

全二维气相色谱技术在石油地球化学中的应用进展

侯佳凯¹, 张志遥², 师生宝³, 朱光有⁴

[1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 中国地质大学(武汉) 资源学院, 湖北 武汉 430074; 3. 中国石油大学(北京) 地球科学学院, 北京 102249; 4. 长江大学 地球科学学院, 湖北 武汉 430100]

摘要:石油是一种多组分的复杂有机混合物,在形成、运移过程中较易受到各种物理、化学和生物作用的改造,其中含量极低的化合物或特殊化合物用常规一维气相色谱难以检测确定。因全二维气相色谱技术具有超高的分辨率和灵敏度、较大的峰容量及准确的定性和定量检测结果,可对复杂混合物进行分离与鉴定,从而解决了石油复杂成分的精确定量分析难题。研究结果表明:①全二维气相色谱分别与硫化学发光检测器、电子俘获检测器、氢火焰离子化检测器以及飞行时间质谱仪联用后,在原油馏分烃类组成分析及杂原子化合物分析检测方面的适用范围大、应用效果非常显著;②该技术可用于解析稠油的不可分离混合物成分(UCM)、评价原油裂解程度和判识超深层液态原油保存极限深度、定量评价硫酸盐热化学还原反应(TSR)蚀变强度以及识别原油中痕量分子化合物并进行结构鉴定;③该技术在石油地球化学科学问题研究中发挥了独特优势,今后将在页岩油气勘探以及深层-超深层液态原油运移、成藏保存和次生改造研究中发挥重要作用。

关键词:金刚烷;全二维气相色谱;分离原理;石油地球化学;稠油;原油

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Advances in the application of comprehensive two-dimensional gas chromatography in petroleum geochemistry

HOU Jiakai¹, ZHANG Zhiyao², SHI Shengbao³, ZHU Guangyou⁴

[1. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China; 2. School of Earth Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China; 3. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 4. School of Geosciences, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China]

Abstract: Petroleum, a complex multi-component organic mixture, is susceptible to various physical, chemical, and biological transformations during its formation and migration. Consequently, it is difficult to identify compounds of extremely low concentrations or special compounds in petroleum using conventional one-dimensional gas chromatography (1DGC). In contrast, comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC), enjoying ultra-high resolution and sensitivity, high peak capacity, and accurate qualitative and quantitative detection results, allows for the separation and identification of complex mixtures, thus meeting the challenge of performing accurate, quantitative analyses of complex petroleum components. Key findings of this study include: (1) Coupled with various detectors such as a sulfur chemiluminescence detector (SCD), electron capture detector (ECD), flame ionization detector (FID), or a time-of-flight mass spectrometer (TOFMS), the GC×GC exhibits wide application and notable efficiency in analyzing and detecting the hydrocarbon compositions and heteroatomic compounds of crude oil fractions; (2) GC×GC can be employed to analyze unresolved complex mixtures (UCMs) in heavy oil, assess the cracking degree of crude oil, determine the preservation threshold of ultra-deep liquid hydrocarbon, quantitatively assess the intensity of thermochemical sulfate reduction (TSR), and identify potential trace molecular compounds in crude oil and their structures; (3) GC×GC, which has exhibited unique advantages in the field of petroleum geochemistry, is expected to play a significant role in shale oil and gas exploration and research on the migration, accumulation, preservation, and

收稿日期:2023-12-28;修回日期:2024-03-05。

第一作者简介:侯佳凯(1998—),男,博士研究生,矿产普查与勘探专业。E-mail: geohjk@163.com。

基金项目:中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目(2021DJ05)。

modification of liquid crude oil in deep to ultra-deep reservoirs.

Key words: adamantane, comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC), separation principle, petroleum geochemistry, heavy oil, crude oil

引用格式:侯佳凯,张志遥,师生宝,等.全二维气相色谱技术在石油地球化学中的应用进展[J].石油与天然气地质,2024,45(2):565-580. DOI: 10.11743/ogg20240219.

HOU Jiakai, ZHANG Zhiyao, SHI Shengbao, et al. Advances in the application of comprehensive two-dimensional gas chromatography in petroleum geochemistry[J]. Oil & Gas Geology, 2024, 45(2): 565-580. DOI: 10.11743/ogg20240219.

石油作为一种重要的化学原料和燃料,其组分分析与准确定量是极为重要的也是最具难度的工作之一,是地质学家和地球化学家重点关注的问题^[1-3]。传统一维气相色谱(one-dimensional gas chromatography, 1DGC)在石油地球化学研究中应用广泛,是原油和岩石可溶有机质中有机分子化合物定性和定量分析的成熟方法^[4-5]。有机分子化合物的分析结果可用于判断油气类型、油气成熟度、油-气-源对比、沉积环境和地层划分等^[6-7]。然而,1DGC鉴定并解析复杂的石油样品时能够鉴别出来的化合物往往只占少数,大多数化合物无法被有效识别,并且若要完全确定未知化合物的结构,其过程更为复杂,需要先合成标准物质,然后采用标样共注的方法进行验证^[8]。这一分析过程不仅费时,而且由于1DGC峰容量的限制,较为明显的峰重叠等问题无法满足对数千种分子化合物精确分离的要求^[9],而全二维气相色谱技术的出现成功解决了重叠峰、“共馏峰”和分离不完全等一系列1DGC所存在的问题。

全二维气相色谱分析是当前石油地球化学涉及多学科交叉的前缘研究领域,其最早是基于Jorgenson等^[10]于1990年提出的全二维液相色谱-毛细管电泳联用方法,着重强调了二维正交分离的重要性,随后Phillips等^[11]利用先前在快速气相色谱中使用的在线热解析调制器开发出全二维气相色谱法(comprehensive two-dimensional gas chromatography, GC×GC)。自20世纪末问世以来,全二维气相色谱仪作为具备全新概念的商业化分析仪器,受到了学术界和工业界的广泛关注,尤其是在石油行业^[9, 12-13],诸多学者希望全面了解并掌握GC×GC,从而解决油气勘探及开发等领域面临的一系列科学难题。

随着气相色谱技术的进步,GC×GC在石油地球化学中的应用越发成熟,Dijkmans等^[14]将GC×GC分别与硫化学发光检测器(sulfur chemiluminescence detector, SCD)、氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)以及飞行时间质谱仪(time-of-flight mass spectrometry, TOFMS)相结合,对页岩油样品中的含硫和含氮化合物进行了综合成分分析。Tran等^[15]通过应

用GC×GC-TOFMS分析陆相、海相及混合来源的原油样品,发现GC×GC对原油中未识别复杂混合物(unresolved complex mixture, UCM)的解析效果明显优于GC-FID与GC-MS联用技术。Moura和Pollo等^[12, 16]使用GC×GC-TOFMS, GC×GC-FID与傅里叶变换离子回旋共振质谱(fourier transform-ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR MS)等其他技术相结合,对大量原油样品中的碳氢化合物和含氧、含氮、含硫的挥发性及非挥发性化合物进行了高分辨率识别,从定性及定量两个角度出发,对复杂原油组分开展了精确分析。厘清原油的化学成分不仅有助于比对石油及其衍生物的质量和纯度,还能够确定这些复杂化合物的生物化学前驱体、生物降解产物和地质来源等^[12]。全二维气相色谱技术在不同领域应用的迅速发展,突破了传统1DGC的峰容量和分离能力限制,较完美地实现了复杂体系的精准定性、定量分析,并为石油地质学和油气地球化学等领域的研究提供了更深入、更可靠的依据,对于当前深层-超深层以及非常规油气勘探工作的开展至关重要。本文系统回顾了近20年来国内外在全二维气相色谱技术的基本原理、技术优势和石油地球化学应用等方面的研究进展,提出了目前全二维气相色谱技术面临的挑战,并对未来的发展方向进行了展望,有望为进一步促进全二维气相色谱技术在石油地球化学领域中的应用提供借鉴和参考。

1 全二维气相色谱基本分析

1.1 分析原理

原油、岩石抽提物和黄金管热模拟样品等以碳氢结构化合物为主,还有少量的含硫、氮和氧化合物,如噻吩类和呋唑类等^[17],在对这些化合物进行分离时,传统1DGC对于一些沸点相似的化合物难以实现彻底分离,存在大量“共馏峰”的相互干扰^[18]。GC×GC在1DGC的原理基础上,将分离机理不同而又相互独立的一维色谱柱与二维色谱柱以串联方式连接,中间为

调制器。色谱柱系统由两根不同固定相的色谱柱组成^[19],通常情况下,一维色谱柱选用最常用的弱极性柱,让组分按照沸点不同进行分离,一维色谱分离后的所有馏出物在调制器内进行浓缩聚集后以脉冲形式释放到二维色谱柱继续分离;二维色谱柱选用极性柱,让沸点相同的化合物按极性出峰,即可得到二维分离结果^[20],实现正交分离的效果^[21],最后进入色谱检测器^[8]。通过GC×GC可将复杂的共馏物显示为独立的化合物色谱峰,避免了1DGC存在的共馏问题。如图1所示,塔里木盆地海相凝析油样品中的烷烃、环烷烃、苯系列、萘系列和菲系列等化合物被划分成不同的区带,表现出较强的族分离特性(图1a),并且不同碳数取代基的同族化合物具备“瓦片效应”(图1b)。

若将一维和二维色谱柱的极性调换,虽无法实现严格意义上的正交分离(因为挥发性或沸点在两个维度上都发挥了作用)^[19, 22],但对性质极其相似的烷烃、环烷烃和烯烃等烃类化合物有较好的分离效果,因此被广泛应用于汽油或柴油的分析测试中^[23-25]。在此过程中,炉温箱负责给色谱柱提供温度控制,色谱图中色谱峰的位置和拐点与升温程序(即恒温方法和程序升温方法)紧密相关^[26]。恒温方法主要适用于沸点相似和保留性质差异较小的化合物组合;而程序升温方法由于色谱柱起始温度较低,能够使保留性质较强的化合物提前出峰,从而对保留性质差异较大的化合物组合实现更好的分离^[27]。

1.2 全二维色谱检测器应用

由于二维色谱柱的分离速度极快,往往需要在一个调制周期内完成第二维的分离,否则前一调制周期的后馏出组分可能会与后一调制周期的先馏出组分交

叉或重叠。这就要求色谱检测器的响应时间非常快,数据处理机的采集频率至少应是50~100 Hz。目前,石油样品分析中常用的色谱检测器主要有4种,分别为硫化学发光检测器(SCD)^[28-30]、电子俘获检测器(electron capture detector, ECD)^[31-34]、氢火焰离子化检测器(FID)^[27, 35]以及飞行时间质谱仪(TOFMS)^[36-37],不同联用方式的应用效果和适用范围差异显著。

1.2.1 硫化学发光检测器(SCD)

