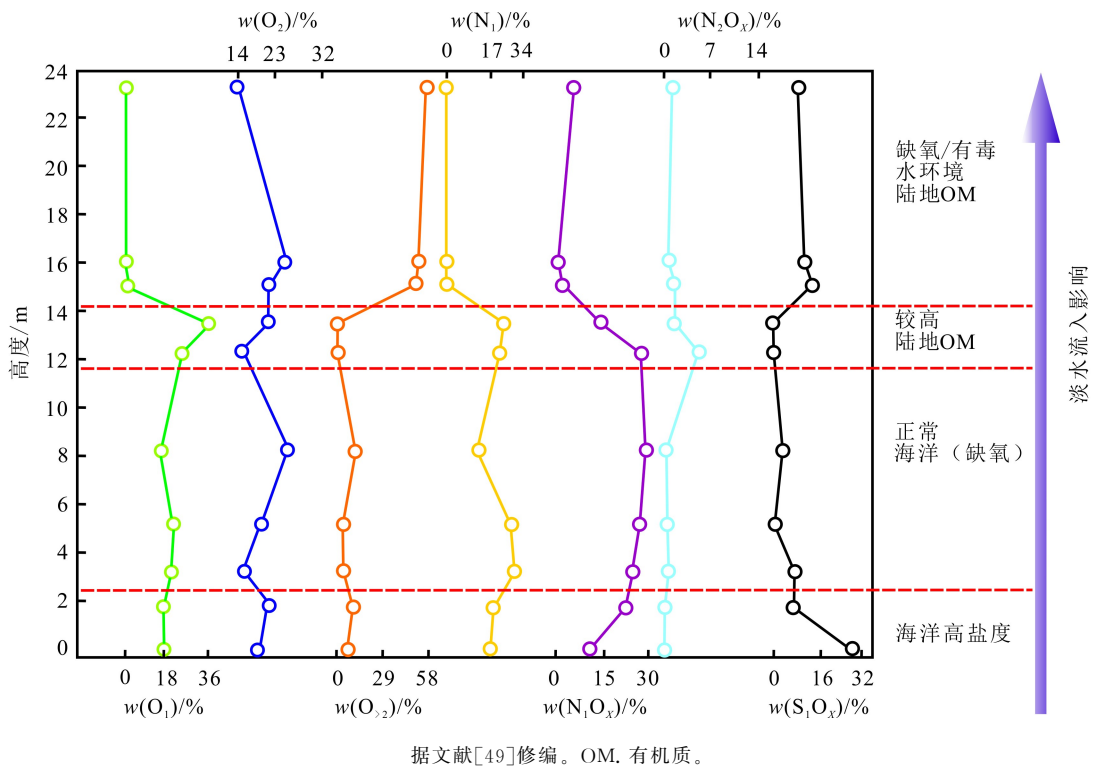


图4 阿马拉尔与马查多地区页岩沉积过程中杂原子N、S、O类化合物随沉积环境条件质量分数变化曲线图

Fig.4 Variation of mass fraction of heteroatomic N, S and O compounds with depositional environmental conditions during shale deposition in Amaral and Machado areas

2.2 高演化阶段油气成熟度揭示与油源对比

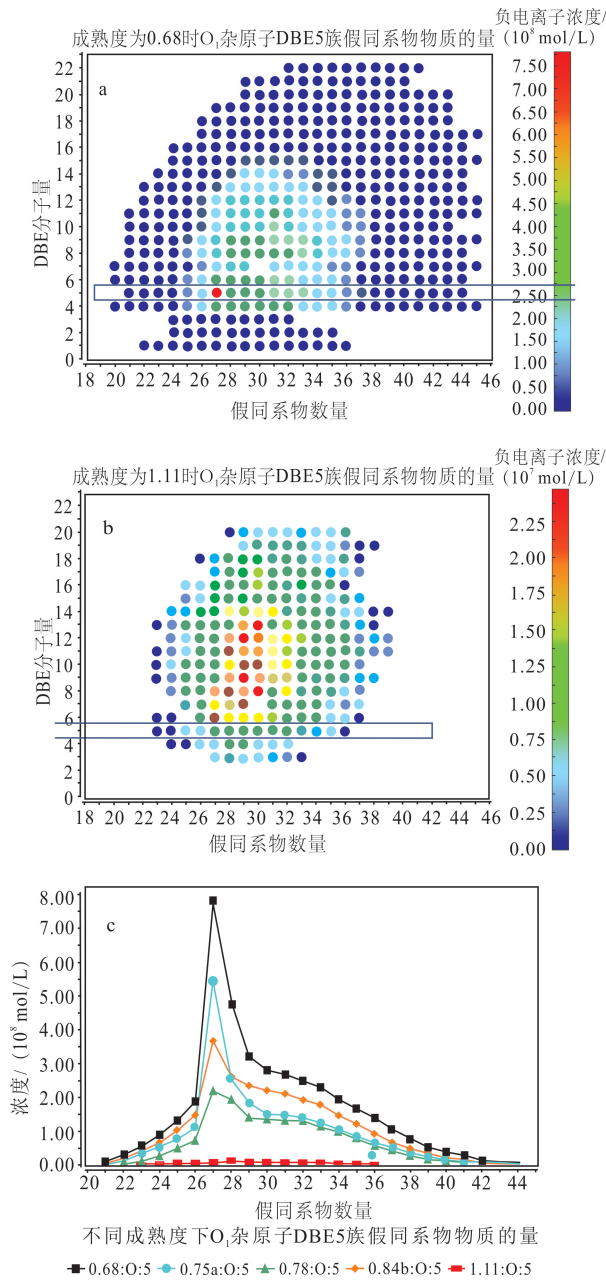
油气成熟度判识与油源对比是油气勘探研究中的重要一环,但对于高演化阶段的油气而言,基于常规生物标志化合物所建立的判识指标已经失效。金刚烷类化合物拥有强抗热性与强稳定性,能够对塔里木盆地等深层含油气盆地中高演化阶段油气进行刻画^[27]。此外,对于复杂的含硫分子化合物而言,由于随着热演化程度的升高,二苯并噻吩丰度逐渐增大,而苯并噻吩丰度逐渐降低,故而两者的比值也可以用来指示原油成熟度^[24]。对于含氧类分子化合物,如二苯并呋喃,其异构体含量或总量均和热成熟度有关联,所以有学者利用其反映凝析油成熟度^[55]。此外,部分学者采用超高分辨率质谱技术发现 O_1 类杂原子随着原油成熟度的增加质量分数逐渐降低,并且通过含氧化合物可以对油气运移进行描述(图5)。这类化合物反映了烃源岩干酪根在成熟度提高时逐渐释放出的有机氧化合物的数量减少,部分是由于这些游离物种在迁移前的热分解^[8]。

