

文章编号: 1001-6112(2011)06-0645-07

基于反相柱系统分析的 原油烃类化合物全二维色—质谱图特征

李水福^{1,2}, 胡守志^{1,2}, 曹剑³, 何生^{1,2}, 马军^{1,2}, 王绪龙⁴, 张冬梅^{1,2}, 陈昱瑶²

(1. 中国地质大学(武汉)构造与油气资源教育部重点实验室, 武汉 430074;

2. 中国地质大学(武汉)资源学院, 武汉 430074; 3. 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210093;

4. 中国石油总公司新疆石油分公司勘探开发研究院, 新疆克拉玛依 834000)

摘要:原油中烃类化合物是最复杂的混合物体系, 而全二维气相色谱—飞行时间质谱是目前分离复杂混合物体系的最有效方法之一。该文采用反相柱系统对原油烃类化合物进行了详细分析, 并对其中重要的化合物系列进行了识别, 为原油中烃类化合物的反相柱系统分析和谱图识别提供了参考。分析结果表明, 反相柱系统对饱和烃, 尤其是低分子量的异构烷烃和环烷烃等化合物在二维上具有很好的分离效果, 因此, 反相柱系统对生物降解油饱和烃馏分的“鼓包”化合物(UCM)的分离与研究可能将起到一定作用。

关键词:反相柱系统; 全二维气相色谱—飞行时间质谱; 谱图识别; 烃类化合物; 原油

中图分类号: TE135

文献标识码: A

Comprehensive two dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry of hydrocarbon in crude oil: application of inverse column set

Li Shuifu^{1,2}, Hu Shouzhil^{1,2}, Cao Jian³, He Sheng^{1,2},
Ma Jun^{1,2}, Wang Xulong⁴, Zhang Dongmei^{1,2}, Chen Yuyao²

(1. *Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources (China University of Geosciences), Ministry of Education, Wuhan, Hubei 430074, China;* 2. *Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China;* 3. *School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China;* 4. *Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Xinjiang Branch Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, China*)

Abstract: Petroleum hydrocarbons, which span a wide range of boiling point and polarity, are very complicated. The comprehensive two dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry is one of the most effective methods to separate complex mixtures. An inverse column set was used to analyze petroleum hydrocarbons, and to distinguish some critical compounds, providing data for the comprehensive two dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry of hydrocarbons in crude oil. It was concluded that, the inverse column set worked perfectly in separating two dimensionally the saturated hydrocarbons, especially isoalkane and cyclane with low molecular weight. It could be used to distinguish the UCMs (unresolved complex mixtures) from saturated hydrocarbons of biodegradation oil.

Key words: inverse column set; comprehensive two dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry; chromatography and mass spectrometry study; hydrocarbon compound; crude oil

原油中烃类化合物绝大多数为非极性或弱极性。自从全二维气相色谱诞生以来, 人们一般采用一维非极性柱和二维极性柱组成的二维柱系统(称之为正相柱系统)对原油中烃类化合物(包括饱和烃和芳香烃组分)进行分析。正相柱系统对高分子

量端且具有一定极性的烃类化合物的分离效果非常好^[1-7]。近年来, 国内学者^[8-11]也相继开展了正相柱系统的原油烃类化合物分析, 建立了相关的分析方法和图谱识别。但是, 正相柱系统对原油中的非极性烃类化合物, 特别是低分子量的非极性化合

收稿日期: 2011-05-05; 修订日期: 2010-09-29。

作者简介: 李水福(1962—), 男, 博士, 副教授, 从事油气地球化学研究。E-mail: lishf@cug.edu.cn。

基金项目: 中国地质大学(武汉)构造与油气资源教育部重点实验室开放研究基金重点资助项目(TPR-2010-14, TPR-2010-11)。

物,如正构烷烃、异构烷烃和单环烷烃等的分离效果相对较差。

反相柱系统是由第一维为极性色谱柱和第二维为非极性色谱柱组成的二维柱系统。由于第二维色谱柱为非极性,它对第一维色谱柱分离出来的非极性化合物具有较强的分离能力,尤其是对低端分子量且极性差异较小的烷烃分离效果显著。Tran (2006)^[12]首次使用反相柱系统对原油和沥青组分进行了全二维气相色谱分析,通过对同一样品的一维气相色谱分析(GC)、全二维气相色谱分析(GC×GC)的正相和反相色谱图的对比研究认为,反相柱系统能比正相柱系统提供更多的信息,但并未能对原油中的组分化合物进行进一步识别。Kohl (2010)^[13]使用反相柱系统仅对石油化工产品(军用烟雾油)进行了全二维气相色谱—飞行时间质谱的研究。Tran (2010)^[14]又采用反相柱对石油中的传统一维气相色谱分析中不可分辨的复杂混合物(Unresolved Complex Mixtures, UCM)进行了分析,取得了很好的分离效果。然而,迄今为止对原油中烃类化合物进行详细的全二维反相柱系统色谱—质谱分析,国内尚未见报道。本文采用反相柱系统对原油中的烃类化合物进行了系统地分析,并对其中重要系列化合物进行了识别,为原油中烃类化合物的反相柱系统分析和谱图识别提供参考。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

全二维气相色谱—飞行时间质谱是目前分离复杂混合物体系最有效方法之一,它是用两根极性不同的色谱柱通过调制器串联而成,第一根色谱柱分离后的组分,经调制器聚焦后迅速重新进样至第二根色谱柱进一步分离^[15]。

