

文章编号:0253-9985(2012)04-0633-07

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

张利文^{1,2}, 李美俊^{1,2}, 杨福林^{1,2}

(1. 中国石油大学 油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249; 2. 中国石油大学 地球科学学院, 北京 102249)

摘要:二苯并呋喃及其烷基取代系列(DBFs)的结构和性质与二苯并噻吩及二苯并吡咯(咔唑)化合物类似,其相对含量和总量的变化受热成熟作用和地色层分馏效应影响。基于氧原子与输导层介质氢键形成机理及二苯并呋喃分子极性理论,在石油运移过程中,二苯并呋喃同样产生与咔唑类含氮化合物类似的运移分馏效应。从化学机理上对二苯并呋喃含氧化合物作为运移示踪标志物进行了理论解释,并加入氘代二苯并呋喃为标样,求得二苯并呋喃含氧化合物的绝对含量。以塔河油田海相原油和北部湾盆地福山凹陷陆相原油为代表,对DBFs在沉积环境和成熟度判识中的应用进行了研究。根据原油中二苯并呋喃总量和咔唑类含氮化合物总量的对比,证实了二苯并呋喃含氧化合物的运移分馏效应,提出原油中二苯并呋喃类化合物的总量可作为有效的油藏充注途径示踪参数。

关键词:二苯并呋喃;沉积环境;运移分馏效应;油藏充注途径;示踪标志物;地球化学;塔河油田;福山凹陷

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Progress of geochemical research on dibenzofuran and its chemical mechanism as molecular tracer for oil charging pathways

Zhang Liwen, Li Meijun and Yang Fulin

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

2. College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Dibenzofuran and its alky homologues (DBFs) possess the same structure and characteristics as dibenzothiophenes and carbazoles, and their relative and total abundances are constrained by thermal-maturation and migration fractionation. Based on the hydrogen bond mechanism and the polarity caused by dipoles, dibenzofuran can also produce migration fractionation effect similar to that of carbazoles during oil migration. This paper states the chemical mechanism of the migration fractionation caused by dibenzofurans during its migration process and calculates the relative abundances of dibenzofurans by using deuterium substituted dibenzofuran as internal standard. Taking oil samples from the Tahe oilfield as typical marine oil example and those from the Fushan depression of Beibuwan Basin as non-marine oil example, this paper studies the depositional environment and organic matter thermal maturity by using DBFs-related geochemical parameters. By comparing with the total content of carbazoles, it is concluded that the total content of DBFs can also be used as effective geochemical parameters for tracing of oil charging pathways.

Key words: dibenzofuran, depositional environment, migration fractionation, oil charging pathway, molecular tracer, geochemistry, Tahe oilfield, Fushan Depression

二苯并呋喃及其烷基取代系列(DBFs)是原油及沉积有机质中一类重要的含氧杂环芳烃化

物(O-heterocyclic aromatic compounds)^[1]。DBFs相关的地球化学参数在油气勘探中可用于油-油

收稿日期:2011-08-25;修订日期:2012-06-10。

第一作者简介:张利文(1986—),男,硕士研究生,石油地球化学。

基金项目:国家自然科学基金项目(40972089);油气资源与探测国家重点实验室项目(PRPXD-2008001)。

对比和油-源对比研究^[2-4],并且广泛应用于指示源岩有机质沉积环境、有机质生物来源^[5-9]和判识有机质热成熟度^[10-11]。近年来的研究表明,基于烷基二苯并呋喃分子中的氧原子氢键形成机理,DBFs在输导层能够产生运移分馏效应,从而可以用来指示油藏充注方向^[12]。本文拟对二苯并呋喃类化合物在有机地球化学中的应用做系统总结,并采用化学机理分析与与咪唑类含氮化合物对比的方法,论证其运移分馏效应和作为油藏充注示踪标志物的可行性。

1 实验与方法

原油样品的前处理,按照常规分析流程,采用正己烷脱去原油沥青质,然后在硅胶、氧化铝层析柱上作族组分分离,依次用正己烷、二氯甲烷/正己烷(2:1)混合试剂,先后冲洗出饱和烃、芳烃馏分,以备色谱-质谱(GC-MS)分析使用。