硫化学发光检测器(SCD)主要由燃烧室、传输管、控制器、反应室、臭氧发生器、空气和氢气等相关气路组成(图2),从柱子洗脱出的含硫化合物与载气一起流入燃烧室,含硫化合物在燃烧室内裂解氧化成SO和其他产物,随后SO和臭氧(O₃)在反应室内发生反应形成激发态SO₂,最后衰变至基态,在此过程中光波通过滤光片后被光电倍增管接收,从而实现对硫元素的检测^[2]。

硫化学发光检测器(SCD)是目前公认的检测硫元素最灵敏、选择性最宽的检测器,并且不受大多数样品基质的干扰,无猝灭作用,多应用于石油化工样品、食品饮料以及气体中硫化物的分析^[38]。几乎所有原油样品中都含有不同浓度水平的含硫化合物,原油的含硫量通常介于0.1%~3.0%^[39],且原油中含硫化合物的赋存形式随油源不同而有所差异。早期大量学者应用传统的一维气相色谱与SCD联用,进而分析原油中的含硫化合物^[28-30]。与GC-MS相比,GC-SCD可以对所有物质的量相同的含硫化合物产生相同的响应值(即等摩尔响应),并且SCD对硫的响应值随硫浓度增大而呈线性增加,这两大特征能够大大缩短SCD定量分析测试的时间^[2]。受1DGC分离能力的限制,GC×GC与SCD的联用显示出更大的发展前景。

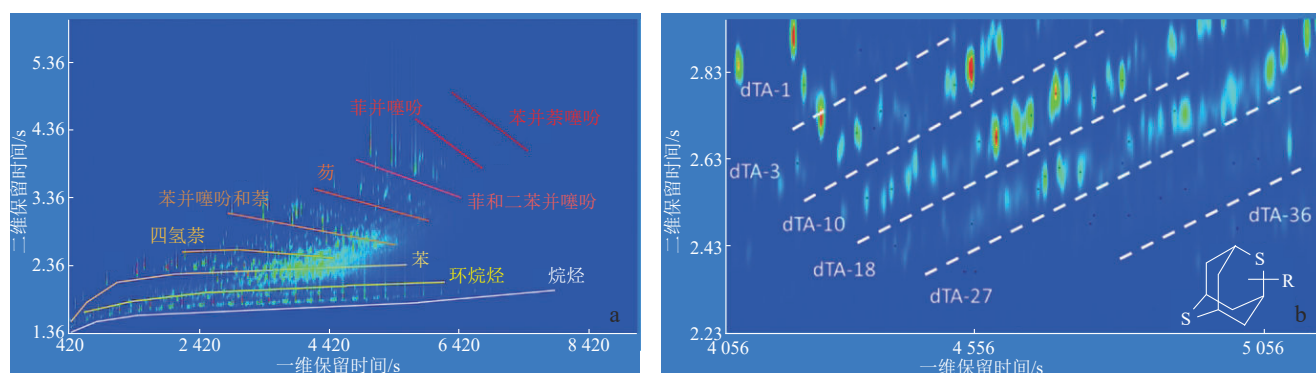


图1 塔中隆起ZS1C井寒武系肖尔布拉克组凝析油样品GC×GC-TOFMS谱图(据文献[20]修改)

Fig. 1 GC×GC-TOFMS chromatogram of gas condensate samples from the Cambrian Xiaerbulake Formation in well ZS1C, Tazhong uplift (modified after reference [20])

a. 全二维气相色谱;b. 选择离子 m/z 为 186, 200, 214, 228 下的二硫代金刚烷(dithiaadamantanes, dTA)飞行时间质谱

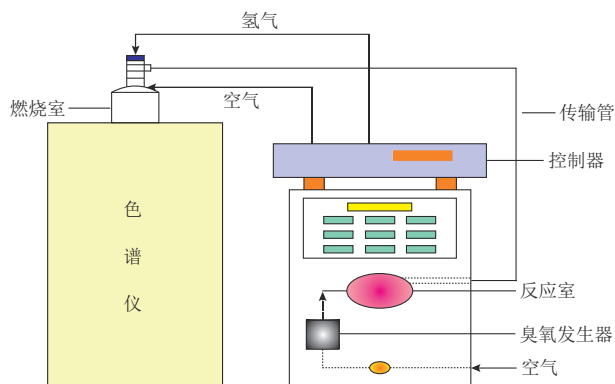


图2 硫化学发光检测器结构示意图(据文献[41]修改)

Fig. 2 Schematic diagram showing the structure of a SCD
(modified after reference [41])

此外,GC×GC分别与SCD和FID联用分析原油样品中的有机含硫化合物时的检测效果不同,GC×GC-SCD的色谱图中出现了相对较宽的硫峰^[40],主要原因在于设备的采集速率和灵敏度有所差异^[38]。因此,可将通过色谱柱后的馏出物先通过FID,然后进入SCD进行检测,这种联合检测可以同时得到有机含硫化合物和其他烃类化合物的信息,而且省掉了分流装置,简化了操作。

1.2.2 电子俘获检测器(ECD)

电子俘获检测器(ECD)主要依据不同化合物的电负性差异对电子进行捕获^[31],当电负性化合物进入到检测器池体后,原本流向收集极的电子有一部分被这些化合物吸附,导致收集极上收集的电子数量减少,电流也随之减小,电流减小的程度也跟电负性化合物的浓度成比例,因此可以通过监测电流的变化情况检测通过池体的化合物^[34]。应用ECD分析化合物主要有两大优势^[33]:首先是特异性极强,只对电负性化合物有响应;其次是灵敏度极高,就最低检测限而言,在气相色谱检测器中,ECD的灵敏度是最高的。根据不同化合物里电负性元素及结构特征等,ECD对其响应程度也大不相同。ECD作为近年来一个新趋势,在GC×GC中也得到了部分应用^[32]。但对ECD来说,下一步应解决如何获得较窄的峰宽,避免由池体积引起的谱带展宽。另外,更应着重关注ECD在石油样品分析中的应用前景。

1.2.3 氢火焰离子化检测器(FID)

氢火焰离子化检测器(FID)是有机化合物的通用型检测器(图3),因为FID几乎对所有挥发性的有机化合物均有响应,对所有烃类化合物(碳数≥3)的相对响应值几乎相等,对含杂原子的烃类有机物中的同系物(碳数≥3)的相对响应值也几乎相等^[27, 35]。FID在检测

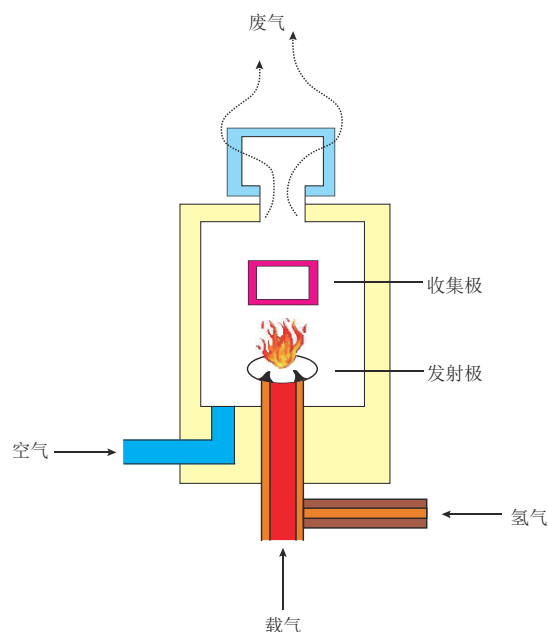


图3 氢火焰离子化检测器电离室示意图(据文献[44]修改)

Fig. 3 Schematic diagram showing the structure of the ionization chamber of a FID (modified after reference [44])

过程中需要3种气体^[42]:载气、氢气以及空气(图3)。氢气和尾气在喷嘴底部混合,然后一起经过喷嘴出口。氢气遇见空气点火形成火焰,样品从色谱柱尾端出来后烃类分子在火焰中燃烧、化学键断裂,产生一定量的正离子和负离子,火焰上方的收集极能够收集离子,电路部分根据收集到离子的时间用以定性,而收集离子形成的电流信号通过静电计和信号放大器最终会转化成色谱图对应响应^[43],从而可以根据色谱峰面积进行定量分析。

总的来说,FID具有结构简单、稳定性好、对有机化合物具有极高的灵敏度和响应迅速等优点,但同时FID对于无机气体、水、卤化物、杂环化合物和四氯化碳等不含氢或含氢很少的物质灵敏度较差甚至不响应。

1.2.4 飞行时间质谱仪(TOFMS)

飞行时间质谱仪(TOFMS)主要是依据离子质量的差异,按质荷比(m/z)的大小进行分离,离子质量大小不同,到达离子接收器的时间不同^[37]。虽然TOFMS对测定对象没有质量范围限制,并能够快速准确地通过保留时间和质谱分析识别化合物,但TOFMS的一个明显缺点是其分辨率较低,这是因为离子在离开离子源时初始能量不同,使得具有相同质荷比的离子到达检测器的时间在一定范围内分布,导致分辨能力下降。但这一缺陷可通过在线性检测器前面加上一组静电场反射镜,基于自由离子初始能量的差异,改善TOFMS

的分辨能力^[36]。

GC×GC-TOFMS是目前国内获取原油样品完整分子数据的首选气相色谱系统,可以直接比较饱和烃和芳香烃的相对丰度,从而实现原油、凝析油和岩石抽提物等样品的指纹识别^[45]。GC×GC与调制器配合实现正交分离,如图4所示,一维色谱柱馏出的粉红、黄和绿3种峰会经调制器切割数次后馏入二维色谱柱中,将每一个单独的二维色谱柱数据结果转置90°后,即可得到一个 $N \times m$ 矩阵(其中 N = 总分析时间/调制周期 PM , $m = PM \times$ 采样频率),TOFMS得到的最终数据实际上就是 N 次二维色谱柱中分析结果首尾相连的叠加。联用二维图像可经软件处理得到二维点阵图和三维立体图,横轴表示一维上的保留时间,纵轴表示二维上的保留时间,第三维的响应信号值或峰强度用不同的色标表示(图4)。

2 全二维气相色谱与传统一维气相色谱技术的对比

2.1 GC×GC-TOFMS的检测能力强、适用范围广

如前所述,由于石油的分子组成十分复杂,研究人员从色谱和质谱两个方向改进GC-MS检测技术,利用

GC×GC色谱系统通过两个不同极性的色谱柱实现共馏物的正交分离,从而实现分子化合物检测精度的提升^[47]。同时,对GC-MS和GC×GC-TOFMS的检测能力也进行过对比研究。例如,塔里木盆地、酒西盆地和辽河盆地共计6个原油样品测试结果的对比显示(表1),有近一半的油气地球化学参数偏差在5%以内,属于仪器分析允许的误差范围,说明GC-MS与GC×GC-TOFMS在石油地球化学样品的分析中具备一致性。碳优势指数(CPI)和奇偶优势(OEP)的偏差值均小于2.8%,但 Ts/Tm 、 $Ts/(Ts+Tm)$ 、乙基萘比(ENR)、甲基菲比(MPR)、甲基菲指数(MPI)及伽马蜡烷/ α, β -藿烷等地化参数的测定结果偏差较大^[48]。其主要原因在于“共馏峰”的影响导致用GC-MS得到的峰面积积分结果不准确,但在GC×GC-TOFMS上能够清晰地分离,因此用GC×GC-TOFMS得到的积分结果更为可靠。GC×GC-TOFMS还可以检出与金刚烷类化合物有关的一系列地球化学参数[如 MDI 、 MAI 和 $DMAI$ 等,其中 $MDI=4$ -甲基双金刚烷/(1-+3-+4-甲基双金刚烷); $MAI=1$ -甲基金刚烷/(1-+2-甲基金刚烷); $DMAI=1,3$ -二甲基金刚烷/(1,2-+1,3-二甲基金刚烷)],但GC-MS受原油样品中金刚烷类化合物含量较低等因素限制,未能实现有效检测。