仪器:美国 Leco 公司生产的全二维气相色谱—飞行时间质谱仪(GC×GC—TOFMS),其中 GC×GC 系统由 Agilent 7890 气相色谱仪和冷、热双喷口调制器组成,配备 Agilent 自动进样器;飞行时间质谱仪为美国 Leco 公司的 Pegasus 4D,系

统为 Chroma TOF 软件。

试剂:二氯甲烷(重蒸色谱纯,上海华彭实业有限公司);正己烷(重蒸色谱纯,天津市凯通化学试剂有限公司);硅胶(100~200 目,200 °C 下活化 4 h),氧化铝(100~200 目,400 °C 下活化 4 h),由上海试一化学试剂有限公司生产。

1.2 样品与前处理

原油样品取自准噶尔盆地滴西地区滴西 12 井、滴西 10 井和西北缘地区的风城 1 井,其中滴西 10 井原油为凝析油,样品的物性信息见表 1。根据文献^[16]的方法在硅胶柱上用体积比为 2:1 的二氯甲烷和正己烷将原油中的烃类组分(含饱和烃与芳香烃)淋洗出来,然后用氮气吹扫浓缩转移到色谱进样瓶备用。

1.3 分析条件

1.3.1 全二维气相色谱分析

样品分析采用反相柱系统,即极性—非极性柱组合。一维色谱柱:DB-17,30 m×0.25 mm×0.25 μm;升温程序:初始温度 80 °C,保持 2 min 后以 2 °C/min 的幅度逐渐升至 300 °C 并保持 10 min。二维色谱柱:DB-5,1.2 m×0.1 mm×0.1 μm;升温程序:初始温度 85 °C,保持 2 min 后以 2 °C/min 的速度升至 305 °C 并保持 10 min。进样口温度为 300 °C,采用 He 作为载气,流速 1.0 mL/min;不分流进样 0.2 μL。调制器温度比一维柱温高 30 °C;调制周期为 6.0 s,其中热吹时间为 1.5 s;传输线温度 280 °C。

1.3.2 飞行时间质谱分析

飞行时间质谱仪工作参数为:离子源电离能量—70 eV,检测器电压 1 475 V,离子源温度为 240 °C。谱图采集频率为 100 spectra/s,采集质量数范围 55~550 amu,采集延迟时间 300 s。

1.3.3 数据处理

采用 Chroma TOF 软件 4.33 版本进行数据处理,信噪比大于 500 进行峰的查找,峰的识别利用 NIST05 质谱库,要求最小相似度在 700 定性,同时参考石油地质专业谱图集^[17-19]。

表 1 原油样品信息

Table 1 Information of crude oil samples

样品	深度/m	层位	密度/ (g·cm ⁻³)	粘度/ (mPa·s)	凝固点/°C	含蜡/%
滴西 12 井	1 958~1 962	K ₁ h	0.829 4	8.35	17.0	5.38
滴西 10 井	3 024~3 048	C	0.762 4	0.78	-24.0	0.10
风城 1 井	3 960~3 976	P ₁ f	0.910 4	249.55	-3.0	4.10

注:滴西 10 井原油为凝析油。

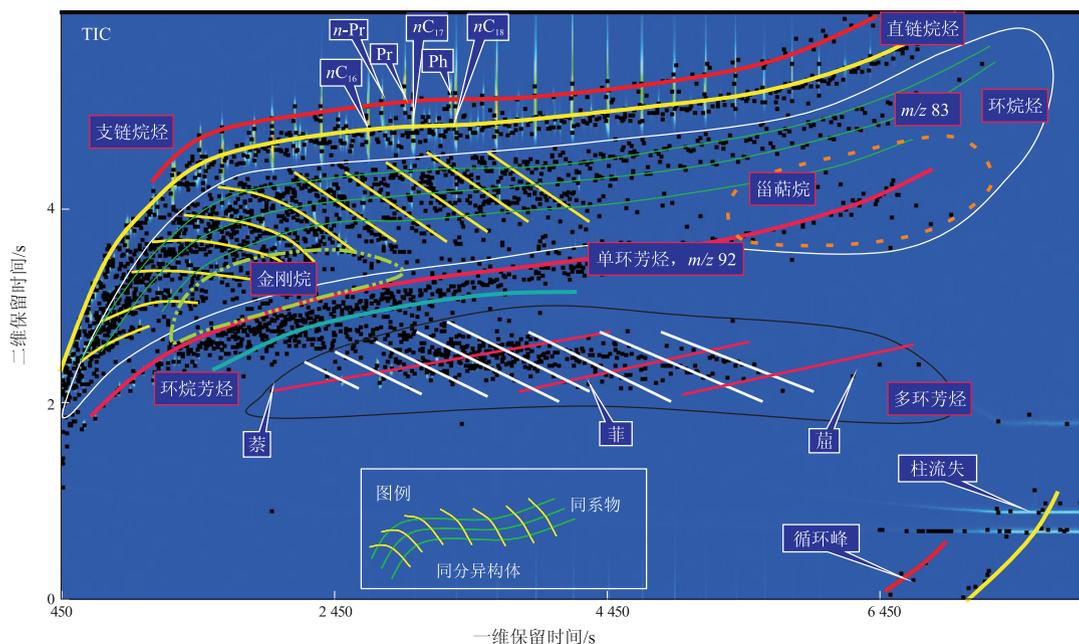


图1 准噶尔盆地滴西12井原油烃类化合物反相柱系统全二维总离子流点阵谱

Fig. 1 GC×GC/TOFMS total ion chromatogram (TIC) of petroleum hydrocarbons from well Dixi12 of Junggar Basin using inverse column set