吡咯类含氮化合物的分离采用两步法。原油

样品的前处理,按照常规分析流程,采用正己烷脱去原油沥青质,先在氧化铝层析柱上作族组分分离,依次用正己烷、甲苯、三氯甲烷/无水甲醇(98:2)混合试剂,先后冲洗出饱和烃、芳烃、氮馏分;再在硅胶层析柱上用正己烷+甲苯(1:1)混合试剂,从氮馏分中冲洗出吡咯型含氮化合物,以备色谱-质谱(GC-MS)分析使用。

分析前,分别在芳烃馏分和氮馏分中加入定量的氘代二苯并呋喃($C_{12}D_8O$)和9-苯基咪唑作为内标物,进行化合物的绝对定量。GC-MS分析,使用一台Agilent 6890N气相色谱/5975i质谱联用仪,载气:99.999% He,流速:1 mL/min;色谱柱:HP-5MS弹性石英毛细柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm);柱温(程序升温):进样口 300 °C,传输线 300 °C,初温 50 °C 保持 1 min,20 °C/min 升温至 120 °C,以 3 °C/min 升至 310 °C,保持 25 min;柱前压:131 kPa (19 psi);分流比:30:1。质谱离子化方式:EI 源,70 eV;采集方式:全扫描/多离子;灯丝电流:100 μA;倍增器电压:1 082 V。