此外,由于原油中烃类化合物的浓度要比杂原

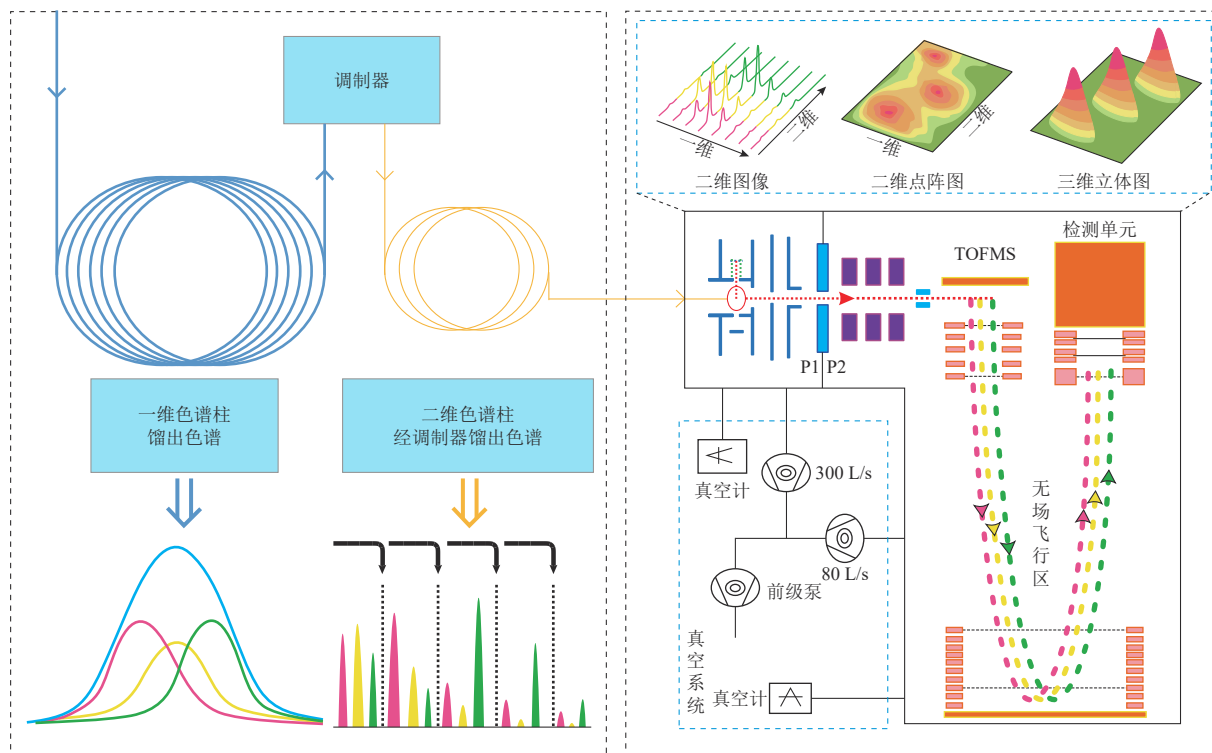


图4 全二维气相色谱-飞行时间质谱工作原理示意图(据文献[46]修改)

Fig. 4 Schematic diagram showing the operation principle of a GC×GC-TOFMS (modified after reference [46])

表1 采用GC-MS和GC×GC-TOFMS两台仪器得到的地球化学参数对比(数据来源于文献[48])

Table 1 Comparison of geochemical parameters obtained using GC-MS and those determined using GC×GC-TOFMS (data sourced from reference [48])

地球化学意义	地球化学参数	样品号					
		A1	A2	A3	A4	A5	A6
成熟度判识	Ts/Tm/%	1.63	3.39	4.64	3.25	4.08	5.60
	Ts/(Ts+Tm)/%	0.65	0.78	2.54	6.43	2.03	2.79
	Ts/17 α (H)-C ₃₀ 藿烷/%	1.45	1.20	4.48	4.14	1.86	4.89
	$\alpha\alpha\alpha$ -C ₂₉ 甾烷20S/(20S+20R)/%	1.03	2.72	15.12	8.01	4.71	6.56
	C ₂₉ 甾烷 $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$)/%	2.72	2.71	1.69	1.62	4.18	0.20
	碳优势指数(CPI)/%	2.53	1.51	0.78	1.73	2.41	1.65
	奇偶优势(OEP)/%	0.13	0.30	2.79	0.84	1.85	0.78
	MP _I /%	3.17	4.27	3.07	2.01	3.07	3.44
	MP _{II} /%	2.43	2.73	4.25	4.63	3.97	4.90
	甲基萘比(MNR)/%	4.92	4.56	4.30	0.49	2.66	4.51
	乙基萘比(ENR)/%	12.54	10.78	5.00	6.42	10.21	13.63
	二甲基萘比(DNR)/%	13.53	6.87	10.13	18.39	4.03	11.12
	甲基菲比(MPR)/%	3.10	4.63	3.58	3.87	4.06	7.59
	甲基菲指数(MPI)/%	4.54	1.10	11.84	5.09	10.73	10.70
	MDI	—	—	—	—	—	—
	MAI	—	—	—	—	—	—
	DMAI	—	—	—	—	—	—
沉积环境、 物源判识	伽马蜡烷/ α , β -藿烷/%	4.76	11.59	10.09	17.10	9.70	32.95
	Pr/Ph/%	1.52	4.90	5.44	2.87	1.51	3.53
	1,2,5-三甲基萘/菲/%	3.93	2.53	6.53	1.27	6.67	1.22
	二苯并噻吩/菲/%	1.37	1.10	1.79	2.15	2.53	1.62
	三芳甾烷C ₂₈ /(C ₂₆ —C ₂₈)/%	2.96	3.14	1.51	4.68	3.66	1.90
	$\alpha\alpha\alpha$ (20R)甾烷C ₂₈ /C ₂₉ /%	0.61	1.86	4.97	2.51	0.86	2.96

注: Δ 表示两台仪器得到的地化参数结果的偏差,计算公式为 $\Delta=|K_1-K_2|/(K_1+K_2)$,其中 K_1 表示GC-MS的分析结果, K_2 表示GC×GC-TOFMS的分析结果。“—”代表未检出该类化合物。

Ts/Tm=18 α (H)-22,29,30三降新藿烷/17 α (H)-22,29,30三降藿烷;MP_I=(3-甲基菲+2-甲基菲)/(3-甲基菲+2-甲基菲+9-甲基菲+1-甲基菲);MP_{II}=2-甲基菲/(3-甲基菲+2-甲基菲+9-甲基菲+1-甲基菲);MDI=4-甲基双金刚烷/(1+3+4-甲基双金刚烷);MAI=1-甲基金刚烷/(1+2-甲基金刚烷);DMAI=1,3-二甲基金刚烷/(1,2+1,3-二甲基金刚烷);Pr/Ph=姥鲛烷/植烷。

子化合物的浓度高出几个数量级,因此当复杂碳氢化合物基质破碎时会干扰其他杂原子化合物,应用GC-MS检测前需用一系列繁琐的前处理方法进行分离^[49]。相较之下,GC×GC-TOFMS的峰容量更大,GC×GC超高的分辨率等同于两根色谱柱各自分辨率平方和的平方根,受调制器影响,灵敏度是GC的20~50倍^[50-51]。更重要的是,GC×GC-TOFMS具备族分离特性,相似性质的化合物在GC×GC谱图上能够聚成一族,这使得应用GC×GC-TOFMS测定复杂原油样品或者痕量化合物时比常规的GC-MS分析结果更为准确,它是开展石油地球化学研究更为有效的工具之一。

2.2 GC×GC-TOFMS与GC×GC-FID具有互补性

GC×GC-TOFMS与GC×GC-FID具有较好的互补性。GC×GC-TOFMS可采集到样品中几乎所有物质的质谱信息,实现复杂化合物的高分辨率分离和定性^[52]。GC×GC-FID主要适用于定量评价石油样品中的单体化合物,包括正构烷烃、长链环烷烃、多环芳烃、藿烷、甾烷和金刚烷等,但FID的缺点在于缺乏质谱和离子色谱来支持化合物鉴定^[53]。与GC×GC-TOFMS相比,GC×GC-FID的优点是重复性好和灵敏度更高(大约是TOFMS检测器的5倍)且仪器维护成本较低,能够实现色谱峰丰度的定量检测以及色谱峰形状的调整^[54]。

此外,在GC×GC-FID色谱图中,所有碳氢化合物的响应因子几乎一致,大大提高了不同浓度化合物的可比性。

GC×GC-TOFMS与GC×GC-FID在石油样品分析中保留时间的稳定性较好。Eiserbeck等^[55]对比测试了7种含有不同浓度17 α , 21 β (H)-藿烷的原油样品,结果显示GC×GC-TOFMS第一维和第二维保留时间的相对标准偏差分别为0.16%和1.82%,GC×GC-FID的相对标准偏差分别为0.05%和0.54%,相对标准偏差均小于2%。Ventura等^[56]首先利用GC×GC-TOFMS为化合物定性,然后利用GC×GC-FID为化合物定量,最后将二者结合应用到石油样品中复杂化合物的指纹识别。王汇彤等^[57]建立了小柱分离的前处理方法,在GC×GC-TOFMS图谱上定性识别出标样和各种金刚烷类化合物,再根据化合物的相对保留时间,在GC×GC-FID色谱图上标记相应的目标化合物,实现绝对定量。该方法仅用一种氘代金刚烷就能定量其他结构的金刚烷系列化合物。由此可见,GC×GC-TOFMS与GC×GC-FID具有较强的互补性和稳定性,二者联用能够得到客观、准确的生物标志化合物定性和定量分析方法,为石油地球化学工作者开展研究提供了科学、有效的技术手段。

3 全二维气相色谱技术在石油地球化学研究中应用的新进展

GC×GC技术的强大之处在于其高分辨率分离复杂化合物的能力。近20年来,GC×GC在石油地质学和油气地球化学等地球科学领域取得了突破性进展^[14, 56, 58-61],包括复杂原油样品的成分分析和稠油中“未识别复杂混合物(UCM)”的分离与表征、地球化学指纹图谱、石油中生物标志化合物成分变化、地质流体来源分析、原油裂解程度评价、古环境指标的建立、原油中含氮和含硫化合物的研究等,GC×GC已成为分析复杂有机化合物成分的一大利器。