此外,伴随着痕量化合物在地质研究中的推广,许多学者逐渐将其引用到油气源对比研究之中。如,金刚烷定量分析可以用于估算裂解和蒸发分馏

以及油源混合物的鉴定研究,高熟原油中可根据不同构型金刚烷的分布形态来进行油源对比^[2](图6)。在地球化学研究之中发现大多数盆地深层液态油主要来源于深层裂解而形成的原油,在此情况下常规生物标志化合物质量分数极低甚至不存在,因此会导致油源对比出现错误。而由于金刚烷等痕量化合物具备强抗热性及强稳定性,在高熟原油中可以稳定存在,所以根据不同金刚烷的分布状态可以精准判别油源^[27]。含氮分子化合物如从不同成因和来源的原油中分离的马来酰亚胺其组分具有显著差别,从而可用于进行油源对比^[55]。复杂的含硫分子化合物结合同位素判别,对于国内的四川盆地和塔里木盆地等具有多期构造、多源多期及常见混源等特点的含油气盆地而言更能精准进行油气源对比^[4,46]。

2.3 油气运移路径示踪

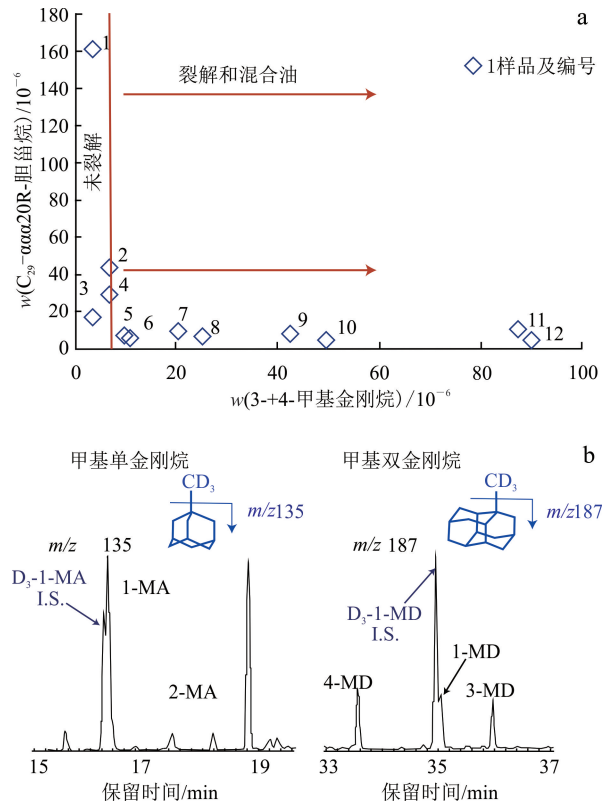
油气运移路径示踪是贯穿油气成藏过程的纽带,对于油气有利富集区的确认至关重要^[56]。烃类流体在运移过程中所发生的地质色层效应及水岩反应,导致油气物理化学性质沿运移方向发生规律性的变化,其可通过原油密度、同位素、成熟度等参数



a. 低成熟度原油 O_1 杂原子类含氧化合物归一化修正图; b. 高成熟度 O_1 杂原子类含氧化合物归一化修正图; c. 不同反射率下 O_1 类同系物测量峰高丰度分布。DBE.非芳香族化合物。据文献[8]修编。

图 5 超高分辨率质谱下 O_1 类杂原子类含氧化合物分布图
Fig.5 Distribution of O_1 heteroatom-like oxygenated compounds under ultra-high resolution mass spectrometry

加以识别,除此之外,痕量化合物也对运移过程具有一定的响应。例如:在塔里木盆地深层碳酸盐岩地层凝析油样品中发现了丰富的笼状化合物(金刚烷类化合物、乙基降金刚烷和硫代金刚烷)、环状和非环状硫化物以及含硫烷烃等;凝析油内适中水平的



a. 巴桑托盆地裂解油和混合油 $C_{29}-\alpha\alpha\alpha 20R$ 胆甾烷与 3-+4-甲基金刚烷质量分数关系图; b. 中东某地区样品甲基单金刚烷与甲基双金刚烷谱图。MA. 甲基单金刚烷; MD. 甲基双金刚烷。据文献[2]修编。

图 6 胆甾烷与金刚烷质量分数关系 (a) 及不同构型金刚烷形态分布图 (b)

Fig.6 Relationship between mass fraction of cholesterane and adamantane (a), and morphological distribution of different configurations of adamantane (b)