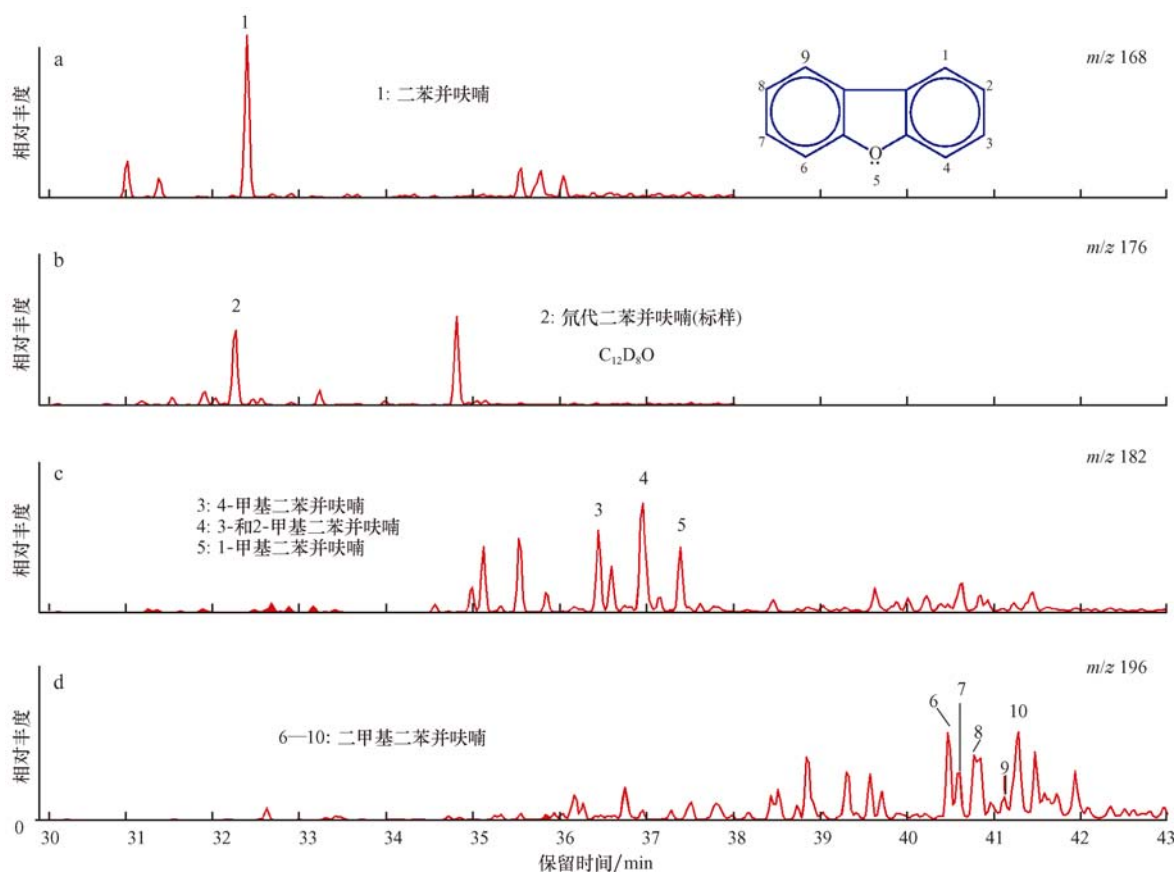


图1 原油中二苯并呋喃类化合物的色谱-质谱鉴定

Fig. 1 Identification of dibenzofurans in oil sample by GC-MS analysis

二苯并呋喃(DBF)、甲基二苯并呋喃(MDBFs)和二甲基二苯并呋喃(DMDBFs)的检测及其异构体的鉴定,根据 $m/z168$ 、 $m/z182$ 、 $m/z196$ 质量色谱图,并对照王培荣^[13]、Radke 等^[2]、Sephton 等^[14]所发表文献中谱图上的相对保留位置,可分别鉴别出烷基二苯并呋喃的异构体(图1)。在芳烃馏分中加入定量的氘代二苯并呋喃($C_{12}D_8O$),其分子离子峰为176,依据 $m/z176$ 质量色谱图(图1),可以求得二苯并呋喃及烷基二苯并呋喃系列在原油中的绝对含量。

2 沉积有机质中二苯并呋喃的成因

原油和沉积有机质中的二苯并呋喃与其他多环芳烃一样,没有确定的生物前驱物。现存的地衣(lichens)是自然界条件下能产生具有二苯并呋喃结构衍生物的唯一生物体^[1]。夏燕青等^[15]研究指出,联苯系列是形成二苯并呋喃(“氧芴”)系列和二苯并噻吩(“硫芴”)系列的前身物质。联苯系列化合物具有较强的热稳定性,但在氧或者硫存在条件下,可以分别转化成二苯并呋喃系列和多环芳烃或者二苯并噻吩系列和多环芳烃。

据夏燕青等^[16]研究,在300℃下,分析纯联苯与高纯氧气混合的反应产物中可获DBFs。联苯具备了氧芴的基本框架,两个苯环作为吸电子基团,电负性很强的氧原子进攻两个环上的 α 位,夺取苯环上的氢,另一个氧原子再进攻失去氢的 α 位,就可以搭成一个桥,把可以自动扭动的联苯分子变成一个稳固的氧芴分子。实验室加热试验表明二苯并呋喃类分子可能源于在活性碳做催化剂条件下氧原子插入到联苯中形成。

3 沉积环境判断

林壬子等^[17]认为,三芴系列化合物可能来源于同一母质,芴中五元环的C-9碳原子属于 α 碳原子,其化学性质活泼,在弱氧化、氧化环境中可能被氧化为氧芴,在还原环境中被硫取代成硫芴。罗斌杰等^[18]通过对一些研究程度较高的沉积盆地原油进行分析,利用原油中三芴系列的相对含量有效的区分出海相、盐湖相、咸水湖相、淡水湖相以及沼泽相等不同环境。黄光辉等^[19]也认为氧

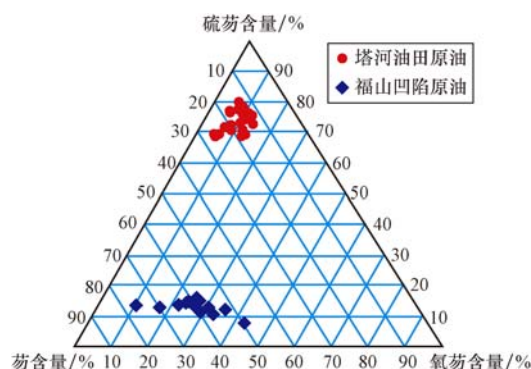


图2 塔河油田与福山凹陷原油三芴系列化合物组成三角图

Fig. 2 Ternary diagram of ΣSF , ΣF and ΣOF in crude oils from Tahe oilfield and Fushan Depression