2 结果与讨论

2.1 原油烃类化合物总体特征

反相柱系统的全二维点阵谱图表明,原油烃类化合物被分成链烷烃、环烷烃、单环芳烃和多环芳烃等几个区域。整个化合物谱图分布区域比正相柱系统^[1]要分散得多,烷烃(尤其是链烷烃)位于低分子量端,其二维保留时间呈对数型快速增加(图1),这使得反相柱系统对这些化合物的分离度大大提高;中分子量化合物的二维保留时间保持相对稳定,呈水平线分布;在高分子量端又稍微向上翘尾。

各种烃类化合物在二维出峰顺序依次为芳烃、环烷烃和链烷烃(图1)。其中,支链烷烃位于直链烷烃之后,出现在全二维点阵图的最顶部;高分子量单环芳烃与多环烷烃(主要是甾烷和萜烷)出现的区域有部分交叠现象,不过仍可以通过不同的特征碎片离子加以区分。在环烷烃和芳烃内部,沿一维方向分布的化合物为同系物,随着保留时间增加,化合物分子量依次增加14个原子量单位;同分异构体的分布随着一维时间增加,由近一维方向分布逐渐过渡到近二维方向分布(图1)。各类化合物的详细信息将在以下各节逐一介绍。

2.2 饱和烃化合物分布特征与识别

饱和烃化合物包括链状烷烃和环状烷烃。由于反相柱系统的第二维色谱柱为非极性柱,所以,

与传统的正相柱系统相比,饱和烃与芳烃在二维的出峰区域正好相反,它位于全二维点阵谱图的上方(图1)。通过放大全二维点阵图和特征碎片离子提取,可以将饱和烃进一步区分出链烷烃、单环烷烃和多环烷烃等系列。

2.2.1 链烷烃

链烷烃出现在全二维点阵谱图的上部,支链烷烃位于最顶部(图1),即在相同的一维保留时间下,它的二维保留时间最长。直链烷烃和支链烷烃在一维上的分布主要取决于一维色谱柱固定液的极性和化合物的沸点。由于反相柱系统的一维柱为极性柱,使得一些支链烷烃和直链烷烃的出峰相对位置不同于传统的非极性柱。如在非极性柱系统中(HP-5MS),姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)分别出现在 nC_{17} 和 nC_{18} 之后,而在反相柱系统中(DB-17),则分别出现在它们之前,且姥鲛烷和降姥鲛烷同出现在 nC_{16} 和 nC_{17} 之间。直链烷烃和支链烷烃在二维的分离度也比正相柱系统大^[9,11](图1)。

2.2.2 单环烷烃

在石油中最常见的单环烷烃是烷基环己烷,它的分布与正构烷烃相似。通过特征碎片离子 m/z 69, m/z 83可以清晰地将长链的烷基环戊烷和烷基环己烷突显出来,并随着烷基的碳数增加,烷基环戊烷和烷基环己烷成对沿一维有规律地分布,环戊烷在前,环己烷在后(图2)。在滴西12井原油中识别出 $C_6^- - C_{26}^-$ 环戊烷和 $C_5^- - C_{25}^-$ 环己烷,