3.1 稠油中复杂混合物的分离与解析

绝大多数稠油是由正常原油经化学或微生物降解而成,原油中的正构烷烃和异构烷烃等化合物被优先降解^[62]。在生物降解过程中,化合物含量并非一味递减,高碳数化合物的降解可能会生成低碳数化合物,导致其含量增加,并且由于降解速率不同,低碳数和易降解化合物的相对含量随降解过程逐渐减少,高碳数和抗降解化合物的相对含量反而可能逐渐增加。例如稠

油中的双环至五环烷烃和三环至五环芳烃等化合物含量随着原油降解程度的增强而增大,在原油到达重度降解程度后才开始逐渐减少^[63-64]。

此外,不同化合物对于原油生物降解程度的指示意义也有所差异^[65-66];以往应用GC-MS分析稠油时,受峰容量和分辨率的限制,导致色谱基线抬升而形成鼓包,基线包络的鼓包内的化合物被称为“未识别复杂混合物(UCM)”^[67]。为解决稠油中UCM成分难以识别的难题,Ventura等^[56]和王汇彤等^[68]利用GC×GC-TOFMS发现严重生物降解稠油饱和烃组分中的UCM是由大量不同取代基的环状化合物组成,并按化合物的碳数差异将UCM划分为UCM-A(C₁₂—C₂₄)和UCM-B(C₂₆—C₃₄),UCM含量可占饱和烃总量的30%~80%以上。Zhang等^[69]结合GC-MS与GC×GC-TOFMS对塔里木盆地TD2井稠油中芳香烃进行了解析(图5),揭示该稠油异常富集多环芳烃的成因是原油在地质历史时期经历了强烈的短时高温热蚀变,GC×GC在稠油的UCM成分解析中表现出了较强的适用性。

3.2 原油裂解程度评价及超深液态原油保存深度下限分析

金刚烷是一类具有笼状互锁分子结构的脂环族烷烃,且分子内以单键相连、不饱和度随着笼数增加而递增,由于笼状结构带来的高热稳定性,即便是在高热演化阶段和强烈裂解原油中,金刚烷也较难以分解,因此其富集程度可有效指示原油裂解程度^[61, 70]。并且金刚烷由于具有多环结构,受高含量的正构烷烃和异构烷烃影响较弱,可在GC×GC中被较好地分离。但由于单金刚烷的极性介于单环芳烃和多环烷烃之间,当样品中金刚烷含量较低,苯系列化合物含量较高时,GC×GC定量易受单环芳烃的影响,此时需要将饱和烃、芳香烃分离,单独测试饱和烃组分^[71]。

基于塔里木盆地大量海相深层-超深层原油样品的GC×GC-TOFMS和GC×GC-MS分析^[72-73],发现强烈裂解的原油中富含大量长链烷基取代的金刚烷以及多笼金刚烷,种类十分丰富(图6a,b),而未裂解的原油中金刚烷种类和丰度较低,以简单烷基取代金刚烷为主(图6c-f)。通过GC×GC技术还在塔里木原油中首次鉴定出乙基降金刚烷(ethanodiamondoid)系列化合物^[74-75],也是原油中热稳定性极高的一类化合物,可作为评价原油高温裂解程度和成熟度的可靠指标。通过GC×GC-TOFMS和FT-ICR MS技术在塔里木原油中首次鉴定出蒎烷芳胺(pinane arylamine)和双环单萜蒎烷(dicyclic monoterpene pinane,反式和顺式)^[76],可作为

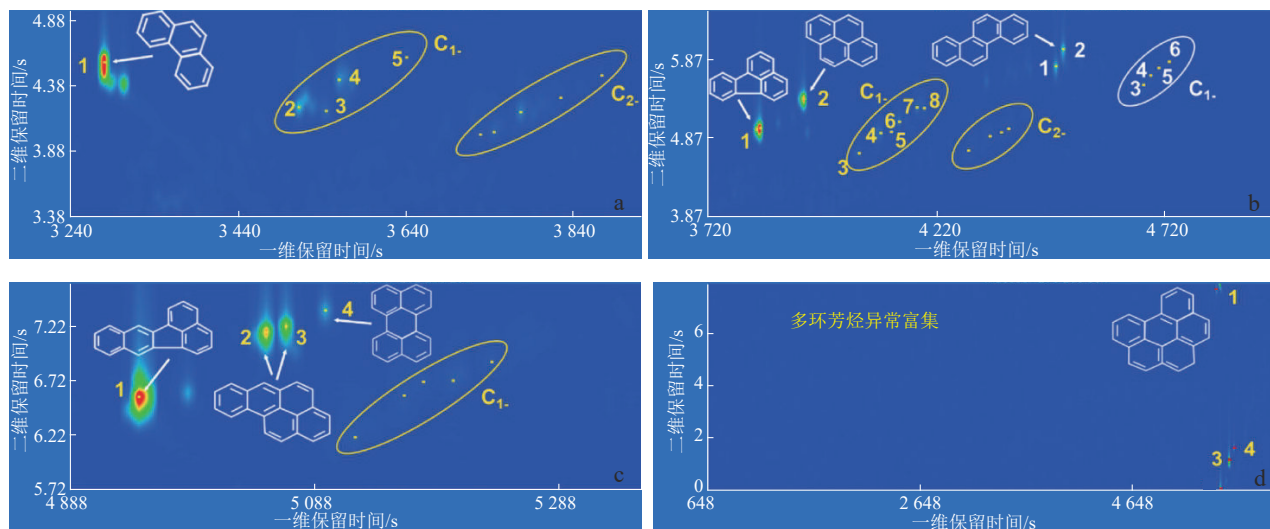


图5 塔里木盆地TD2井油样中三环芳烃至六环芳烃的分布(据文献[69]修改)

Fig. 5 Distributions of tricyclic to hexacyclic aromatic hydrocarbons in oil samples from well TD2 in the Tarim Basin (modified after reference [69])

a. 离子 m/z 为 178, 192, 206, 220, 234 下的三环芳烃谱图; b. 离子 m/z 为 202, 216, 230, 244, 228, 242, 256 下的四环芳烃谱图; c. 离子 m/z 为 252, 266, 280 下的五环芳烃谱图; d. 离子 m/z 为 276, 290, 304 下的六环芳烃谱图

表征原油高温裂解程度的新型标志物。全二维气相色谱技术除了可对原油裂解程度的评价起到关键性作用外,还能够应用于深层-超深层液态原油保存阈值的研究中。基于GC×GC对塔里木盆地埋深在6 500~8 000 m的大量油样中金刚烷的精细解译,通过双金刚烷参数与气/油比、油藏埋深、原油裂解程度的交互,建立了判识图版(图7),确定了超深原油维持单一液相的下限深度^[77-78],是对油气勘探黄金地带理论的突破和补充^[79],为石油裂解动力学模型提供了新的支撑^[80]。

3.3 TSR 蚀变强度定量评价

有机含硫化物(organosulfur compounds, OSC)通常是原油中含量最多的杂原子化合物,分子组成非常复杂,外源OSC的形成与硫酸盐热化学还原反应(thermochemical sulfate reduction, TSR)密切相关。由于石油的巨大商业价值以及原油加工过程中OSC产生的不利影响,研究人员早在19世纪就开始关注原油中的OSC^[81-82]。然而由于分离方法和分析技术的限制,早期测试鉴定的OSC结构简单,碳数通常小于15^[83]。20世纪后期,随着气相色谱和质谱等技术的快速发展,从石油馏分中鉴定出了数千种OSC^[84-86]。应用GC×GC-SCD可以有选择性地表征原油中的OSC,并能够有效避免轻质油馏分中挥发性组分的损失^[87],但很难分析原油中碳数大于10的单个OSC。相较而言,GC×GC-TOFMS可以揭示碳数大于30的OSC的分子组成^[86]。

硫代金刚烷是TSR的典型产物之一,其种类与质量浓度可以揭示TSR强度^[88]。应用GC×GC-TOFMS在塔里木盆地TSR强烈蚀变的ZS1C井寒武系凝析油中鉴定出含量高达28 mg/g的一至三笼单硫代金刚烷类(图8a)、一至三笼双硫代金刚烷类(图8b)、一至二笼三硫代金刚烷类(图8c)及一至二笼四硫代金刚烷类系列化合物(图8d),揭示了该凝析油经历强烈TSR改造的关键证据^[20, 72]。通过GC-MS, GC-SCD和GC×GC-TOFMS手段对墨西哥湾深层原油的系统分析发现一至六笼的低聚硫代金刚烷和高聚硫代金刚烷是金刚烷经TSR硫化而形成的,其浓度水平可反映TSR对原油的硫化程度^[89-90]。通过GC×GC-FID, GC×GC-SCD和大气压光电离(atmospheric pressure photoionization, APPI)傅里叶变换离子回旋共振(fourier transform-ion cyclotron resonance, FT-ICR)技术的结合,进一步探索了TSR对石油分子组成的影响,明确了硫代金刚烷是指示TSR程度的可靠指标,发现TSR对于苯并噻吩、二苯并噻吩等OSC的产生具有极强的促进作用^[43, 91]。原油中硫代金刚烷含量的变化,对TSR严重影响下油气的复杂运移路径也有一定的指示意义^[92-93]。除多硫化合物和硫代金刚烷外,原油中的硫醇化合物同样被认为具备TSR的指示意义,通过迈克尔加成衍生反应和GC×GC-TOFMS及FT-ICR MS在深层凝析油中首次发现了碳数为4~20和等价双键数介于0~10的丰富硫醇化合物^[94-95],为进一步认识TSR提供了新思路,有助于深部油气勘探和TSR蚀变程度评价工作的开展。