芴和硫芴与氧化和还原两种截然不同的沉积环境有关。

图2为塔里木盆地塔河油田原油与北部湾盆地福山凹陷原油“三芴”系列化合物内组成三角图(其中芴系列为F+MFs;“氧芴”系列为DBF+MDBFs;“硫芴”系列为DBT+MDBTs)。从图2可知,“三芴”系列的相对百分比可作为判别成油环境的良好指标,尤其对这种差异明显的海相原油和陆相原油有很好的区分效果。海相碳酸盐岩烃源岩及原油硫芴类化合物含量高,陆相淡水烃源岩及原油中芴含量高。

Hughes 等^[6]利用二苯并噻吩/菲(DBT/Phen)和姥鲛烷/植烷(Pr/Ph)比值建立了沉积环境判识图版,认为来自于典型海相碳酸盐环境的原油和沉积有机质具有高的二苯并噻吩/菲比值和低的姥鲛烷/植烷比值,来自于典型淡水沉积环境的湖相泥岩和煤具有低的二苯并噻吩/菲比值和高的姥鲛烷/植烷比值;Radke 等^[7]研究发现,同一烃源层中二苯并噻吩和菲的含量较其甲基衍生物的含量更加多变;并且在多环芳烃热解产物中,菲的含量明显高于二苯并噻吩的含量而占主导地位,这在很大程度上影响了DBT/Phen比值对沉积环境的判识。在此基础上Radke 等^[7]利用烷基二苯并噻吩类/烷基二苯并呋喃类和姥鲛烷/植烷比值($ADBT/ADBF - Pr/Ph$)建立了沉积环境判识图版,故可以根据该相关图版进行沉积环境的判识、油-油和油-源对比。

笔者根据现有数据得到塔河油田原油和福山凹陷原油 $ADBT/ADBF - Pr/Ph$ 关系图(图3)。

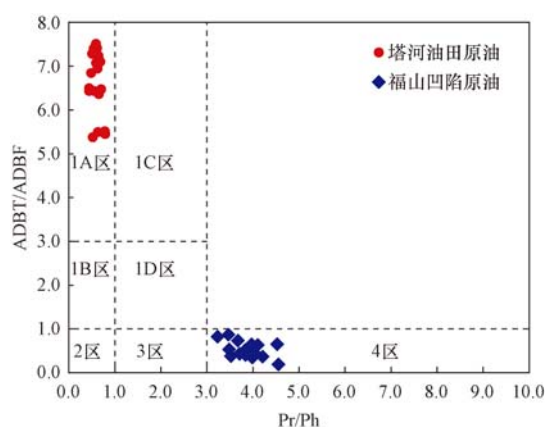


图3 利用 ADBT/ADBF - Pr/Ph 关系图版判别塔河油田及福山凹陷沉积环境

Fig. 3 Depositional environment of organic matter in Tahe oilfield and Fushan Depression judged from ADBT/ADBF - Pr/Ph graph

1A 区为海相碳酸盐岩环境;1B 区为海相泥灰岩、湖相富硫环境;1C 和 1D 区为湖沼环境中成熟泥岩和高阶煤;2 区为湖相贫硫环境;3 区为海相页岩和其他湖泊相环境;4 区为河流和三角洲环境;Pr/Ph 为姥鲛烷/植烷;ADBT/ADBF 为烷基二苯并噻吩含量/烷基二苯并呋喃含量

塔河油田原油都具有高的 ADBT/ADBF 值和低的 Pr/Ph 值,指示源岩有机质沉积于典型的海相碳酸盐环境,落入 Radke 等图版中的 1A 区;福山凹陷原油都具有高的 Pr/Ph 值和低的 ADBT/ADBF 值,指示源岩有机质沉积于典型的氧化和淡水环境,落入图版中的 4 区,即河流和三角洲沉积环境。

4 成熟度参数探讨

目前,国内外基于烷基二苯并呋喃类分子参数作为成熟度指标的应用还不多。Radke 等^[20]在提出甲基二苯并噻吩比值(MDR)可以作为有效的成熟度参数,即 $MDR = 4 - MDT/1 - MDT$ 的时候,同时指出甲基二苯并呋喃比值也有类似的效果。