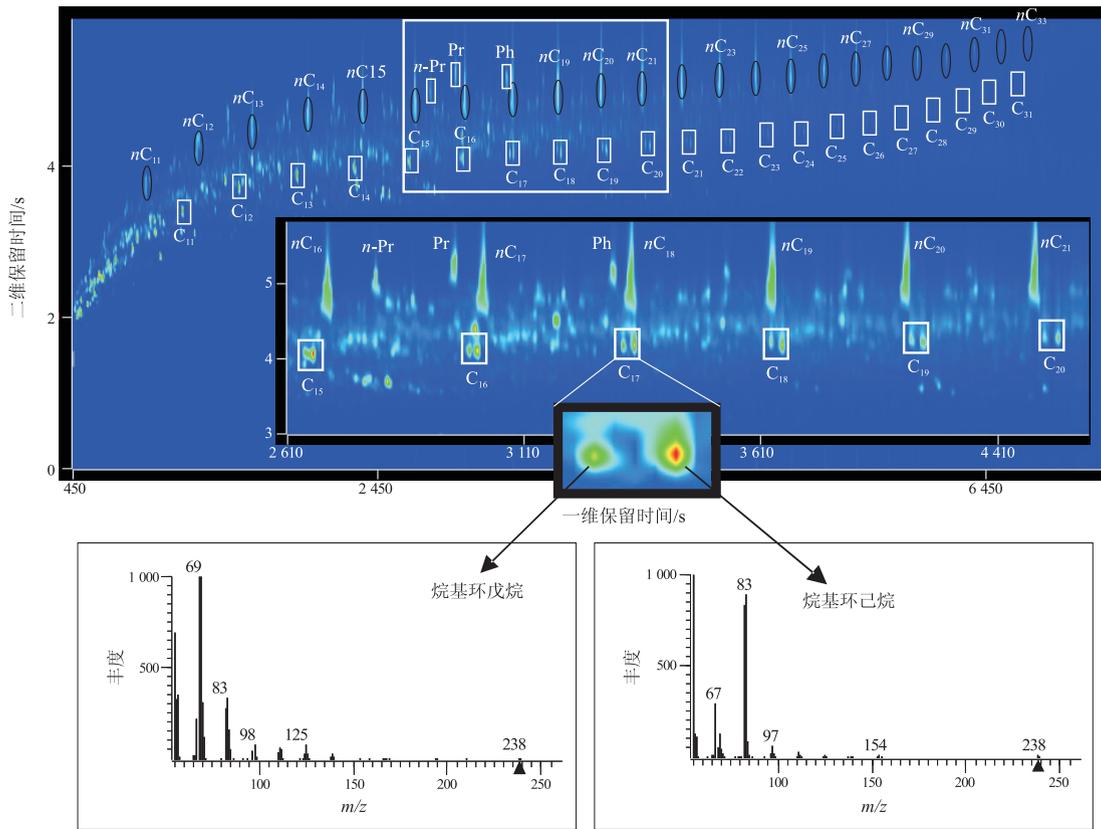


图 2 准噶尔盆地滴西 12 井原油烷基环戊烷和烷基环己烷全二维点阵谱图与识别

Fig. 2 GC×GC/TOFMS partial mass chromatogram of alkyl cyclopentane and alkyl cyclohexane in crude oils from well Dixi12 of Jungar Basin

在一维上,每个化合物出现在比其多一个碳数的正构烷烃附近,二维谱图分布与正构烷烃近似平行。

2.2.3 双环烷烃

十氢化萘系列是典型的双环烷烃,其中包括双环二萜烷。双环烷烃中具有生标意义的主要是锥满烷、杜松烷等倍半萜烷类,一般通过 m/z 123 可以检测出来。在中高成熟度的原油中十氢化萘系列含量丰富,通过分子离子峰 m/z 138,152,166,180,194,208,222 等,可以将滴西 12 井原油的 C_0 - C_6 -十氢化萘系列显示出来,它们呈反向叠

瓦状有规律地分布(图 3 左)。

2.2.4 单金刚烷

金刚烷化合物是原油中一类重要化合物,取代基位置不同,其热稳定性不同,可以作为高成熟原油热演化程度的有效指标之一^[20]。在反相柱系统的全二维点阵谱图中(图 3 右),通过 m/z 136,135,149,163,177,191 等特征碎片离子可以将单金刚烷化合物系列在全二维点阵谱图中呈有规律地突显出来。在滴西 10 井原油中检测到 C_0 - C_5 烷基金刚烷。

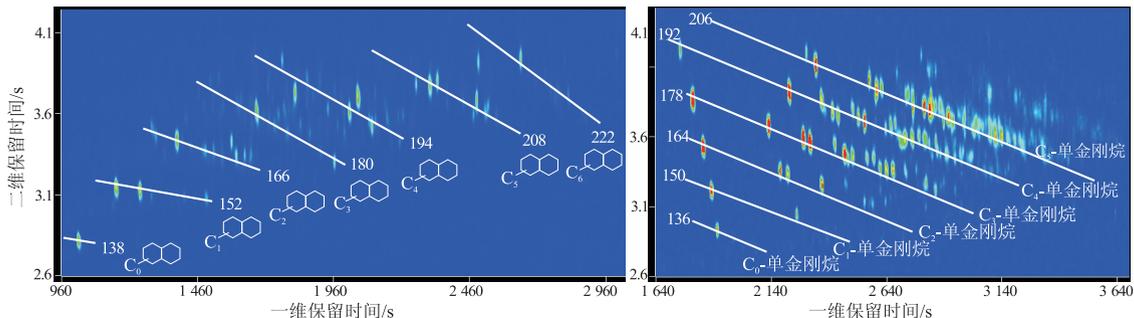


图 3 准噶尔盆地滴西 12 井原油十氢化萘化合物(左)和滴西 10 井原油金刚烷化合物(右)全二维点阵谱图

Fig. 3 GC×GC/TOFMS partial mass chromatogram of decahydronaphthalene compounds in crude oils from well Dixi12 (left) and diamantane compounds in crude oils from well Dixi10 (right), Jungar Basin

2.2.5 萜烷

m/z 191 是长链三环萜烷(C_nH_{2n-4} , $n=19\sim 45$)和五环三萜烷(C_nH_{2n-8} , $n=27\sim 35$)的特征离子。萜烷在石油中普遍存在,在油源对比、油气运移、生物降解及沉积环境等的研究中应用广泛。在滴西 12 井原油中检测到 $C_{19}\sim C_{35}$ 的长链三环萜烷。普通一维色谱—质谱分析, C_{30} 以上的三环萜烷往往被高浓度的五环三萜烷所掩盖,而全二维则在二维上完全可以分开。由于二维色谱柱为非极性柱,五环三萜烷在二维上比三环萜烷出峰早,即在二维点阵图中,长链三环萜烷位于五环三萜烷的上方;同样,四环萜烷在二维上也在三环萜烷的前面出峰。在传统的正相柱系统全二维点阵谱图中,在一维时间上, C_{24} - 四环萜烷一般出现在 C_{26} - 长链三环萜烷附近,伽马蜡烷在正相柱系统中紧邻 C_{31} - 藿烷之后^[11];而在反相柱系统中, C_{24} - 四环萜烷则出现在 C_{27} - 长链三环萜烷附近,伽马蜡烷出现在 C_{32} - 藿烷之中(图 4 上)。由于受一维和二维色谱柱的耐温性限制,一些高分子量的生物标志化合物,如 C_{33} 以上的升藿烷和三芳甾烷等未能完全出峰。