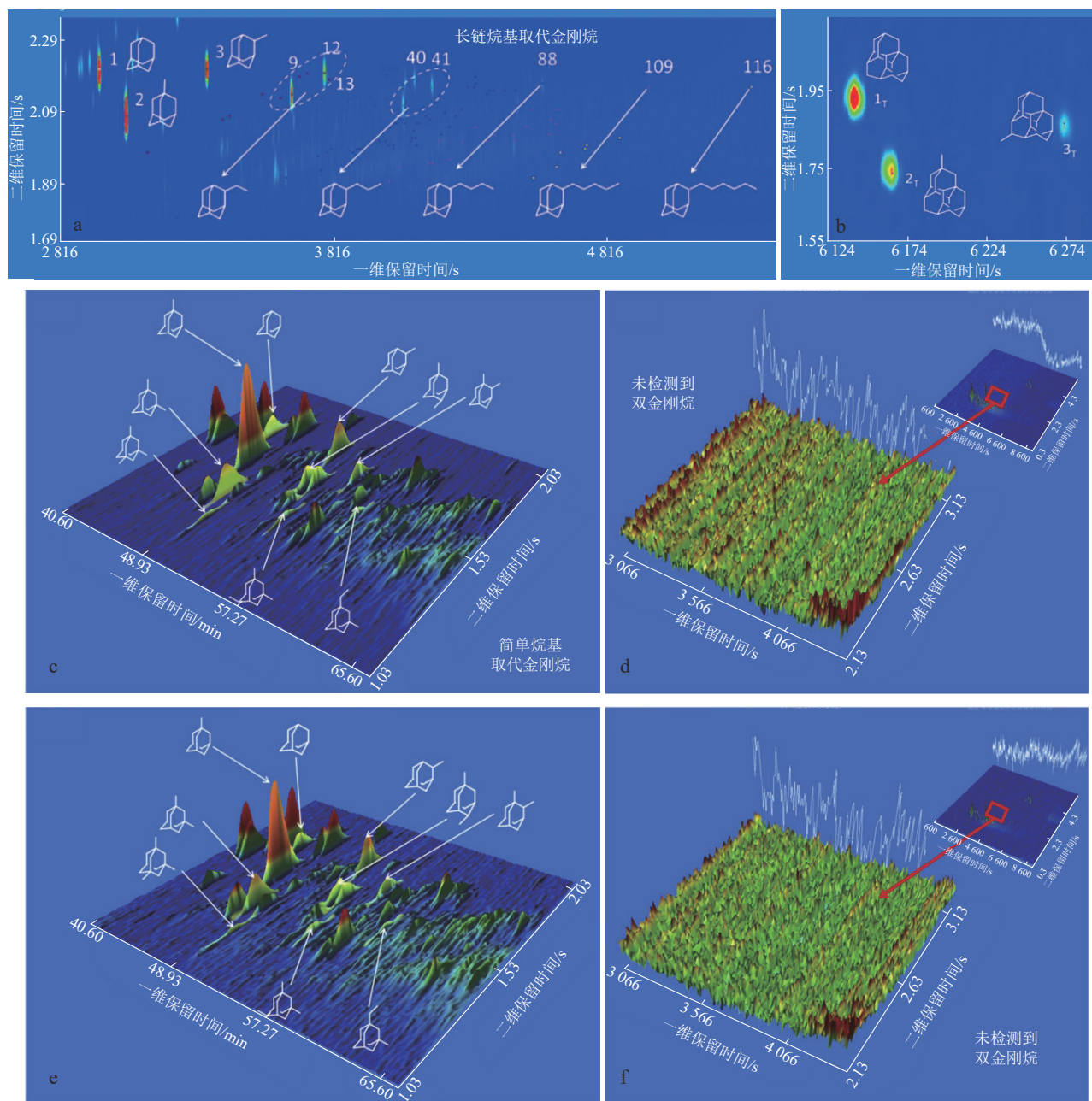


图6 金刚烷类化合物对于原油裂解程度的指示作用(据文献[72-73]修改)

Fig. 6 Diamondoids as an indicator of the crude oil cracking degree (modified after references [72-73])

a. 塔里木盆地巴楚隆起LS2井奥陶系蓬莱坝组油样在选择离子 m/z 为136,135下的长链烷基取代金刚烷谱图;b. 塔里木盆地巴楚隆起LS2井奥陶系蓬莱坝组油样在选择离子 m/z 为239,240下的一至三笼金刚烷全二维谱图;c,d. 分别为塔北隆起FY1井奥陶系鹰山组油样在选择离子 m/z 为135,136,149,163,177和 m/z 为188,187,201,215,229下的全二维谱图;e,f. 分别为塔北隆起FY102井奥陶系鹰山组油样在选择离子 m/z 为135,136,149,163,177和 m/z 为188,187,201,215,229下的全二维谱图

3.4 原油中潜在痕量分子化合物识别与结构鉴定

原油中的痕量分子化合物是指质量分数处于 10^{-6} 级的有机分子化合物,对油气成因、来源、形成环境和次生地球化学改造等信息有重要的指示意义^[96]。通过GC×GC结合TOFMS或FID等分析石油样品时,由于极高的峰容量和分辨率,可能发现一系列潜在的痕量

分子化合物。例如前人在分析凝析油样品时,发现该样品中的长侧链取代化合物中除了常规的长侧链取代环己烷、环戊烷、甲基环己烷和苯系列外,还存在一个成对出现的长侧链取代化合物(图9),根据质谱信息推断该系列化合物是长侧链取代的十氢化萘,取代基数量为 C_1-C_{26} ^[97]。在此基础上,采用GC×GC-TOFMS进一步对这些长侧链取代的十氢化萘进行初步赋值,

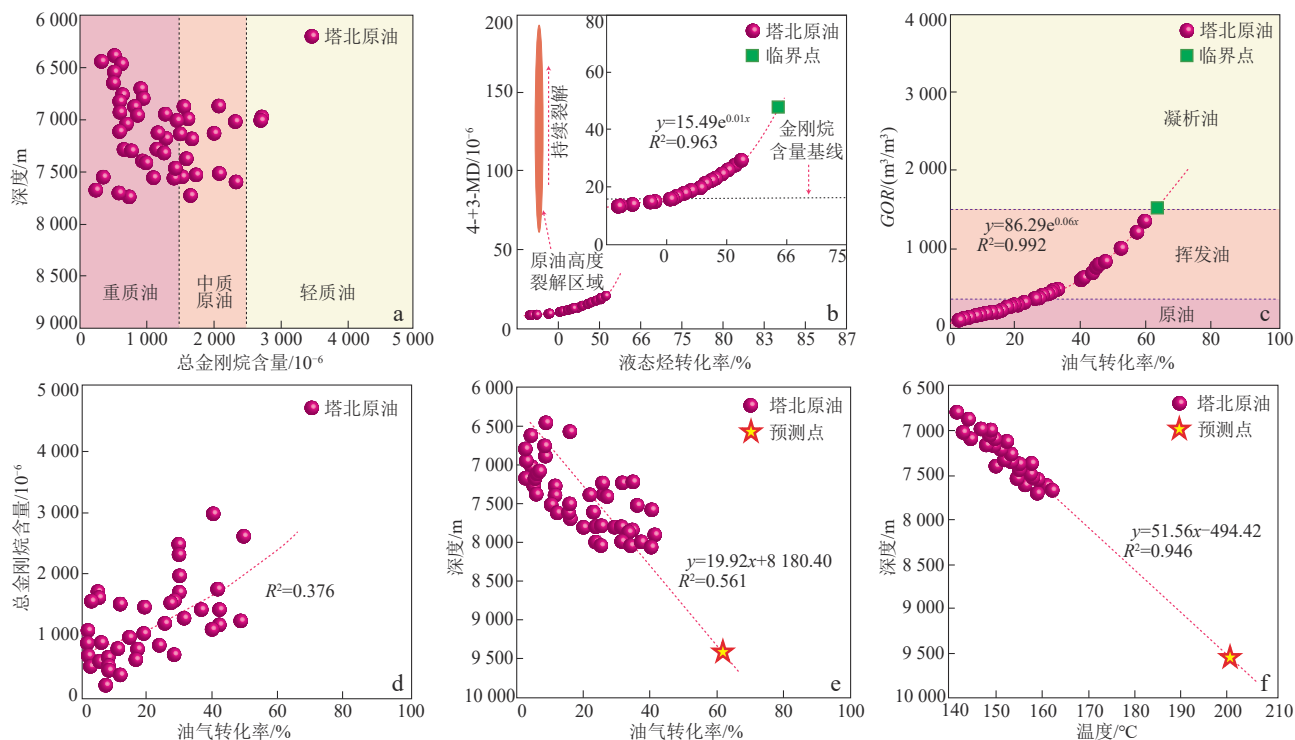


图7 超深层油藏原油裂解阈值判别图版(数据来源于文献[77])

Fig. 7 Discrimination diagrams showing thresholds for crude oil cracking in ultra-deep oil reservoirs (data sourced from reference [77])

a. 原油埋藏深度与总金刚烷含量的关系; b. $4+3-MD$ 与液态烃转化率的关系; c. GOR与油气转化率的关系; d. 总金刚烷含量与油气转化率的关系; e. 原油埋藏深度与油气转化率的关系; f. 原油埋藏深度与温度的关系

(4+3-MD=4+3-甲基双金刚烷; GOR=气油比。)

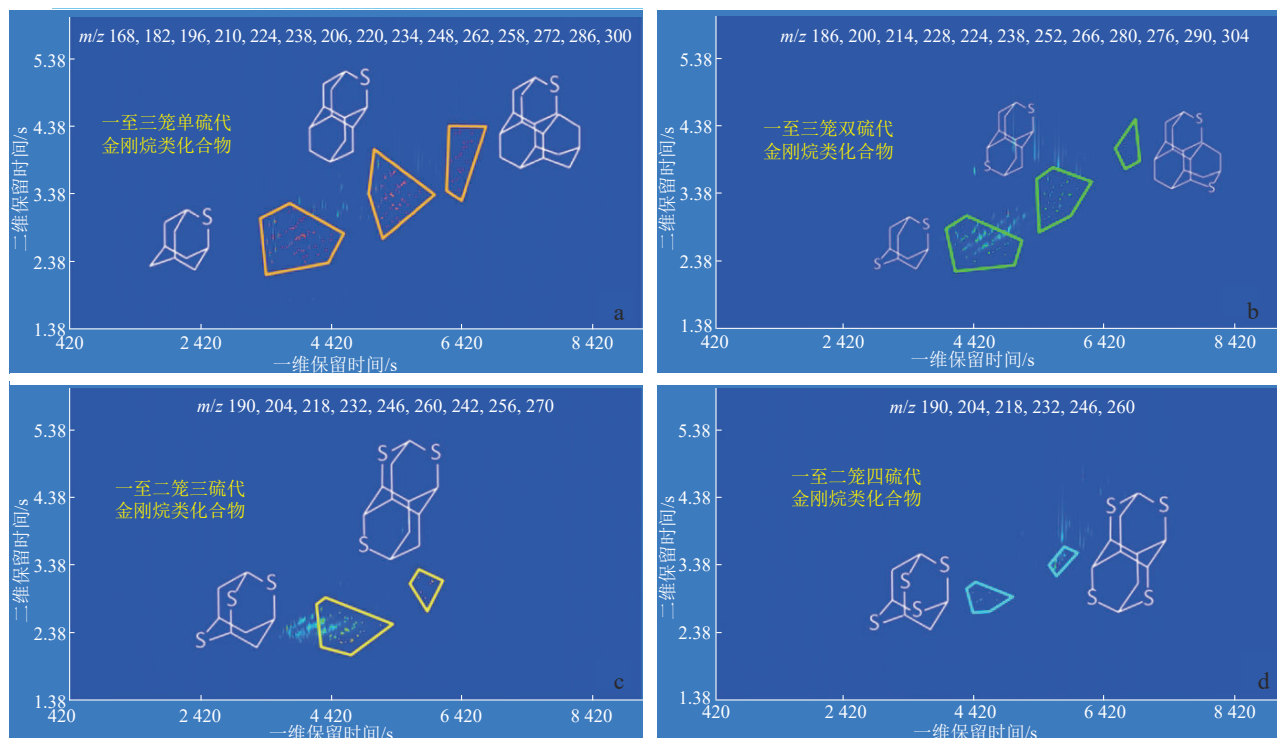


图8 塔中隆起ZS1C井寒武系肖尔布拉克组凝析油中硫代金刚烷类化合物分布(据文献[20]修改)