DBFs 分子系由两个苯环间夹一个五元的呋喃环所组成(图 1),对称性的分子结构使其分子的环系具有很高的热稳定性与抗生物降解能力,因而在高成熟的凝析油轻质油以及遭受严重生物降解的原油中都稳定存在。根据分子热稳定性机理,在苯环的不同碳位上具有取代基的烷基二苯并呋喃异构体,呈现出热稳定性的差异,在 C - 4

位烷基取代的异构体最为稳定;C - 1 位烷基取代的异构体最不稳定,而在 C - 2 或 C - 3 位烷基取代的异构体的热稳定性则依次介于二者之间^[8]。故随着成熟度的增高,热稳定性高的异构体 4 - MDT/1 - MDT 相对数量增多,原油或沉积有机质中 4 - MDT/1 - MDT 相对比值可作为良好的成熟度分子地球化学参数。

Radke 等^[7]研究发现,在镜质体反射率 R_o 为 0.8% 时,4 - MDT/1 - MDT 值与 MDR 相似,平均值为 1.69;但在高演化阶段确呈现出相反的趋势,即在 R_o 为 0.8% ~ 1.9% 范围内,4 - MDT/1 - MDT 值为 0.6 ~ 6.2。对此解释为高演化阶段更容易生成动力学控制的 1 - MDT 异构体所致。李美俊等^[10]研究了福山凹陷原油 4 - MDT/1 - MDT 与 MPI_1 (甲基菲指数 1) 和 DNR (二甲基萘指数) 的关系。发现在一定的成熟度范围内 4 - MDT/1 - MDT 与 MPI_1 和 DNR 值成正相关变化,而当成熟度继续增加时,4 - MDT/1 - MDT 反而出现降低的趋势,这与 Radke 等研究相类似。鉴于此,利用该参数值变化规律来示踪油藏运移示踪方向的效果不理想。

5 运移分馏效应及油藏充注途径示踪参数

在石油沿输导层向圈闭运移的过程中,咪唑类化合物 N—H 官能团上的氢原子与介质中的负电性原子形成氢键,导致分子被吸附,从而引起咪唑类异构体的分馏效应,而且随着运移距离增加,咪唑类含氮化合物含量呈下降的趋势,据此可以示踪石油充注途径^[21-25]。

作为原油中另一类含杂原子的多环芳烃化合物,二苯并呋喃类含氧化合物具有和咪唑类含氮化合物类似的结构(图 4),由于在多环芳烃结构母环中引入了杂原子氧,使含氧多环芳烃化合物具有了两个重要的化学性质:①不同位置烷基取代异构体的热稳定性不同,主要是因为电负性较强的氧原子的引入,导致芳环上电子云密度变化,从而导致不同位置取代基的异构体热稳定的差异;②氧原子上一对未成键孤对电子,该孤对电子对环上电子云产生诱导效应(-I),同时氧原子上的电子还与碳原子产生共轭效应(+C)。

氧原子的电负性很高,为 3.44,仅次于氟原

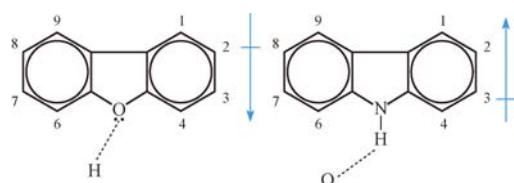


图4 二苯并呋喃和咔唑分子分子结构及氢键形成示意图

Fig. 4 Sketch map showing molecular structures and hydrogen bond of dibenzofuran and carbazole

子。由于苯环碳原子直接与电负性较大的氧原子相连,使体系中 σ 键上的电子云向氧原子方向偏移,降低了苯环的电子云密度,因而具有吸电子的诱导效应($-I$);氧原子上含孤对电子的 $2p$ 轨道与苯环上碳的 $2p$ 轨道重叠,产生共轭,此作用使整个大 π 键上的电子云向苯环方向偏移,苯环电子云密度增大,产生共轭效应($+C$)。但由于氧原子的高电负性,氧原子孤对电子对环上电子云产生的诱导效应高于共轭效应($-I > +C$),因而产生指向氧原子的偶极矩。氧原子具有一定提供电子的能力,它可以和输导层介质中的氢(H)原子形成氢键,同样也使二苯并呋喃分子产生一定极性,可以和输导层介质作用,产生运移分馏效应。氮原子的电负性也较高,为3.04,但低于氧原子。氮和碳原子外围电子都位于 $2p$ 轨道,共轭效应强,高于氮原子孤对电子对环上电子云产生的诱导效应($+C > -I$),因而产生指向环的偶极矩。咔唑分子的偶极矩为1.8D。由于氮原子对电子强烈吸引,N—H键上的电子对强烈偏向氮原子,使氢原子几乎成为一个裸露的原子核,它很容易和输导层介质中电负性高的原子(一般是氧原子)形成氢键(图4)。