硫代金刚烷和丰富的 H_2S 中的硫同位素表明储层经历了一定的热化学硫酸盐还原蚀变;在当前的低温储层中保存了大量观察到的低分子量硫化物,包括硫醇和富含硫烷烃等。这些新的发现有助于了解有关原油分子组成的详细信息,有利于明确油气聚集方式并提高油气勘探潜力^[15,56]。

2.4 深层油气次生改造判别

深层油气由于受到高温高压条件和复杂流体环境的影响,易受到包括原油热裂解、硫酸盐热化学还原作用及气侵分馏作用等多种次生改造的影响,从而呈现出地球化学性质与相态类型的多样性,影响深层油气勘探开发效果。利用痕量化合物及其衍生参数评价油气次生改造特征具有重要意义。

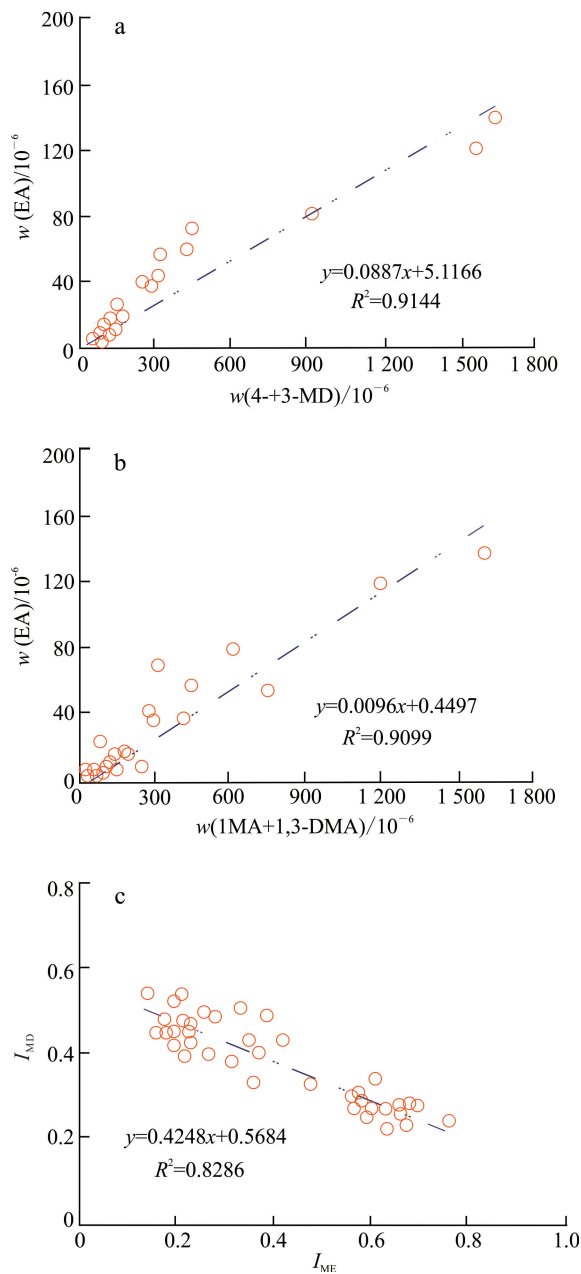
2.4.1 原油热裂解

原油在深层高温条件下持续发生裂解,常规生

物标志化合物也在裂解过程中逐步被破坏,因此其不适用于高演化阶段成熟度评价;而痕量化合物由于具备强耐热性及抗生物降解能力,已开发出相关指标并在成熟度评价中得到应用^[10,49]。例如:金刚烷类化合物是原油裂解的有效标志物,在原油裂解的过程中不断生成并富集,在高熟原油与凝析油中普遍存在,其异构化参数 I_{MA} (甲基单金刚烷成熟度指数) 和 I_{MD} (甲基双金刚烷成熟度指数) 已用作评价原油裂解程度的有效参数^[1,10,20]。基于塔里木盆地塔北地区深层海相原油的研究发现,这些深层原油具有正常成熟度,相当于镜质体反射率在 0.8%~1.2% 阶段的产物,且随着埋深增大而逐渐增加。原油中乙基降金刚烷对于热裂解也有很好的响应,单个甲基取代的乙基降金刚烷中 1-MEA、6-MEA、2-MEA, 3 个化合物在不同成熟度的原油中分布有所差异,据此建立的乙基降金刚烷指数参数 I_{ME} 在一定程度上可以反映原油的成熟度(图 7)^[47],这进一步剖析了油气藏裂解转化率与其深度和温度的关系。前人^[27] 经计算得知,大量液态油裂解直至其消失所对应的阈值温度为 210 °C,低于此温度可保存大量液态油;同时计算了液态油保存的深度极限,为深部油气勘探提供了确定流体相的方法。在塔里木盆地深层原油中首次鉴定出蒽烷芳胺和双环单萜蒽烷(反式和顺式)^[52],可作为原油高温裂解的标志物。

2.4.2 硫酸盐热化学还原作用

硫酸盐热化学还原反应是地层中硫酸盐在高温下发生的复杂有机-无机化学反应,硫代金刚烷就是 TSR 反应的典型产物之一,其种类与质量浓度可以反映 TSR 改变的程度^[50]。TSR 可以改变原油地球化学性质,导致碳和硫同位素的强烈分馏和新化合物的形成(图 8)^[4,17,57],还可能会降低原油裂解的温度阈值,加速原油裂解速率。塔里木盆地塔中隆起 ZS1C 寒武系凝析气藏就是典型的 TSR 蚀变后的残余油藏,原油遭到 TSR 的强烈蚀变形成富硫的次生凝析油,硫代金刚烷质量分数高且种类十分丰富,甚至出现了四硫代金刚烷和硫代硫金刚烷,天然气干燥系数极高(0.99)且 H_2S 质量分数超过 40%,反映了寒武系岩下油气藏所经历的强烈 TSR 和热裂解作用^[17,23,58]。此外,在含油气盆地深层还发现了一系列环状和非环状的有机多硫化物,这样的复杂含硫化物的存在不仅反映了油气藏中原油经受了 TSR,对于指示油气来源与形成环境也有一定的指示意义^[21,59]。