Fig. 8 Distributions of thiadiamondoids in gas condensate samples from the Cambrian Xiaerbulake Formation in well ZS1C, Tazhong uplift (modified after reference [20])

a. 一至三笼单硫代金刚烷类化合物; b. 一至三笼双硫代金刚烷类化合物; c. 一至二笼三硫代金刚烷类化合物; d. 一至二笼四硫代金刚烷类化合物

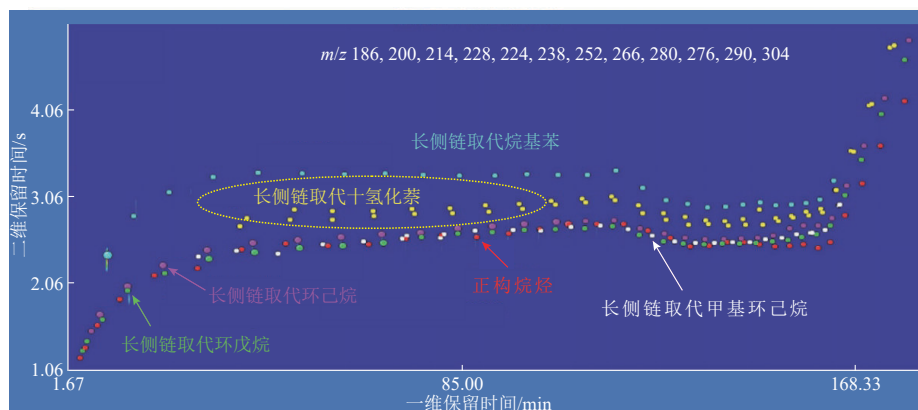


图9 渤海湾盆地冀中坳陷ND1井沙河街组凝析油样品中长侧链取代化合物的分布情况(据文献[97]修改)

Fig. 9 Distributions of compounds with lateral long-chain substituents in gas condensate samples from the Shahejie Formation in well ND1, Jizhong Depression, Bohai Bay Basin (modified after reference [97])

发现了一系列不同烷基取代位的十氢化萘异构体(图10),鉴定这两类化合物分别为1-烷基十氢化萘系列和2-烷基十氢化萘系列化合物,烷基十氢化萘异构体的系统分析有助于进一步了解和识别这些潜在的痕量化合物^[98]。

同时,随着GC×GC技术的迅猛发展,原油中痕量分子化合物的成因与地质-地球化学意义研究也逐渐深入,国内外诸多学者鉴定了出多种新型痕量分子化合物。例如,巴西某超稠油中存在的两种C₂₄萘烷异构体,对于评价超稠油的来源、成熟度、生物降解程度及沉积环境等具有重要意义^[22]。塔里木盆地^[88]和四川盆地^[99]凝析油样品中的一系列具有3~6个硫原子的链状和环状有机多硫化物,可能是硫化氢阴离子或聚硫化物阴离子与古环境中低分子量醛类的亲核加成反应的产物,可以指示烃源岩母质的输入。此外,石油中潜在的痕量含氮、含氧化合物的种类和数量不亚于烃类化合物和含硫化物,Dijkmans等采用GC×GC与4种不同检测器的联用,在某页岩油中检测到相对含量较高的含氮化合物(包括吡啶、吡咯、喹啉和苯胺等)和含氧化合物(包括吡啶醇、萘酚、苯酚、氟酚、菲酚、酮类和酯类),为研究有机质来源、油气生成机理、油源关

系提供了重要依据^[14, 100-101]。相对来说,原油中含氮化合物的分离分析体系已较为成熟,可通过GC×GC-TOFMS和GC×GC-NCD(nitrogen chemiluminescence detector)的结合,利用“正向配置”与“反向配置”两种色谱柱组合方式实现精细分离^[102];但对于含氧化合物的鉴定存在一定困难,因为含氧化合物往往较易与烃类化合物基体相互叠置^[103]。为解决这一难题,前人通常将待测混合物分馏成不同的酸、碱和中性馏分,并结合GC-MS技术量化含氧化合物^[104-106]。原油中含氧化合物的相对含量还可作为示踪油气藏充注的定量参数,例如利用二苯并呋喃类化合物(dibenzofurans, DBFs)的运移分馏效应示踪油气运移方向^[107],但总体上目前GC×GC技术在含氧化合物方面的研究较为薄弱,仍需进一步加强。

4 结论及研究展望

全二维气相色谱技术在石油地球化学领域的应用处于快速发展阶段,也正逐步成为地球科学、能源和环境等研究领域的关键技术,它的应用前景将不再仅仅局限于石油地球化学,还将扩展到矿产勘探、古气候变

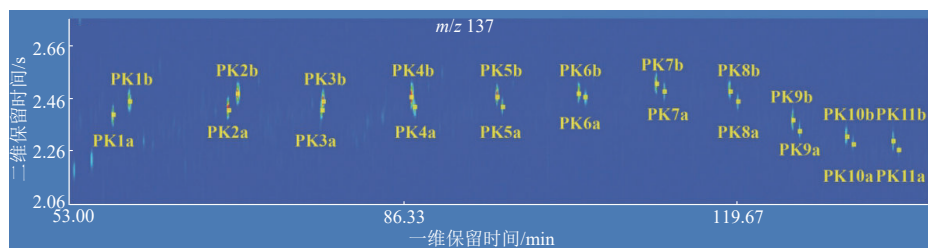


图10 GC×GC-TOFMS的提取离子流图(m/z 137)(据文献[98]修改)

Fig. 10 Diagram showing the extracted ion flux by GC×GC-TOFMS (m/z 137; modified after reference [98])
(PK1a—PK11a为2-烷基十氢化萘系列化合物,PK1b—PK11b为1-烷基十氢化萘系列化合物。)

化、环境中污染物的示踪以及地球历史演变等多个学科领域。该技术的主要优势与未来发展趋势包括:

1) 在相同分析条件下,GC×GC与1DGC对于地化参数的分析具有可比性和可靠性,同时由于GC×GC特有的分离机制和超高灵敏度,原油直接进样分析即可获取其烃类组成的详细分布特征和重要的地球化学参数,因此对于复杂共馏物和痕量分子化合物的检测更有优势,一些在1DGC中无法精确定量的化合物或族组分正逐步成为今后石油地球化学领域研究的新参数。

2) GC×GC已成为稠油中UCM成分解析、原油裂解程度评价及超深液态原油保存极限分析、TSR强度评价和原油中潜在痕量分子化合物识别的定性及定量的重要工具。但目前GC×GC对于原油中新化合物的鉴定有待进一步完善,一方面需深入挖掘更多与原油裂解程度、油源判识和相态判识有关的长链取代/高聚金刚烷类化合物,为超深液态原油保存极限的预测工作提供基础;另一方面需加强GC×GC技术对非烃类痕量分子化合物的解离能力,筛选出有实用价值的新型化合物,从而为研究不同类型原油的沉积环境、油气生成机理和油源对比等方面提供可靠的依据。

3) 迄今为止,GC×GC在石油地球化学应用中的最大挑战是其测试数据的快速和准确分析,因而需要更先进的、全自动的和能处理由GC×GC产生的复杂数据的大规模计算机软件程序(工作站),不能仅仅依靠以提取离子色谱的形式进行信息还原,这样才能充分利用GC×GC分析所提供的色谱全貌。同时,GC×GC软件程序的开发应重点关注化学计量学如模式识别,以便更加快速地识别轮廓图中的化合物组成。

4) GC×GC中的调制器需进一步优化,调制次数的改进可以提高GC×GC的分辨率。由于GC×GC在石油样品中的应用主要集中于定量分析,因此未来需重点关注TOFMS和FID同时采集色谱数据的实践效果以及TOFMS处理的数据如何更好地重现在FID上。

5) 未来应着重关注GC×GC与同位素质谱仪的联用,有效示踪不同类型原油在演化过程中痕量分子化合物的动态演化,有助于开展复杂地质条件下油气运移路径等相关研究。

总而言之,GC×GC技术不仅为解决石油地球化学领域基础理论问题从原子和分子尺度提供了微观机理方面的依据,也为非常规和深层-超深层等特殊复杂油气资源的勘探开发提供了新的理论支撑,具有非常广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] FRANÇA D, PEREIRA V B, COUTINHO D M, et al. Speciation and quantification of high molecular weight paraffins in Brazilian whole crude oils using high-temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. *Fuel*, 2018, 234: 1154-1164.
- [2] 魏彩云, 马行陟, 胡国艺, 等. 石油地质气相色谱及气相色谱-质谱实验室比对结果评价[J]. *石油实验地质*, 2023, 45(3): 528-536.
WEI Caiyun, MA Xingzhi, HU Guoyi, et al. Evaluation of laboratory comparison results of GC and GC-MS in petroleum geology industry[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2023, 45(3): 528-536.
- [3] 余晓, 马安来, 李贤庆, 等. 塔里木盆地顺南1井奥陶系原油中乙基桥键金刚烷化合物的二维气相色谱分析[J]. *石油实验地质*, 2023, 45(2): 327-337.
YU Xiao, MA Anlai, LI Xianqing, et al. GC×GC-TOFMS analysis of ethanodiamondoids in Ordovician oil from well SN1, Tarim Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2023, 45(2): 327-337.
- [4] JIN Fuqiang, LIU Peng, CHEN Lei, et al. Study on the thermal stability of the bio-oil components by Py-GC/MS [J]. *Energy Reports*, 2023, 9(Supplement 4): 280-288.
- [5] MEI Mei, BISSADA K K (Adry), MALLOY T B, et al. Improved method for simultaneous determination of saturated and aromatic biomarkers, organosulfur compounds and diamondoids in crude oils by GC-MS/MS[J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 116: 35-50.
- [6] FRYSSINGER G S, GAINES R B. Separation and identification of petroleum biomarkers by comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. *Journal of Separation Science*, 2001, 24(2): 87-96.
- [7] 周光甲. 石油地质实验分析仪器和应用研究[J]. *石油仪器*, 1998(6): 1-6, 52.
ZHOU Guangjia. Research on experimental analytical instruments and applications of petroleum geology[J]. *Petroleum Instruments*, 1998(6): 1-6, 52.
- [8] MURRAY J A. Qualitative and quantitative approaches in comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1261: 58-68.
- [9] BAHAGHIGHAT H D, FREYE C E, SYNOVEC R E. Recent advances in modulator technology for comprehensive two dimensional gas chromatography [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 113: 379-391.
- [10] BUSHEY M M, JORGENSEN J W. Automated instrumentation for comprehensive two-dimensional high-performance liquid chromatography of proteins [J]. *Analytical Chemistry*, 1990, 62(2): 161-167.
- [11] LIU Zaiyou, PHILLIPS J B. Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1991, 29(6): 227-231.
- [12] POLLO B J, ALEXANDRINO G L, AUGUSTO F, et al. The impact of comprehensive two-dimensional gas chromatography on