与咔唑不同的是,在氢键形成过程,二苯并呋喃中的氧原子是电子对的给予体,与输导层介质中氢原子(该氢原子一般和电负性强的原子如氧原子连接,例如羟基、羧基等官能团)形成氢键。而在咔唑分子中,N—H键上的氢原子是电子接受体,氢原子可以和输导层介质中电负性强的原子形成氢键,例如粘土矿物晶体外层硅氧四面体上的氧原子以及有机质上的含氧官能团。无论那种方式形成的氢键,其作用都是一样。因此,二苯并呋喃类含氧化合物和咔唑类含氮化合物类似,随着运移距离增加,由于氢键的作用,二苯并呋喃的

总量逐渐降低。此外,不同结构的异构体在原油运移过程中产生的氢键作用的强弱不同,而造成异构体之间相对含量的变化,从而产生地层分馏效应。

图5为二苯并呋喃类含氧化合物总量和咔唑类含氮化合物总量相关图,明显看出,二苯并呋喃类含氧化合物总量高于咔唑类含氮化合物总量。除个别样品外,二苯并呋喃总量和咔唑类含氮化合物总量呈良好的正相关性,表明二苯并呋喃类含氧硫化物在油气运移过程中可能受到相同的化学作用,产生了同样的运移分馏效应。有少数几个偏离正相关关系数据点,很有可能为样品中非烃含量较低造成实验误差所致。

李美俊等^[12]根据油藏地球化学原理与烷基二苯并呋喃类(DBFs)化合物和含氮化合物结构的相似性,对DBFs化合物作为运移指标进行了探索性研究,基于分子结构的热稳定性以及氢键形成机理,认为与烷基咔唑类的分馏效应相似,指出烷基二苯并呋喃类化合物总量可以作为有效示踪油藏充注方向与途径的分子参数。并利用二苯并呋喃总量作为示踪福山凹陷凝析油藏充注途径的运移参数^[12],在福山凹陷花场油气田油藏充注方向的示踪研究中取得了良好的效果。研究结果证实了二苯并呋喃的运移分馏效应,二苯并呋喃总量可以作为有效的运移充注示踪参数。

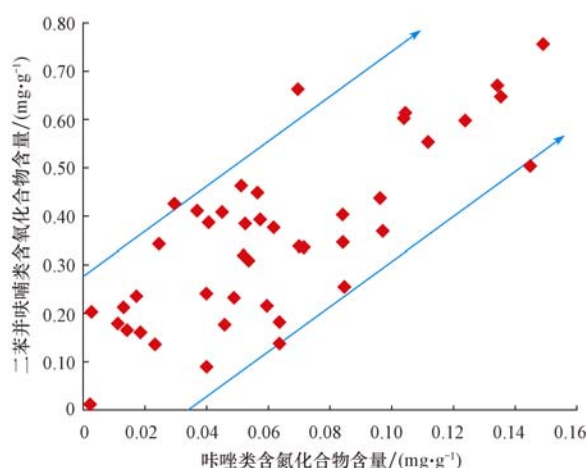


图5 福山凹陷原油中咔唑类含氮化合物总量和二苯并呋喃类含氧化合物总量关系

Fig. 5 Correlation between total carbazole content and total DBFs content in crude oils from the Fushan Depression (数据来源:在参考文献[10]的基础上增加了22个点。)