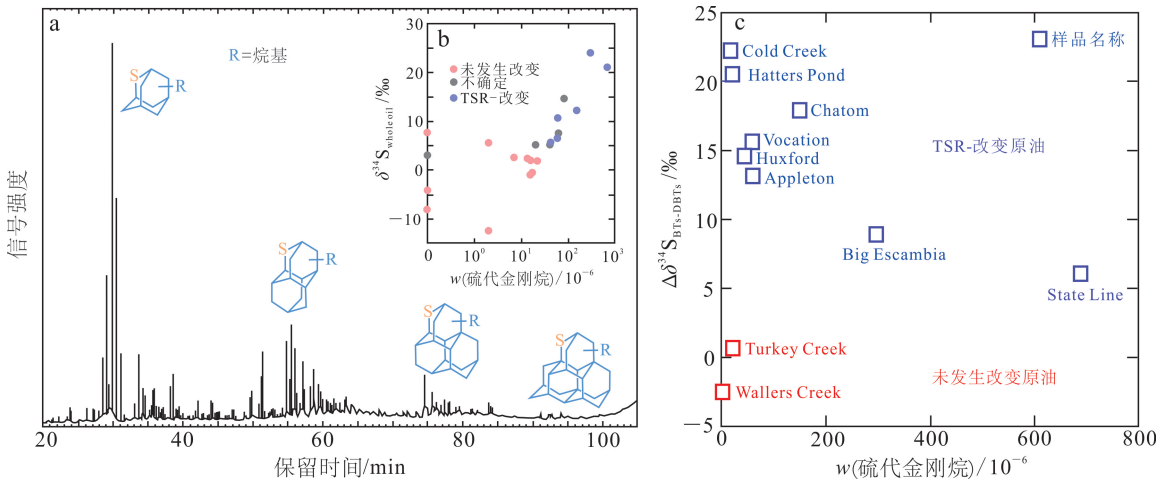
a. EA 与 4-+3-MD 质量分数散点图; b. EA 与 1MA+1,3-DMA 质量分数散点图; c. I_{MD} 与 I_{ME} 散点图。EA. 乙基降金刚烷; DMA. 二甲基金刚烷。据文献^[45] 修编。

图 7 金刚烷、乙基降金刚烷指数 (I_{MD} 、 I_{ME}) 与金刚烷类化合物异构体关系散点图

Fig.7 Relationship between adamantane, ethanodiamantoids index (I_{MD} , I_{ME}) and isomers of adamantanes

2.4.3 气侵分馏作用

气侵分馏的现象主要发生在油气多期充注以及大量生成运移的地区,主要描述油气藏受到外来天然气的侵入之后发生油气相态和性质的转变过程^[27,30]。气侵分馏作用在多个盆地中已经被证实



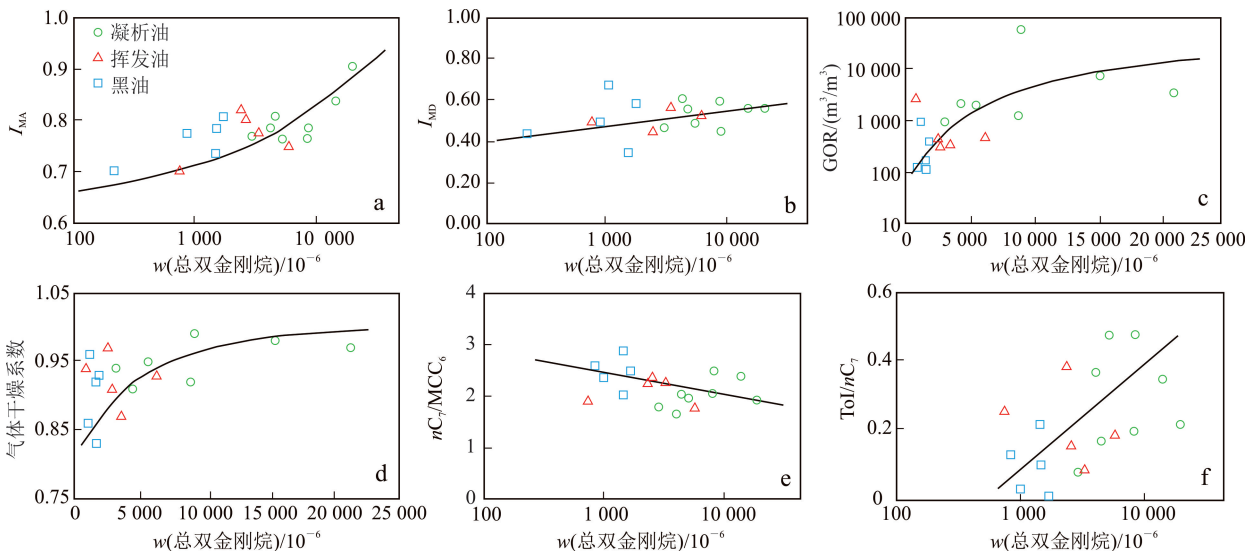
a. 原油中硫代金刚烷总离子色谱图; b. $\delta^{34}\text{S}_{\text{whole oil}}$ 与硫代金刚烷质量分数散点分布图; c. $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{BTs-DBTs}}$ 与硫代金刚烷质量分数散点分布图。据文献[52]修编。