2.2.6 甾烷

甾烷系列化合物由于其分子基本结构的相似性——均为四环烷烃,只是环上侧链位置和长短差异,它们的极性差异非常小;加上相同碳数的规则甾烷和重排甾烷,其沸点也相差甚小,因此,无论是正相柱系统还是反相柱系统,对甾烷化合物的分离效果均不如萜烷那么明显(图 4 下),具体主要取决于第一维色谱柱的分离能力。

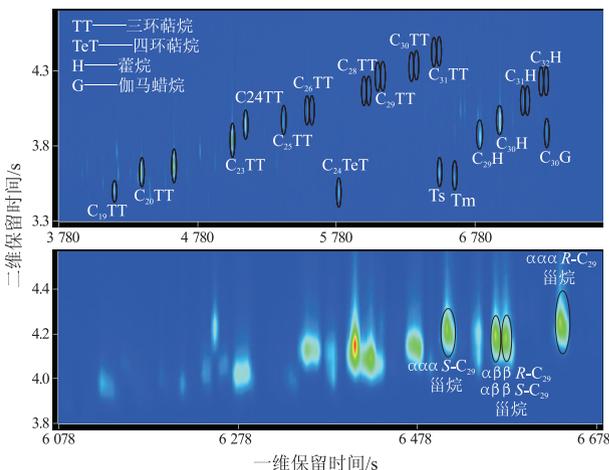


图 4 准噶尔盆地滴西 12 井原油萜烷(上)和风城 1 井原油甾烷(下)全二维点阵谱图

Fig. 4 GCxGC/TOFMS partial mass chromatogram of terpanes in crude oils from well Dixi12 (above) and steranes in crude oils from well Fengcheng1 (below), Junggar Basin

2.3 芳烃化合物分布特征与识别

在原油烃类化合物中,芳烃化合物的极性大于饱和烃,因此,在反相柱系统中,其二维出峰时间早于相同沸点的饱和烃,位于全二维点阵谱图的下部。虽然反相柱系统对芳烃化合物的分离度不如正相柱系统^[8]大,但通过一些特征碎片离子仍然可以识别出烷基单环芳烃、烷基环烷芳烃、二环芳烃、三环芳烃和四环芳烃等系列。

2.3.1 烷基单环芳烃

单环烷基芳烃,即烷基苯,是原油的主要组分之一,一般通过 m/z 92 特征离子碎片峰提取。它们在反相柱系统中紧邻多环烷烃之下,在高分子量端与多环烷烃有部分重叠,但可以通过特征离子提取加以分离。滴西 12 井原油可以检测到 $C_{11}\sim C_{31}$ 的烷基苯,并且每个碳数有 3 个峰,用 m/z 92, 105, 106 特征碎片离子显示,其中 106 峰和 105 峰分别位于 92 峰的前后(图 5 上)。通过对 C_{11} - 苯(分子量 232)化合物的谱库查找,可在 Nist 05 版谱库中直接查到正构 C_{11} - 苯(m/z 92)和异构 C_{11} - 苯(m/z 105)。虽然在该谱库中没有发现 C_{10} - 甲苯(m/z 106),但参考 C_6 - 甲苯的质谱图,推测为间 C_{10} - 甲苯(图 5 下)。

另外,还可以通过 m/z 119, 133, 147 等分别提取二甲基烷基苯、三甲基烷基苯和四甲基烷基苯。

2.3.2 烷基环烷芳烃

原油中烷基环烷芳烃主要是四氢化萘系列(C1=CC=C2C=CC=CC2=C1)和三氢化茚系列(C1=CC=C2C=CC=C21)。烷基环烷芳烃在反相柱系统的全二维点阵谱图中位于烷基苯与二环芳烃之间,通过 m/z 118, 132, 146, 160, 174, 188 等碎片离子可以显示出来(图 6 上),部分化合物的质谱图如图 6 下。

2.3.3 多环芳烃

本文识别出的多环芳烃主要包括二环及以上环数的芳烃化合物。芳烃化合物(尤其是多环芳烃)的极性在原油烃类化合物中相对较大,因而在反相柱系统中的分离效果不如传统的正相柱系统。王汇彤等^[8]利用正相柱系统对原油芳烃化合物的全二维谱图识别作了详细报道,在此不再赘述。