6 二苯并呋喃作为运移示踪参数的优越性

1) 含量高,误差小。

无论在海相还是在陆相原油中,二苯并呋喃化合物总量比咪唑类含氮化合物总量要高出几倍。较高的含量可以降低实验分析和定量过程中引起的实验误差。特别是一些非烃含量极低的轻质油和凝析油藏中,过低的咪唑类含氮化合物往往引起较大的实验误差,而导致咪唑类参数在凝析油藏充注途径示踪研究中效果不是很理想。但二苯并呋喃总量和其他二苯并呋喃类化合物相关的参数示踪效果较好。

2) 热稳定性高,适用范围广。

由于二苯并呋喃化合物具有稳定的化学结构,热稳定性和抗生物降解能力强,在一些特殊复杂成因油气藏,例如凝析油藏和遭受严重生物降解的稠油油藏中,以前普遍使用的甾萜类参数,由于在高过成熟阶段的局限性或者遭受生物降解而破坏,而制约了这些参数在油藏地球化学研究中的应用效果。但二苯并呋喃无论在常规油气藏还是在特殊复杂成因油气藏中都适用。

3) 实验程序简单,参数易得。

二苯并呋喃化合物示踪参数比咪唑类含氮化合物参数更简单易得,只需在常规的芳烃馏分色谱质谱分析中,加入定量的氘代二苯并呋喃即可。因此二苯并呋喃类含氧化合物将在以后的油藏地球化学研究中得到更加广泛的应用。

7 结论

1) 石油及沉积有机质中的二苯并呋喃类化合物可能主要来自于联苯和氧原子的催化反应,目前二苯并呋喃已广泛用于沉积环境的判识。

2) 基于氧原子与输导层介质氢键及二苯并呋喃分子极性理论,在石油运移过程中,二苯并呋喃同样产生运移分馏效应,与咪唑类含氮化合物类似,可以作为有效的油藏充注途径示踪地球化学参数。

3) 和咪唑类含氮化合物相比,二苯并呋喃含氧芳烃化合物具有含量高、实验误差小、适用油藏范围广、实验程序简单和参数易得等优势。

参 考 文 献

- [1] Sargent S, Stransky P O. Dibenzofurans [C] // Advances in Heterocyclic Chemistry. London: Academic, 1984.
- [2] Li Jinggui, Li Mei, Wang Zhaoyun. Dibenzofuran series in terrestrial source rocks and crude oils and applications to oil-source rock correlations in the Kuche Depression of Tarim Basin, NW China [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2004, 23(2): 113 - 123.
- [3] 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.
- [4] 李景贵, 刘文汇, 郑建京, 等. 库车坳陷陆相烃源岩及原油中的氧芴系列化合物[J]. 石油学报, 2004, 25(1): 40 - 13.
Li Jinggui, Liu Wenhui, Zhang Jianjing, et al. Dibenzofuran series of terrestrial source rocks and crude oils in Kuqa Depression [J]. Acta Petrolei Sinica, 2004, 25(1): 40 - 13.
- [5] 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 and Wang Liqun. Geochemical characteristic comparison of crude oil samples from the western Qaidam Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2010, 31(3): 353 - 359.
- [6] 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.
- [7] Radke M, Vriend S P, Ramamampisoa L R. Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks; Influence of organic facies and maturation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(2): 275 - 286.
- [8] 范璞, 张柏生, 于新科. 近代盐湖沉积物中的生物标志化合物[J]. 地球科学进展, 1994, 9(3): 6 - 17.
Fan Pu, Zhang Baisheng, Yu Xinhe. Biomarkers from recent salt-lake sediments [J]. Advance in Earth Sciences, 1994, 9(3): 6 - 17.
- [9] 邵志兵, 吕海涛, 耿锋. 塔里木盆地麦盖提地区石炭系油藏地球化学特征[J]. 石油与天然气地质, 2010, 31(1): 84 - 90.
Shao Zhibing, Lü Haitao, Geng Feng. Geochemical characteristics of the Carboniferous oil pools in Maigaiti area, the Tarim Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2010, 31(1): 84 - 90.
- [10] 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 fluorine and their homologues and their environmental indication [J]. Geochimica, 2008, 37(1):