图 8 美国 South State Line Smackover 地层硫代金刚烷谱图(a)以及 TSR 下 $\delta^{34}\text{S}_{\text{whole oil}}$ (b) 和 $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{BTs-DBTs}}$ (c) 与硫代金刚烷质量分数关系

Fig.8 Thioadamantane spectra(a), relationship between $\delta^{34}\text{S}_{\text{whole oil}}$ (b) and $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{BTs-DBTs}}$ (c) and thioadamantane content under TSR reaction in South State Line Smackover formation, USA

对流体组分和性质具有极强的影响^[60-62]。气侵在深层也较为常见,塔里木盆地深层发现的凝析气藏多为气侵改造原始油藏所形成的次生凝析气藏,凝析油往往分布在气侵最强烈的地区,沿气侵方向原油中金刚烷类化合物的质量分数和正构烷烃损失量逐渐减少,油气相态类型也从凝析油变为未受改造的黑油^[61]。同时,金刚烷化合物质量分数与 I_{MA} 、

I_{MD} 、气油比、天然气干燥系数等参数也具有较好的相关性^[5](图 9),说明金刚烷化合物对于气侵过程和改造强度有良好的指示作用,可实现气侵的定量评价及油气藏相态的预测。在评价基础上还厘定了气侵作用对油气相态的改造过程^[18,61],建立了流体相态预测方法,解决了流体预测难题,为深层油气勘探和资源评价提供了科学依据。



a. I_{MA} 与总双金刚烷质量分数散点图; b. I_{MD} 与总双金刚烷质量分数散点图; c. GOR(油气比)与总双金刚烷质量分数散点图; d. 气体干燥系数与总双金刚烷质量分数散点图; e. $n\text{C}_7/\text{MCC}_6$ 与总双金刚烷质量分数散点图; f. $\text{Tol}/n\text{C}_7$ 与总双金刚烷质量分数散点图。据文献[23]修编。

图 9 塔中地区储层金刚烷类总质量分数与成熟度及气体侵入程度的关系

Fig.9 Total diamond content in relation to the reservoir's maturity and level of gas intrusion in the reservoir in Tazhong area

3 研究展望

深层油气是未来勘探与研究的热点和重点,而痕量化合物的研究将会形成优势助力。在未来研究中,痕量化合物研究的主攻方向包括:需要进一步加强对于痕量化合物形成机理的研究,具体为痕量化合物在不同母质来源、沉积环境中的演化过程;寻找具有指源意义的痕量化合物势在必行,为了弥补深层高熟油气中常规生物标志化合物指标失效的问题,已采用不同构型的金刚烷分布特征作为油源对比的指标,但当前并未发现与生烃母质环境直接相关联的痕量化合物;对于痕量化合物单体同位素的研究也有很大发展空间。此外,传统有机地球化学着重研究沉积有机质及生物有机质,部分学者认为在母源物质向沉积有机质转化过程中存在中间状态的有机质^[63],也可能存在与痕量化合物有成因联系的过渡型生物标志化合物,可以对原油及烃源岩演化过程进行定量表征。

4 结论

1)痕量化合物在油气藏中含量极低,金刚烷类化合物,复杂含硫化合物和含氮、含氧化合物等痕量化合物由于具有极强的稳定性,在特殊的油气成藏条件下能够保存,故而在深层、深海以及非常规油气等当今油气勘探的主战场中得以广泛应用。

2)伴随 GC×GC-TOF MS、超高分辨率质谱质谱等技术的出现,痕量化合物能够被广泛应用于有机质母质来源判识与形成环境分析、高熟阶段油气成熟度与油源对比、油气运移路径示踪及深层油气次生改造判别等方面。

3)未来痕量化合物的研究将主要聚焦于寻找具有指源意义的分子化合物,以及加强单体同位素的研究。随着研究技术的不断提升或可发现新的过渡型分子化合物,这对于烃源岩及原油的生成、演化及定量评价具有重要意义。

参考文献(References):

[1] Dahl J E, Moldowan J M, Peters K E, et al. Diamondoid Hydrocarbons as Indicators of Natural Oil Cracking[J]. *Nature*, 1999, 399: 54-57.

[2] Moldowan J M M, Dahl J, Zinniker D, et al. Underutilized Advanced Geochemical Technologies for Oil and Gas Exploration and Production - 1 the

Diamondoids[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, 126: 87-96.

[3] Jiang N H, Zhu G Y, Zhang S C, et al. Detection of 2-Thiaadamantanes in the Oil from Well TZ-83 in Tarim Basin and Its Geological Implication[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(3): 396-401.

[4] Zhu G, Zhang Y, Wang M, et al. Discovery of High-Abundance Diamondoids and Thiadiamondoids and Severe TSR Alteration of Well ZS1C Condensate, Tarim Basin, China[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(7): 7383-7392.

[5] Zhu G, Zhang Z, Zhou X, 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, 198: 102930.

[6] Adahchour M, Beens J, Vreuls R J J, et al. Recent Developments in Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography (GC×GC): III: Applications for Petrochemicals and Organohalogens[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2006, 25(7): 726-741.

[7] Forsythe J C, Martin R, De Santo I, et al. Integrating Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography and Downhole Fluid Analysis to Validate a Spill-Fill Sequence of Reservoirs with Variations of Biodegradation, Water Washing and Thermal Maturity[J]. *Fuel*, 2017, 191: 538-554.