3 结论

1)反相柱系统对原油中烃类化合物的分离度优于传统的正相柱系统,这些化合物在二维点阵图中分布区域广,对全二维谱图的定性和定量分析十分有利。

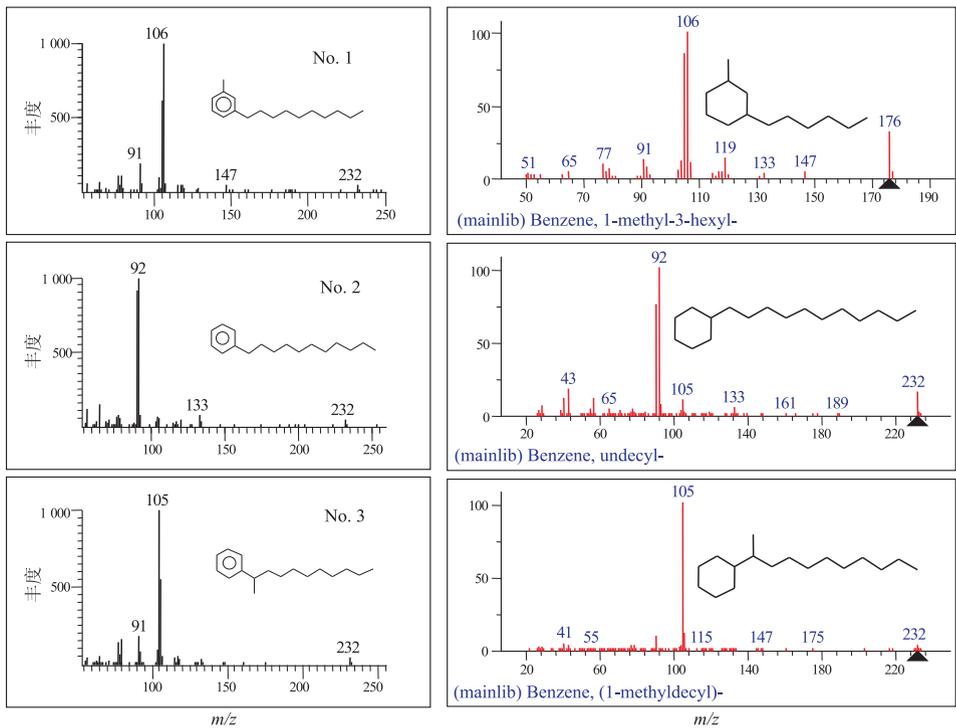
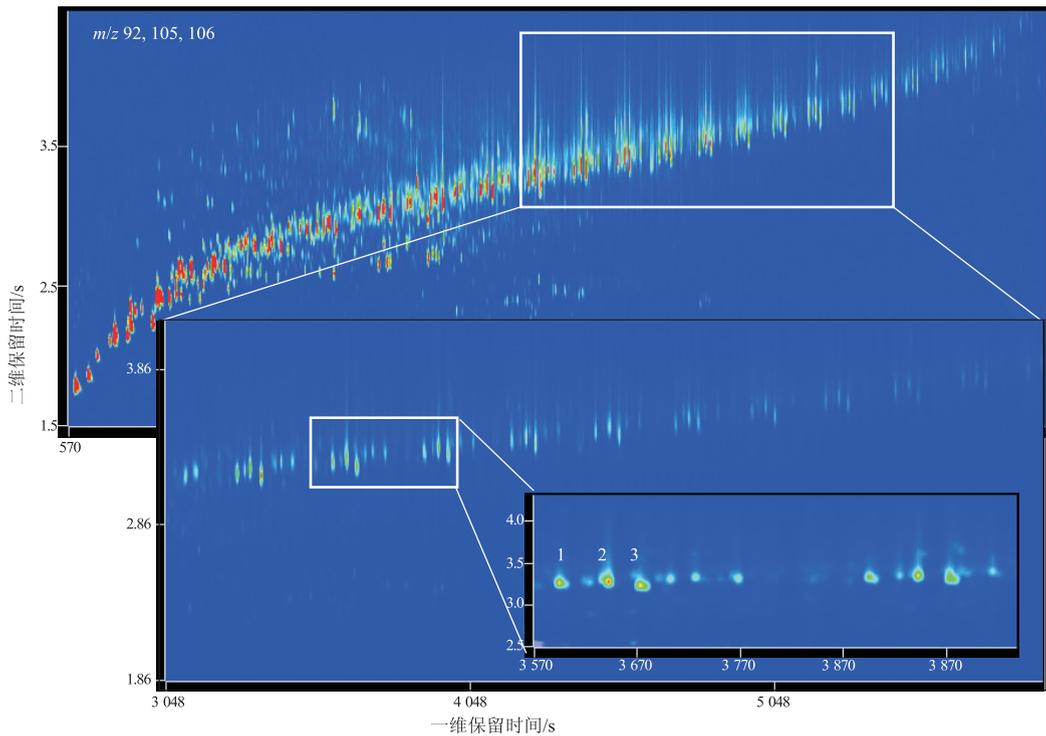


图 5 准噶尔盆地滴西 12 井原油烷基苯全二维点阵谱图和 C₁₁ 烷基苯实际质谱图(下左)及谱库质谱图(下右)

Fig. 5 GC×GC/TOFMS partial mass chromatogram of alkyl benzenes (above) as well as mass spectrometry (below, left) and NIST library spectrometry (below, right) of C₁₁ alkyl benzenes in crude oils from well Dixi12, Junggar Basin

2) 反相柱系统的第二维色谱柱为非极性, 因此, 对低极性至非极性的饱和烃, 尤其是低分子量的异构烷烃和环烷烃等化合物, 其分离效果特别好, 因此, 推测反相柱系统对生物降解油饱和烃馏分中“鼓包”化合物(UCM)的分离和研究将起到推