- 45–50.
- [11] 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): 347–351.
- Li Sumei, Pang Xiongqi, Jin Zhijun, et al. Characteristics of NSO's compounds in sediment and their geochemical significance[J]. *Geochimica*, 2001, 30(4): 347–351.
- [12] 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.
- Li Meijun, Wang Tieguan, Yang Fulin, et al. Molecular markers for tracing light oil and condensate reservoirs filling pathway: alkyl dibenzofurans[J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2011, 33(3): 6–11.
- [13] 王培荣. 生物标志物质量色谱图集[M]. 北京: 石油工业出版社, 1993.
- Wang Peirong. Biomarkers mass chromatogram[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1993.
- [14] Sephton M A, Looy C V, Veeckind R J, et al. Cyclic diaryl ethers in a Late Permian sediment[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 267–273.
- [15] 夏燕青, 王春江, 孟仟祥, 等. 联苯系列化合物与苯并蔡噻吩系列化合物的形成机制[J]. 中国科学(D辑), 1999, 29(3): 260–262.
- Xia Yanqing, Wang Chunjiang, Meng Qianxiang, et al. The formation of biphenyl series of compounds and benzonaphthothio-phenes[J]. *Science in China(D)*, 1999, 29(3): 260–262.
- [16] 夏燕青, 孟仟祥, 王红勇, 等. 芴系列化合物的成因[J]. 沉积学报, 1999, 17(4): 655–658.
- Xia Yanqing, Meng Qianxiang, Wang Hongyong, et al. The mechanism on formation of fluorine series compounds[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1999, 17(4): 655–658.
- [17] 林壬子, 王培荣, 戴允健, 等. 矿物燃料中多环芳烃的石油地球化学意义[C]//有机地球化学论文集. 北京: 地质出版社, 1987: 129–140.
- Lin Renzhi, Wang Peirong, Dai Yunjian, et al. Petroleum geochemical significance of polycyclic aromatic hydrocarbons in fossil fuels[C]//Papers of Organic geochemistry. Beijing: Geological Publishing House, 1987: 129–140.
- [18] 罗斌杰, 李新宇. 原油中芳烃化合物特征[J]. 地球化学, 1993, 22(2): 127–135.
- Luo Binjie, Li Xinyu. Characteristics of aromatic hydrocarbons in crude oils[J]. *Geochimica*, 1993, 22(2): 127–135.
- [19] 黄光辉, 刘德汉, 等. 矿物燃料中的芴及其衍生物的有机地球化学意义与成因初探[C]//中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报. 北京: 科学出版社, 1987: 211–220.
- Huang Guanghui, Liu Deihan, et al. Organic geochemical significance and causes of the fluorene and its derivatives of in Fossil fuels[C]//Laboratory annual report of Geochemistry Institute of Chinese Academy of Sciences. Beijing: Science Press, 1987: 211–220.
- [20] Radke M, Welte D H, Willsch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10: 51–63.
- [21] Larter S R, Aplin A C. Reservoir geochemistry: method, application and opportunities[C]//The Geochemistry of Reservoir. London: The Geological Society, 1995, 5–32.
- [22] 吕修祥, 杨海军, 王祥, 等. 地球化学参数在油气运移研究中的应用——以塔里木盆地塔中地区为例[J]. 石油与天然气地质, 2010, 31(6): 838–846.
- Lü Xiuxiang, Yang Haijun, Wang Xiang, et al. Application of geochemical parameters in hydrocarbon migration studies: taking Tazhong area of the Tarim Basin as an example[J]. *Oil & Gas Geology*, 2010, 31(6): 838–846.
- [23] 王铁冠, 李素梅, 张爱云, 等. 应用含氮化合物探讨新疆轮南油田油气运移[J]. 地质学报, 2000, 74(1): 85–93.
- Wang Tieguan, Li Sumei, Zhang Aiyun, et al. A discussion on petroleum migration in the Lunnan oilfield of Xinjiang based on nitrogen compounds[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2000, 74(1): 85–93.
- [24] Li M, Larter S R, Stoddart D, et al. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: derivation of migration-related geochemical parameters[C]//The Geochemistry of Reservoir. London: The Geological Society, 1995, 103–124.
- [25] 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 I): 122–128.
- Li Meijun, Wang Tieguan, Liu Ju, et al. Total alkyl dibenzothio-phenes content tracing the filling pathway of condensate reservoir in the Fushan Depression, South China Sea. *Science in China(D)*, 2008, 51: 138–145.

(编辑 董立)