- oil & gas analysis; Recent advances and applications in petroleum industry [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 105: 202–217.
- [13] ZHANG Wanfeng, ZHU Shukui, HE Sheng, et al. Screening of oil sources by using comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry and multivariate statistical analysis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1380: 162–170.
- [14] DIJKMANS T, DJOKIC M R, VAN GEEM K M, et al. Comprehensive compositional analysis of sulfur and nitrogen containing compounds in shale oil using GC×GC-FID/SCD/NCD/TOF-MS [J]. *Fuel*, 2015, 140: 398–406.
- [15] TRAN T C, LOGAN G A, GROSJEAN E, et al. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(22): 6468–6484.
- [16] MOURA A K S, RIBEIRO D O, DO CARMO I S, et al. An assay on alkyl aromatic hydrocarbons: unexpected group-type separation of diaromatic hydrocarbons in Cretaceous crude oils from Brazilian Marginal Basin [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(2): 691–699.
- [17] ZHANG Zhiyao, WANG Hua, ZHU Guangyou, et al. Phase fractionation and oil mixing as contributors to complex petroleum phase in deep strata: A case study from LG7 block in the Tarim Basin, China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, 140: 105660.
- [18] ZHANG Zhiyao, ZHANG Yijie, ZHU Guangyou, 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.
- [19] DALLÜGE J, BEENS J, BRINKMAN U A T. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: A powerful and versatile analytical tool [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1000(1/2): 69–108.
- [20] ZHU Guangyou, ZHANG Ying, WANG Meng, 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.
- [21] 蒋启贵, 马媛媛, 钱门辉, 等. 石油地质样品全二维色谱与传统色谱技术地化分析比较 [J]. *石油实验地质*, 2012, 34(3): 303–308.
- JIANG Qigui, MA Yuanyuan, QIAN Menhui, et al. Comparison between comprehensive 2D gas chromatography and conventional gas chromatography in geochemical analysis of petroleum geology [J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2012, 34(3): 303–308.
- [22] ÁVILA B M F, AGUIAR A, GOMES A O, et al. Characterization of extra heavy gas oil biomarkers using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry [J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(9): 863–866.
- [23] LIANG Zhirong, YU Zhenhong, CHEN Longfei. Quantifying the contributions of diesel fuel and lubricating oil to the SVOC emissions from a diesel engine using GC×GC-ToFMS [J]. *Fuel*, 2022, 310(Part B): 122409.
- [24] BAI Ling, SMUTS J, SCHENK J, et al. Comparison of GC-VUV, GC-FID, and comprehensive two-dimensional GC-MS for the characterization of weathered and unweathered diesel fuels [J]. *Fuel*, 2018, 214: 521–527.
- [25] HAMILTON J F, LEWIS A C. Monoaromatic complexity in urban air and gasoline assessed using comprehensive GC and fast GC-TOF/MS [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(5): 589–602.
- [26] 王汇彤, 张水昌, 翁娜, 等. 凝析油全二维气相色谱分析 [J]. *石油勘探与开发*, 2012, 39(1): 123–128.
- WANG Huitong, ZHANG Shuichang, WENG Na, et al. Analysis of condensate oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012, 39(1): 123–128.
- [27] 蒋启贵, 王强, 马媛媛, 等. 全二维色谱飞行时间质谱在石油地质样品分析中的应用 [J]. *石油实验地质*, 2009, 31(6): 627–632.
- JIANG Qigui, WANG Qiang, MA Yuanyuan, et al. Analysis application of comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry in petroleum geology [J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2009, 31(6): 627–632.
- [28] KIDA Y, CARR A G, GREEN W H. Cleavage of side chains on thiophenic compounds by supercritical water treatment of crude oil quantified by two-dimensional gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(10): 6589–6595.
- [29] ZENG Xiaolan, LIN Jun, LIU Jianhua, et al. Speciation distribution of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in crude oil [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 34(11): 1546–1551.
- [30] BEHBEHANI H, AL-QALLAF M A, EL-DUSOUQUI O M E. Comparison study for the distribution of organo-sulfur containing compounds of two Kuwaiti crude oil distillates [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2005, 23(3/4): 219–233.
- [31] GÜZEL B, CANLI O. An environmental friendly and stable analytical method for the determination of indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in solid and waste oil samples by gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD) [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 178: 107325.
- [32] HAGLUND P, KORYTÁR P, DANIELSSON C, et al. GC×GC-ECD: A promising method for the determination of dioxins and dioxin-like PCBs in food and feed [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 390(7): 1815–1827.
- [33] LI Aimin, HUANG Xiaolan, YAN Ling, et al. Pseudo-template molecularly imprinted polymeric fiber solid-phase microextraction coupled to gas chromatography for ultrasensitive determination of 2, 4, 6-trihalophenol disinfection by-products [J]. *Journal of Chromatography A*, 2022, 1678: 463322.
- [34] ZARGARI S, PRASAD M, MBA K C, et al. Organic maturity, elastic properties, and textural characteristics of self resourcing reservoirs [J]. *Geophysics*, 2013, 78(4): D223–D235.
- [35] 许国旺, 叶芬, 孔宏伟, 等. 全二维气相色谱技术及其进展 [J]. *色谱*, 2001, 19(2): 132–136.

- XU Guowang, YE Fen, KONG Hongwei, et al. Technique and advance of comprehensive Two-Dimensional gas chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2001, 19(2): 132–136.
- [36] ADAHCHOUR M, BEENS J, VREULS R J J, et al. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC): IV. Further applications, conclusions and perspectives [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25(8): 821–840.
- [37] TRANCHIDA P Q, ALOISI I, MONDELLO L. Chapter three-Heart-cutting and comprehensive multidimensional gas chromatography: Basic principles [J]. Comprehensive Analytical Chemistry, 2022, 96: 69–92.
- [38] BLOMBERG J, RIEMERSMA T, VAN ZUIJLEN M, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with fast sulphur-chemiluminescence detection: Implications of detector electronics [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1050(1): 77–84.
- [39] HEGAZI A H, ANDERSSON J T. 6-Polycyclic aromatic sulfur heterocycles as source diagnostics of petroleum pollutants in the marine environment [M]//STOUT S A, WANG Zhendi. Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics. 2nd ed. Boston: Academic press, 2016: 313–342.
- [40] ALAM M S, HARRISON R M. Recent advances in the application of 2-dimensional gas chromatography with soft and hard ionisation time-of-flight mass spectrometry in environmental analysis [J]. Chemical Science, 2016, 7(7): 3968–3977.
- [41] 杨经敏, 孙丽敏, 王杉, 等. 硫化学发光检测器型气相色谱仪校准方法探讨 [J]. 石油与天然气化工, 2018, 47(4): 90–93, 100.
- YANG Jingmin, SUN Limin, WANG Sha, et al. Discussion on calibration method of gas chromatograph with sulfur chemiluminescence detector [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2018, 47(4): 90–93, 100.
- [42] MCWILLIAM I G, DEWAR R A. Flame ionization detector for gas chromatography [J]. Nature, 1958, 181(4611): 760.
- [43] WALTERS C C, WANG F C, HIGGINS M B, et al. Universal biomarker analysis using GC×GC with dual FID and ToF-MS (EI/FI) detection [J]. Organic Geochemistry, 2018, 115: 57–66.
- [44] WILLIAMS B J, GOLDSTEIN A H, KREISBERG N M, et al. An in-situ instrument for speciated organic composition of atmospheric aerosols: Thermal desorption aerosol GC/MS-FID (TAG) [J]. Aerosol Science and Technology, 2006, 40(8): 627–638.
- [45] TRANCHIDA P Q, GIOCASTRO B, MONDELLO L. Chapter Four-Multidimensional gas chromatography: Hyphenation with mass spectrometry [J]. Comprehensive Analytical Chemistry, 2022, 96: 93–118.
- [46] ADAHCHOUR M, BEENS J, BRINKMAN U A T. Recent developments in the application of comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1186(1/2): 67–108.
- [47] BOJKOVIC A, VERMEIRE F H, KUZMANOVIĆ M, et al. Analytics driving kinetics: Advanced mass spectrometric characterization of petroleum products [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(1): 6–59.
- [48] WANG Huitong, WENG Na, ZHANG Shuichang, 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.
- [49] SHI Quan, ZHANG Yahe, CHUNG K H, et al. Molecular characterization of fossil and alternative fuels using electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: Recent advances and perspectives [J]. Energy & Fuels, 2021, 35(22): 18019–18055.
- [50] SHAN Chao, YE Jiaren, SCARLETT A, et al. Molecular and isotopic characteristics of mature condensates from the east China sea shelf basin using GC×GC-TOFMS and GC-IRMS [J]. Journal of Earth Science, 2019, 30(2): 376–386.
- [51] WANG Guangli, SIMONEIT B R T, SHI Shengbao, et al. A GC×GC-ToFMS investigation of the unresolved complex mixture and associated biomarkers in biodegraded petroleum [J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2018, 92(5): 1959–1972.
- [52] LIANG Zhirong, CHEN Longfei, ALAM M S, et al. Comprehensive chemical characterization of lubricating oils used in modern vehicular engines utilizing GC×GC-TOFMS [J]. Fuel, 2018, 220: 792–799.
- [53] SHELLIE R, MARRIOTT P, LEUS M, et al. Retention time reproducibility in comprehensive two-dimensional gas chromatography using cryogenic modulation: II. An interlaboratory study [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1019(1/2): 273–278.
- [54] MARRIOTT P, SHELLIE R. Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(9/10): 573–583.
- [55] EISERBECK C, NELSON R K, GRICE K, et al. Comparison of GC-MS, GC-MRM-MS, and GC×GC to characterise higher plant biomarkers in Tertiary oils and rock extracts [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 87: 299–322.
- [56] VENTURA G T, KENIG F, REDDY C M, et al. Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) [J]. Organic Geochemistry, 2008, 39(7): 846–867.
- [57] 王汇彤, 翁娜, 张水昌, 等. 石油样品中金刚烷类化合物的定量分析新方法 [J]. 石油实验地质, 2019, 41(3): 443–450.
- WANG Huitong, WENG Na, ZHANG Shuichang, et al. A novel method for quantitative analysis of diamondoids in petroleum samples [J]. Petroleum Geology and Experiment, 2019, 41(3): 443–450.
- [58] CRUCELLO J, DE AGUIAR PORTO N, CARVALHO R M, et al. Chapter 25-petrochemical applications of gas chromatography [M]//POOLE C F. Gas Chromatography. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2021: 655–673.
- [59] JACOBS M R, EDWARDS M, GÓRECKI T, et al. Evaluation of a miniaturised single-stage thermal modulator for comprehensive