[8] Oldenburg T B P, Brown M, Bennett B, et al. The Impact of Thermal Maturity Level on the Composition of Crude Oils, Assessed Using Ultra-High Resolution Mass Spectrometry[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 75: 151-168.

[9] Martins L L, Schulz H M, Noah M, et al. New Paleoenvironmental Proxies for the Irati Black Shales (Paraná Basin, Brazil) Based on Acidic NSO Compounds Revealed by Ultra-High Resolution Mass Spectrometry[J]. *Organic Geochemistry*, 2021, 151: 104152.

[10] Chen J, Fu J, Sheng G, et al. Diamondoid Hydrocarbon Ratios: Novel Maturity Indices for Highly Mature Crude Oils [J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 25(3/4): 179-190.

[11] Yang L, Li M, Wang T G, et al. Dibenzothiophenes and Benzonaphthothiophenes in Oils, and Their Application in Identifying oil Filling Pathways in Eocene Lacustrine Clastic Reservoirs in the Beibuwan Basin, South China Sea[J]. *Journal of Petroleum*

- Science and Engineering, 2016, 146: 1026 - 1036.
- [12] Li M, Liu X, 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.
- [13] Wei Z, Moldowan J M, Zhang S, et al. Diamondoid Hydrocarbons as a Molecular Proxy for Thermal Maturity and Oil Cracking: Geochemical Models from Hydrous Pyrolysis[J]. Organic Geochemistry, 2007, 38(2): 227 - 249.
- [14] Fang C C, Xiong Y Q, Li Y, et al. The Origin and Evolution of Adamantanes and Diamantanes in Petroleum[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 120: 109 - 120.
- [15] Zhu G, Milkov A V, Chen F, et al. Non-Cracked Oil in Ultra-Deep High-Temperature Reservoirs in the Tarim Basin, China [J]. Marine and Petroleum Geology, 2018, 89: 252 - 262.
- [16] Amrani A, Zhang T, Ma Q, et al. The Role of Labile Sulfur Compounds in Thermochemical Sulfate Reduction[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(12): 2960 - 2972.
- [17] Cai C, Amrani A, Worden R H, et al. Sulfur Isotopic Compositions of Individual Organosulfur Compounds and Their Genetic Links in the Lower Paleozoic Petroleum Pools of the Tarim Basin, NW China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 182: 88 - 108.
- [18] Zhu G, Wang P, Wang M, et al. Occurrence and Origins of Thiols in Deep Strata Crude Oils, Tarim Basin, China[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2019, 3(11): 2499 - 2509.
- [19] Grice K, Alexander R, Kagi R I. Diamondoid Hydrocarbon Ratios as Indicators of Biodegradation in Australian Crude Oils [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(1): 67 - 73.
- [20] Wei Z, Moldowan J M, Peters K E, et al. The Abundance and Distribution of Diamondoids in Biodegraded Oils from the San Joaquin Valley: Implications for Biodegradation of Diamondoids in Petroleum Reservoirs [J]. Organic Geochemistry, 2007, 38(11): 1910 - 1926.
- [21] Zhang Z, Zhang Y, Zhu G, et al. Variations of Diamondoids Distributions in Petroleum Fluids During Migration Induced Phase Fractionation: A Case Study from the Tazhong Area, NW China[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 179: 1012 - 1022.
- [22] Zhang Z, Zhang Y, Zhu G, et al. Impacts of Thermochemical Sulfate Reduction, Oil Cracking, and Gas Mixing on the Petroleum Fluid Phase in the Tazhong Area, Tarim Basin, China[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(2): 968 - 978.
- [23] Zhu G, Zhang Z, Milkov A V, et al. Diamondoids as Tracers of Late Gas Charge in Oil Reservoirs: Example from the Tazhong Area, Tarim Basin, China[J]. Fuel, 2019, 253: 998 - 1017.
- [24] Ho T Y, Rogers M A, Drushel H V, et al. Evolution of Sulfur Compounds in Crude Oils [J]. AAPG Bulletin, 1974, 58(11): 2338 - 2348.
- [25] 钟佳, 王岩泉. 琼东南盆地松南低凸起花岗岩年代学、地球化学特征及构造环境[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2022, 52(1): 134 - 148.
- Zhong Jia, Wang Yanquan. Geochronology, Geochemical Characteristics and Tectonic Environment of Granite in Songnan Low Uplift Qionadongnan Basin[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2022, 52(1): 134 - 148.
- [26] Zhu G, Wang M, Zhang Y, et al. Higher Ethanodiamondoids in Petroleum [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(4): 4996 - 5000.
- [27] Zhu G, Li J, Zhang Z, et al. Stability and Cracking Threshold Depth of Crude Oil in 8 000 Multra-Deep Reservoir in the Tarim Basin[J]. Fuel, 2020, 282: 118777.
- [28] 刘洛夫, 孟江辉, 王维斌, 等. 准噶尔盆地西北缘车排子凸起上、下层系原油的地球化学特征差异及其意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2011, 41(2): 377 - 390.
- Liu Luofu, Meng Jianghui, Wang Weibin, et al. Differences in Geochemical Characteristics of Oils Trapped in the Upper and the Lower Series of Strata of Chepaizi Uplift Along Northwest Margin of Junggar Basin and Their Significances[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2011, 41(2): 377 - 390.
- [29] Anderson T F, Prattl M. Isotopic Evidence for the Origin of Organic Sulfur and Elemental Sulfur in Marine Sediments[C]// American Chemical Society Symposium: Series 612. Washington D C: The American Chemical Society, 1995: 378 - 396.
- [30] 王广利, Sebastian Naeher, 李婧仪, 等. 1H-吡咯-2, 5-二酮(马来酰亚胺): 油气地球化学中的新生物标