动作用。但是, 对于芳烃化合物, 尤其是多环芳烃, 其分离效果不如传统的正相柱系统。

3) 本次研究由于受一维和二维色谱柱的耐温性限制, 一些高分子量的生物标志化合物, 如 C₃₃ 以上的升藿烷和三芳甾烷等未能完全出峰, 在今后

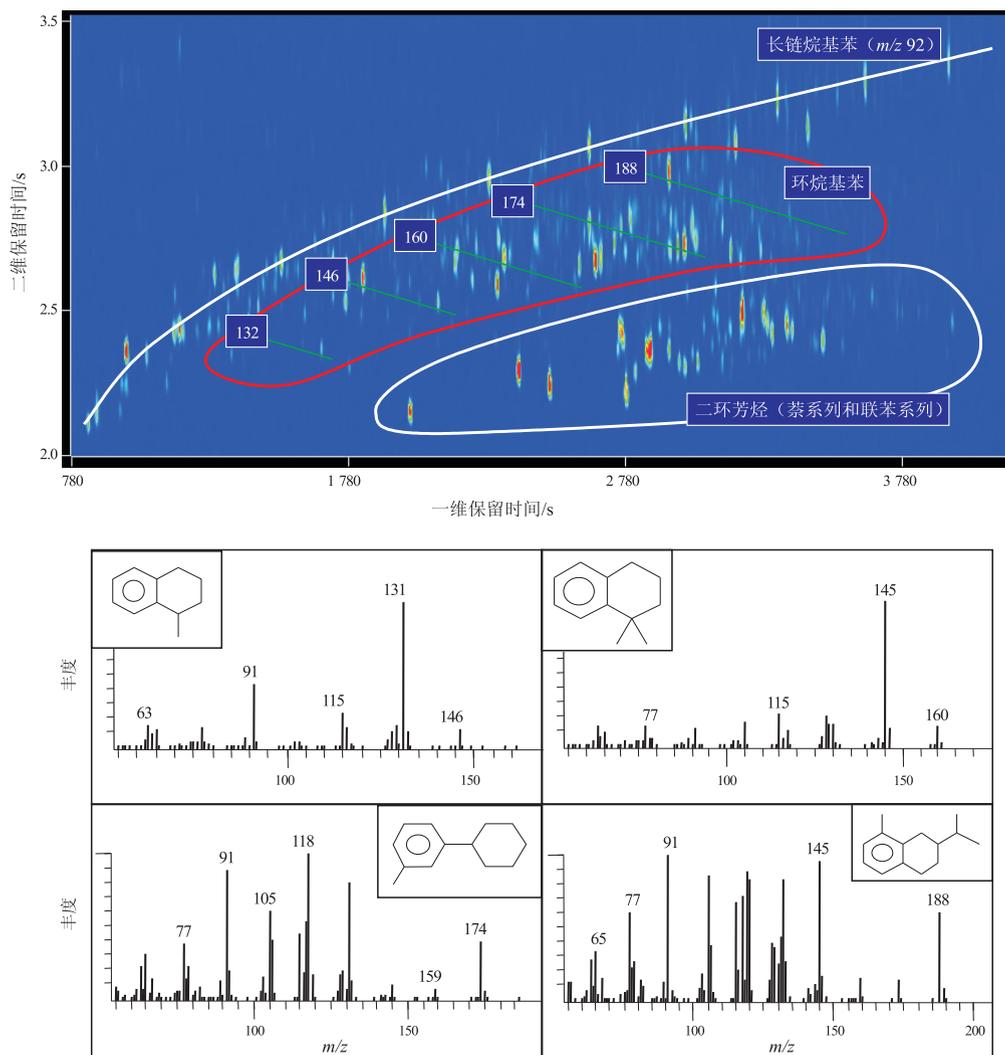


图 6 准噶尔盆地滴西 12 井原油烷基环烷芳烃全二维点阵谱图(上)及部分化合物的质谱图(下)

Fig. 6 GC×GC/TOFMS partial mass chromatogram of alkyl cycloalkane aromatics (above) and mass spectrometry of some compounds (below) in crude oils from well Dixi12, Junggar Basin

的研究中将进一步完善。

参考文献:

- [1] Aguiar A, Silva Júnior A I, Azevedo D A, et al. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry to biomarker characterization in Brazilian oils[J]. Fuel, 2010, 89: 2760–2768.
- [2] Ventura G T, Raghuraman B, Nelson R K, et al. Compound class oil fingerprinting techniques using comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) [J]. Organic Geochemistry, 2010, 41: 1026–1035.
- [3] Frysinger G S, Gaines R B. Separation and identification of petroleum biomarkers by comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. Journal of Separation Sciences, 2001, 24: 87–96.
- [4] Von Mühlen C, Oliveira E C, Morrison P D, et al. Qualitative and quantitative study of nitrogen-containing compounds in heavy gas oil using comprehensive two-dimensional gas chro-

matography with nitrogen phosphorus detection [J]. Journal of Separation Sciences, 2007, 30: 3223–3232.

- [5] Li M, Zhang S, Jiang C, et al. Two-dimensional gas chromatograms as fingerprints of sour gas-associated oils[J]. Organic Geochemistry, 2008, 39: 1144–1149.
- [6] 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: 846–867.
- [7] Avila 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: 863–866.
- [8] 王汇彤, 翁娜, 张水昌, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱对原油芳烃分析的图谱识别 [J]. 科学通报, 2010, 55 (21): 2124–2130.
- [9] 王汇彤, 翁娜, 张水昌, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱对饱和烃分析的图谱识别及特征 [J]. 质谱学报, 2010, 31(1): 18–27.