- two-dimensional gas chromatography of petroleum contaminated soils[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1463: 162–168.
- [60] QIAN Kuangnan, WANG F C. Compositional analysis of heavy petroleum distillates by comprehensive two-dimensional gas chromatography, field ionization and high-resolution mass spectrometry [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2019, 30(12): 2785–2794.
- [61] 王伟, 李芸, 熊永强, 等. 金刚烷类化合物的热稳定性研究及其地质意义[J]. *地球化学*, 2023, 52(1): 29–40.
WANG Wei, LI Yun, XIONG Yongqiang, et al. Thermal stability of diamondoids and their geological significance[J]. *Geochimica*, 2023, 52(1): 29–40.
- [62] 关文龙, 蒋有伟, 郭二鹏, 等. “双碳”目标背景下的稠油开发对策[J]. *石油学报*, 2023, 44(5): 826–840.
GUAN Wenlong, JIANG Youwei, GUO Erpeng, et al. Heavy oil development strategy under the “Carbon Peaking and Carbon Neutrality” target [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2023, 44 (5) : 826–840.
- [63] BAGI A, KNAPIK K, BAUSSANT T. Abundance and diversity of n-alkane and PAH-degrading bacteria and their functional genes-Potential for use in detection of marine oil pollution[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 810: 152238.
- [64] XU Chunyan, QARIA M A, XU Qi, et al. The role of microorganisms in petroleum degradation: Current development and prospects[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 865: 161112.
- [65] AMARAL M S S, NOLVACHAI Y, MARRIOTT P J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography advances in technology and applications: Biennial update [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(1): 85–104.
- [66] LI Shuifu, CAO Jian, HU Shouzhi, et al. Analysis of terpanes in biodegraded oils from China using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry [J]. *Fuel*, 2014, 133: 153–162.
- [67] 李二庭, 靳军, 陈俊, 等. 生物降解稠油沥青质热解产物中生物标志化合物与单体烃碳同位素组成研究[J]. *地球化学*, 2019, 48(3): 284–292.
LI Erting, JIN Jun, CHEN Jun, et al. Study on biomarkers and carbon isotopic compositions of monomer hydrocarbons in asphaltene pyrolysis products from biodegraded heavy oil [J]. *Geochimica*, 2019, 48(3): 284–292.
- [68] 王汇彤, 张水昌, 翁娜, 等. 稠油中饱和烃复杂混合物成分解析及其意义[J]. *中国科学: 化学*, 2012, 42(10): 1469–1478.
WANG Huitong, ZHANG Shuichang, WENG Na, et al. Composition analysis of complex saturated hydrocarbon mixtures in heavy oil and its significance[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2012, 42(10): 1469–1478.
- [69] ZHANG Zhiyao, ZHU Guangyou, HAN Jianfa, et al. Tectono-thermal impacts on the formation of a heavy oil in the eastern Tarim Basin (China): Implications for oil and gas potential [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 208 (Part A): 109353.
- [70] 马安来. 金刚烷类化合物在有机地球化学中的应用进展[J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(5): 851–860.
- MA Anlai. New advancement in application of diamondoids on organic geochemistry[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(5): 851–860.
- [71] ZHANG Zhiyao, ZHANG Yijie, ZHU Guangyou, 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.
- [72] ZHU Guangyou, ZHANG Ying, ZHANG Zhiyao, 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.
- [73] ZHU Guangyou, MILKOV A V, CHEN Feiran, et al. Non-cracked oil in ultra-deep high-temperature reservoirs in the Tarim Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 89(Part 2): 252–262.
- [74] ZHU Guangyou, WANG Meng, ZHANG Ying, et al. Higher ethanodiamondoids in petroleum[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32 (4): 4996–5000.
- [75] ZHU Guangyou, LI Jingfei, WANG Meng, et al. Formation and distribution of ethanodiamondoids in deeply buried marine oil from the Tarim Basin, China[J]. *Organic Geochemistry*, 2021, 162: 104327.
- [76] WANG Meng, ZHU Guangyou, 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.
- [77] ZHU Guangyou, LI Jingfei, ZHANG Zhiyao, et al. Stability and cracking threshold depth of crude oil in 8000 m ultra-deep reservoir in the Tarim Basin[J]. *Fuel*, 2020, 282: 118777.
- [78] ZHANG Zhiyao, ZHU Guangyou, HAN Jianfa, et al. Genesis and preservation of the giant ultradeep Hadexun petroleum accumulation in the Tarim Basin, China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 208, Part E: 109249.
- [79] NADEAU P H, BJØRKUM B A, WALDERHAUG O. Petroleum system analysis: Impact of shale diagenesis on reservoir fluid pressure, hydrocarbon migration, and biodegradation risks [C]// DORÉ A G, VINING B A. *Petroleum Geology: North-West Europe and Global Perspectives—Proceedings of the 6th Petroleum Geology Conference*. London: Geological Society of London, 2005: 1267–1274.
- [80] WAPLES D W, WAPLES J S. A review and evaluation of specific heat capacities of rocks, minerals, and subsurface fluids. Part 1: Minerals and nonporous rocks [J]. *Natural Resources Research*, 2004, 13(2): 97–122.
- [81] PAYZANT J D, MCINTYRE D D, MOJELSKY T W, et al. The identification of homologous series of thiolanes and thianes possessing a linear carbon framework from petroleum and their interconversion under simulated geological conditions[J]. *Organic Geochemistry*, 1989, 14(4): 461–473.
- [82] MABERY C F, SMITH A W. On the composition of certain petroleum oils, and of refining residues [J]. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 1889, 25: 218–228.

- [83] SINNINGHE DAMSTE J S, DE LEEUW J W. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4/6): 1077-1101.
- [84] SCHMID J C, CONNAN J, ALBRECHT P. Occurrence and geochemical significance of long-chain dialkylthiacyclopentanes [J]. *Nature*, 1987, 329(6134): 54-56.
- [85] SHENG Guoying, FU Jiamo, BRASSELL S C, et al. Sulphur-containing compounds in sulphur-rich crude oils from hypersaline lake sediments and their geochemical implications [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1987, 6(2): 115-126.
- [86] SCHOUTEN S, VAN DRIEL G B, SINNINGHE DAMSTÉ J S, et al. Natural sulphurization of ketones and aldehydes: A key reaction in the formation of organic sulphur compounds [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(23/24): 5111-5116.
- [87] WU Jianxun, MA Chao, ZHANG Weilai, et al. Molecular characterization of non-polar sulfur compounds in the full boiling range crude oil fractions [J]. *Fuel*, 2023, 338: 127323.
- [88] ZHU Guangyou, WANG Meng, ZHANG Ying, et al. Low-molecular-weight organic polysulfanes in petroleum [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(6): 6770-6773.
- [89] WEI Zhibin, WALTERS C C, MICHAEL MOLDOWAN J, et al. Thiadiamondoids as proxies for the extent of thermochemical sulfate reduction [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 44: 53-70.
- [90] WEI Zhibin, MANKIEWICZ P, WALTERS C, et al. Natural occurrence of higher thiadiamondoids and diamondoidthiols in a deep petroleum reservoir in the Mobile Bay gas field [J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(2): 121-133.
- [91] WALTERS C C, WANG F C, QIAN Kuangnan, et al. Petroleum alteration by thermochemical sulfate reduction-A comprehensive molecular study of aromatic hydrocarbons and polar compounds [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 153: 37-71.
- [92] NEKHAEV A I, MAKSIMOV A L. Diamondoids in oil and gas condensates (review) [J]. *Petroleum Chemistry*, 2019, 59(10): 1108-1117.
- [93] LIANG Qianrong, XIONG Yongqiang, FANG Chenchen, et al. Quantitative analysis of diamondoids in crude oils using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 43: 83-91.
- [94] ZHU Guangyou, WANG Ping, WANG Meng, 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.
- [95] WANG Meng, ZHAO Suoqi, LIU Xuxia, et al. Molecular characterization of thiols in fossil fuels by Michael addition reaction derivatization and electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(19): 9837-9842.
- [96] 韩云浩, 朱光有, 张志遥, 等. 原油中痕量化合物的研究进展 [J/OL]. *吉林大学学报(地球科学版)*. <https://doi.org/10.13278/j.cnki.jjuese.20220314>. DOI: 10.13278/j.cnki.jjuese.20220314. HAN Yunhao, ZHU Guangyou, ZHANG Zhiyao, et al. Progress in the study of trace compounds in crude oil [J/OL]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*. <https://doi.org/10.13278/j.cnki.jjuese.20220314>. DOI: 10.13278/j.cnki.jjuese.20220314.
- [97] ZHU Guangyou, WANG Huitong, WENG Na, et al. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography for the characterization of ultra-deep condensate from the Bohai Bay Basin, China [J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 63: 8-17.
- [98] WANG Huitong, ZHANG Shuichang, WENG Na, et al. Discovery and identification of a series of alkyl decalin isomers in petroleum geological samples [J]. *The Analyst*, 2015, 140(13): 4694-4701.
- [99] ZHU Guangyou, WANG Meng, CHI Linxian, et al. Discovery and molecular characterization of organic caged compounds and polysulfanes in Zhongba81 crude oil, Sichuan Basin, China [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(6): 6811-6821.
- [100] 徐学敏, 陈践发, 师生宝, 等. 原油不同极性含氮化合物的氮同位素组成特征 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2017, 36(1): 150-153.
- XU Xuemin, CHEN Jianfa, SHI Shengbao, et al. Nitrogen isotope distribution characteristics of different polar nitrogen compounds in crude oil [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2017, 36(1): 150-153.
- [101] 冯子辉, 黄春艳, 孙永红, 等. 松辽盆地西部斜坡区原油含氧化合物分布特征 [J]. *石油勘探与开发*, 2005, 32(3): 48-50, 75.
- FENG Zihui, HUANG Chunyan, SUN Yonghong, et al. Distribution of oxygenated compounds in oils from the west slope of Songliao Basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(3): 48-50, 75.
- [102] TORAMAN H E, FRANZ K, RONSSE F, et al. Quantitative analysis of nitrogen containing compounds in microalgae based bio-oils using comprehensive two-dimensional gas-chromatography coupled to nitrogen chemiluminescence detector and time of flight mass spectrometer [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1460: 135-146.
- [103] YANG Lu, LI Meijun, WANG T G, et al. Dibenzothiophenes and benzonaphthothiophenes in oils, and their application in identifying oil filling pathways in Eocene lacustrine elastic reservoirs in the Beibuwan Basin, South China Sea [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 146: 1026-1036.
- [104] GENG Cengceng, LI Shuyuan, MA Yue, et al. Analysis and identification of oxygen compounds in Longkou shale oil and Shenmu coal tar [J]. *Oil Shale*, 2012, 29(4): 322-333.
- [105] ČERNÝ J, PAVLÍKOVÁ H, MACHOVIČ V. Compound-class fractionation of coal-derived liquids by extrography [J]. *Fuel*, 1990, 69(8): 966-971.
- [106] GRANDA M, BERMEJO J, MOINELO S R, et al. Application of extrography for characterization of coal tar and petroleum pitches [J]. *Fuel*, 1990, 69(6): 702-705.
- [107] LI Meijun, LIU Xiaoqiang, 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.