- 志物[J]. 石油学报, 2019, 40(2): 176 - 181.
- Wang Guangli, Naeher S, Li Jingyi, et al. 1H - Pyrrole - 2, 5 - Diones (Maleimides): The Novel Biomarkers in Petroleum Geochemistry [J]. Acta Petrolei Sinica, 2019, 40(2): 176 - 181.
- [31] Hanin S, Adamp, Kowalewski I, et al. Bridgehead Alkylated 2 - Thiaadamantanes: Novel Markers for Sulfurisation Processes Occurring Under High Thermal Stress in Deep Petroleum Reservoirs [J]. Chemical Communications, 2002, 33(16): 1750 - 1751.
- [32] Wei Z B, Walters C C, Moldowan J M, et al. Thiadiamondoids as Proxies for the Extent of Thermochemical Sulfate Reduction [J]. Organic Geochemistry, 2012, 44: 53 - 70.
- [33] 孟庆涛, 刘招君, 柳蓉, 等. 桦甸盆地桦甸组与美国犹他盆地绿河组油页岩生物标志化合物特征对比[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2011, 41(2): 391 - 399.
- Meng Qingtao, Liu Zhaojun, Liu Rong, et al. Comparison on the Characteristics of Biomarkers of Oil Shale Between Huadian Formation in Huadian Basin and Green River Formation in Uinta Basin of Western United States [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2011, 41(2): 391 - 399.
- [34] 史江涛, 郝君明, 王小雷. 塔河地区奥陶系鹰山组储层特征及其主控因素[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2022, 52(2): 348 - 362.
- Shi Jiangtao, Hao Junming, Wang Xiaolei. Reservoir Characteristics and Controlling Factors of Lower-Middle Ordovician Yingshan Formation in Tahe Area [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2022, 52(2): 348 - 362.
- [35] Nguyen T X, Philp R P. Separation of Diamondoids in Crude Oils Using Molecular Sieving Techniques to Allow Compound-Specific Isotope Analysis [J]. Org Geochem, 2016, 95: 1 - 12.
- [36] Zhu G, Li J, Wang M, et al. Formation and Distribution of Ethanodiamondoids in Deeply Buried Marine Oil from the Tarim Basin, China [J]. Organic Geochemistry, 2021, 162: 104327.
- [37] 赵越, 刘敬党, 张国宾, 等. 张广才岭南部帽儿山岩体二长花岗岩年代学、地球化学特征及其构造意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2021, 51(4): 1098 - 1118.
- Zhao Yue, Liu Jingdang, Zhang Guobin, et al. Geochronology, Geochemistry and Tectonic Significance of the Monzonitic Granites of Maershan Pluton from the Southern Zhangguangcai Range in Heilongjiang Province, China [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2021, 51(4): 1098 - 1118.
- [38] 任曼, 彭平安, 张素坤, 等. 气相色谱/高分辨质谱联用测定环境样品中的二噁英和类二噁英多氯联苯[J]. 分析化学, 2007(2): 176 - 180.
- Ren Man, Peng Ping'an, Zhang Sukun, et al. Determination of 2, 3, 7, 8 - Substituted Polychlorinated Dibenzop-Dioxins-Dibenzofurans and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Environmental Samples by Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007(2): 176 - 180.
- [39] Wingert W S. GC-MS Analysis of Diamondoid Hydrocarbons in Smackover Petroleum [J]. Fuel, 1992, 71(1): 37 - 43.
- [40] 李二庭, 靳军, 廖健德, 等. 准噶尔盆地沙湾凹陷周缘上古生界天然气地球化学特征及成因研究[J]. 特种油气藏, 2022, 29(1): 15 - 22.
- Li Erting, Jin Jun, Liao Jiande, et al. Study on Geochemical Characteristics and Genesis of Upper Paleozoic Natural Gas in the Perimeter of Shawan Sag, Junggar Basin [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2022, 29(1): 15 - 22.
- [41] Fang C C, Xiong Y Q, Liang Q Y, et al. Variation in Abundance and Distribution of Diamondoids During Oil Cracking [J]. Organic Geochemistry, 2012, 47: 1 - 8.
- [42] Stauss S, Terashima K. Diamondoids: Synthesis, Properties, and Applications [M]. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2017.
- [43] Wang H T, Weng N, Zhang S C, et al. Comparison of Geochemical Parameters Derived from Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with Time-of-Flight Mass Spectrometry and Conventional Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. Science China Earth Sciences, 2011, 54(12): 1892 - 1901.
- [44] 王萌, 朱光有, 李婧菲. 一种分离原油中乙基降金刚烷类化合物的方法和系统: 中国, 202010353773.3 [P]. 2020 - 09 - 08.
- Wang Meng, Zhu Guangyou, Li Jingfei. Method and System for Separating Ethyl Noradamantane Compounds from Crude Oil: China, 202010353773.3