(下转第 656 页)

根据宿主矿物类型、均一温度分布特征,结合不同脉体(晶洞)的时间(即切割)关系等,将包裹体形成期次分为 5 期,即 $Th_1, Th_2, Th_3, Th_4, Th_5$, 平均均一温度分别在 $74.7 \sim 86.4, 94.6 \sim 106.5, 111.1 \sim 131.8, 141.3 \sim 152.9$ 和 $158 \sim 162.6$ $^{\circ}C$ 之间。

3) 结合箴深 1 井区的埋藏史、热史研究,黄龙组中发育的 5 期包裹体主要捕获于晚三叠世初期、早侏罗世初期、中侏罗世初期、晚侏罗世以及早白垩世末,且均伴有裂缝发育。结合研究区构造背景研究,初步认为包裹体捕获与印支期以来的构造运动改造相关联,受构造运动影响较大,其中对应于印支运动晚幕及早燕山运动主幕的裂缝沟通了气源岩和黄龙组储层,形成了气态烃的充注。由于充注量不足以补充多期构造运动等影响造成的油气散失,勘探目的层黄龙组未能聚集成藏。

参考文献:

[1] 刘平,夏斌,唐在秋,等. 北部湾盆地涠西南凹陷储集层流体包裹体[J]. 石油勘探与开发,2008,35(2):164-200.
 [2] 张宗峰,查明,高长海. 大港油田埕北断阶区油气成藏期次[J]. 油气地质与采收率,2009,16(4):44-46.

[3] 李继宏,李荣西,韩天佑,等. 鄂尔多斯盆地西缘马家滩地区地层水与油气成藏关系研究[J]. 石油实验地质,2009,31(3):253-257.
 [4] 李纯泉,陈红汉,张希明,等. 塔河油田奥陶系储层流体包裹体研究[J]. 石油学报,2005,26(1):42-46.
 [5] 尹伟,郑和荣. 准噶尔盆地中部油气成藏期次及勘探方向[J]. 石油实验地质,2009,31(3):216-226.
 [6] 谭绍泉. 义和庄凸起东部新近系油藏油气成藏期次[J]. 油气地质与采收率,2010,17(2):42-44.
 [7] 陈勇,林承焰,张善文,等. 东营凹陷民丰洼陷深层天然气储层流体包裹体油气地质研究[J]. 沉积学报,2010,28(3):620-625.
 [8] 肖晖,任战利,崔军平. 塔里木盆地孔雀 1 井志留系含气储层成藏期次研究[J]. 石油实验地质,2008,30(4):357-362.
 [9] 陈瑞银,赵文智,王红军. 塔中地区奥陶系油气充注期次的流体包裹体证据[J]. 石油勘探与开发,2007,37(5):537-542.
 [10] 郭战峰,杨振武,刘新民,等. 江汉平原古生界构造结构特征及油气勘探方向[J]. 海相油气地质,2006,11(2):9-16.
 [11] 付宜兴,张萍,李志祥,等. 中扬子区构造特征及勘探方向建议[J]. 大地构造与成矿学,2007,31(3):308-314.
 [12] 秦建中,李志明,腾格尔. 中国南方高演化海相层系的古温标[J]. 石油与天然气地质,2009,30(5):608-618.
 [13] 张忠民,周瑾,邬兴威. 东海盆地西湖凹陷中央背斜带油气运移期次及成藏[J]. 石油实验地质,2006,28(1):30-37.

(编辑 韩 或)

(上接第 651 页)

[10] 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.
 [11] 李水福,胡守志,何生,等. 原油中常见化合物的全二维气相色谱—飞行时间质谱分析[J]. 地质科技情报,2010,29(5):46-50.
 [12] Tran T C, Logan G A, Grosjean E, et al. Comparison of column phase configurations for comprehensive two dimensional gas chromatographic analysis of crude oil and bitumen[J]. Organic Geochemistry,2006,37:1190-1194.
 [13] Kohla A, Cochran J, Crokek D M. Characterization of military fog oil by comprehensive two-dimensional gas Chromatography [J]. Journal of Chromatography A,2010,1217:550-557.
 [14] 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 unre-

solved complex mixtures in petroleum. [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2010,74:6468-6484.
 [15] 鹿洪亮,赵明月,刘惠民,等. 全二维气相色谱/质谱的原理及应用综述[J]. 烟草科技/烟草化学,2005(3):22-25.
 [16] 王汇彤,魏彩云,宋孚庆,等. 细硅胶层析柱对饱和烃和芳烃的分离[J]. 石油实验地质,2009,31(3):312-314.
 [17] 菲利普 R P. 化石燃料生物标志物:应用与谱图[M]. 北京:科学出版社,1987.
 [18] 中华人民共和国能源部. 中华人民共和国石油天然气行业标准[S]. 生物标志物谱图 SY5397-91. 北京:石油工业出版社,1992.
 [19] 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.
 [20] Chen J H, Fu J M, Sheng G Y, et al. Diamondoid hydrocarbon ratios: Novel maturity indices for highly mature crude oils[J]. Organic Geochemistry,1996,25(3):179-190.

(编辑 徐文明)