- [P]. 2020-09-08.
- [45] Claypool G E, Mancini E A. Geochemical Relationships of Petroleum in Mesozoic Reservoirs to Carbonate Source Rocks of Jurassic Smackover Formation, Southwestern Alabama [J]. AAPG Bulletin, 1989, 73(7): 904-924.
- [46] Zhu G, Zhang Y, Zhang Z, et al. High Abundance of Alkylated Diamondoids, Thiadiamondoids and Thioaromatics in Recently Discovered Sulfur-Rich LS2 Condensate in the Tarim Basin [J]. Organic Geochemistry, 2018, 123: 136-143.
- [47] 范柏江, 师良, 杨杰, 等. 鄂尔多斯盆地中部湖相有机质沉积环境特征[J]. 石油与天然气地质, 2022, 43(3): 648-657.
Fan Bojiang, Shi Liang, Yang Jie, et al. Sedimentary Environment of Lacustrine Organic Matter in the Central Ordos Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2022, 43(3): 648-657.
- [48] 王跃, 周奇明, 张金龙, 等. 鲁西地区新太古代地壳增生事件: 来自花岗岩和二长花岗岩 U-Pb 年代学、Hf 同位素和岩石地球化学的证据[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2022, 52(2): 463-485.
Wang Yue, Zhou Qiming, Zhang Jinlong, et al. Neoproterozoic Crustal Accretion in Western Shandong Province: Evidence from Granite and Monzogranite U-Pb Chronology, Hf Isotope and Rock Geochemistry[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2022, 52(2): 463-485.
- [49] Zhu G, Milkov A V, Li J, et al. Deepest Oil in Asia: Characteristics of Petroleum System in the Tarim Basin, China [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 199: 108246.
- [50] Zhu G, Wang M, Zhang Y, et al. Low-Molecular-Weight Organic Polysulfanes in Petroleum [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(6): 6770-6773.
- [51] 朱光有, 王萌. 原油中痕量金属卟啉分子组成分析新方法[J/OL]. 沉积学报.[2022-11-14]. DOI: 10.14027/j. issn. 1000-0550. 2021. 079.
Zhu Guangyou, Wang Meng. Novel Approach for Molecular Characterization of Trace Metalloporphyrins in Crude Oils [J/OL]. Journal of Sedimentology.[2022-11-14]. DOI: 10.14027/j. issn. 1000-0550. 2021. 079.
- [52] Wang M, Zhu G, Milkov A V, et al. Comprehensive Molecular Compositions and Origins of DB301 Crude Oil from Deep Strata, Tarim Basin, China [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(6): 6799-6810.
- [53] 韩强, 云露, 蒋华山, 等. 塔里木盆地顺北地区奥陶系油气充注过程分析[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2021, 51(3): 645-658.
Han Qiang, Yun Lu, Jiang Huashan, et al. Marine Oil and Gas Filling and Accumulation Process in the North of Shuntuoguole Area in Northern Tarim Basin [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2021, 51(3): 645-658.
- [54] Martins L L, Schulz H M, Ribeiro H J P S, et al. Organic Geochemical Signals of Freshwater Dynamics Controlling Salinity Stratification in Organic-Rich Shales in the Lower Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil) [J]. Organic Geochemistry, 2020, 140: 103958.
- [55] 李美俊, 王铁冠, 刘菊, 等. 烷基二苯并噻吩总量示踪福山凹陷凝析油藏充注途径[J]. 中国科学: D 辑, 2008, 38(增刊 1): 122-128.
Li Meijun, Wang Tieguan, Liu Ju, et al. Application of Using the Total Amount of Methyl dibenzothiophenes to Spike the Filling Pathway of Oil in Fushan Sag [J]. Science in China: Series D, 2008, 38(Sup.1): 122-128.
- [56] 张利文, 李美俊, 杨福林. 二苯并呋喃地球化学研究进展及作为油藏充注示踪标志物的化学机理[J]. 石油与天然气地质, 2012, 33(4): 633-639.
Zhang Liwen, Li Meijun, Yang Fulin. Progress of Geochemical Research on Dibenzofuran and Its Chemical Mechanism as Molecular Tracer for Oil Charging Pathways [J]. Oil & Gas Geology, 2012, 33(4): 633-639.
- [57] 王广利, 常睿, 李婧仪, 等. 富有机质页岩和石油中马来酰亚胺类化合物的分布与意义[J]. 石油实验地质, 2022, 44(3): 522-529.
Wang Guangli, Chang Rui, Li Jingyi, et al. Distribution and Significance of Maleimides in Organic Matter-Enriched Shales and Derived Crude Oils [J]. Petroleum Experimental Geology, 2022, 44(3): 522-529.
- [58] Amrani A. Organosulfur Compounds: Molecular and Isotopic Evolution from Biota to Oil and Gas [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2014, 42(1): 733-768.
- [59] Losh S, Cathles L, Meulbroek P. Gas Washing of Oil Along a Regional Transect, Offshore Louisiana [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(6): 655-663.
- [60] 朱光有, 李婧菲, 张志遥. 深层油气相态多样性成因与次生地球化学作用强度评价: 以塔里木盆地海相油

气为例[J/OL]. 地球科学. [2022-08-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1874.P.20211108.1622.004.html>.

Zhu Guangyou, Li Jingfei, Zhang Zhiyao. Origin of Deep Oil and Gas Phase State Diversity and Evaluation of Secondary Geochemical Intensity: A Case Study of Marine Oil and Gas in Tarim Basin[J/OL]. Earth Sciences. [2022-08-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1874.P.20211108.1622.004.html>.

[61] Zhang S, Su J, Wang X, et al. Geochemistry of Palaeozoic Marine Petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 3: Thermal Cracking of Liquid

Hydrocarbons and Gas Washing as the Major Mechanisms for Deep Gas Condensate Accumulations [J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(11): 1394-1410.

[62] Huang H, Zhang S, Su J. Palaeozoic Oil - Source Correlation in the Tarim Basin, NW China: A Review[J]. Organic Geochemistry, 2016, 94: 32-46.

[63] 胡建芳, 彭平安. 有机地球化学研究新进展与展望[J]. 沉积学报, 2017, 35(5): 968-980.

Hu Jianfang, Peng Ping'an. An Overview and Perspectives on Organic Geochemistry [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2017, 35(5): 968-980.



吉林大学学报(地球科学版)
2022年度中国高校科技期刊建设示范案例库
百佳科技期刊

