

# 生物降解稠油极性化合物负离子电喷雾 傅立叶变换离子回旋共振质谱分析

李二庭<sup>1,2</sup>, 史 权<sup>3</sup>, 马 聪<sup>1,2</sup>, 雷海艳<sup>1,2</sup>,  
吴建勋<sup>3</sup>, 迪丽达尔·肉孜<sup>1,2</sup>, 高秀伟<sup>1,2</sup>, 王 明<sup>1,2</sup>

1. 新疆砾岩油藏实验室, 新疆 克拉玛依 834000;

2. 中国石油 新疆油田分公司 实验检测研究院, 新疆 克拉玛依 834000;

3. 中国石油大学(北京), 北京 102249

**摘要:**为研究生物降解对原油中极性化合物组成影响,采用傅立叶变换离子回旋共振质谱分析技术,研究了准噶尔盆地三台—北三台地区生物降解稠油中极性大分子化合物的组成。结果显示,生物降解稠油中含杂原子化合物类型较为复杂,主要有 $N_1$ 、 $N_1O_1$ 、 $N_1O_2$ 、 $O_1$ 、 $O_1S_1$ 、 $O_2$ 、 $O_2S_1$ 、 $O_3$ 、 $O_3S_1$ 和 $O_4$ ;不同生物降解程度稠油中极性化合物组成具有明显差异,随着生物降解作用加剧,稠油中 $O_2$ 类化合物相对丰度明显升高, $N_1$ 、 $O_1S_1$ 、 $O_2S_1$ 、 $O_3$ 、 $O_3S_1$ 和 $O_4$ 类化合物呈现逐渐降低的变化规律。通过对极性化合物中相对丰度较高的 $N_1$ 和 $O_2$ 类化合物的分析发现,随着生物降解程度增大, $N_1$ 和 $O_2$ 类极性化合物缩合度整体增高,指示高缩合度的极性化合物抗生物降解能力更强,更易富集,长烷基支链取代化合物更易被生物降解。在严重生物降解稠油中, $O_2$ 类极性化合物相对丰度最高,其中酸性组分以一环至四环环烷酸(分子缩合度 $DBE$ 为2~5)为主。傅立叶变换离子回旋共振质谱分析技术具有超高质量分辨分析能力,可以从分子层次研究原油中极性大分子化合物的化学组成,为石油地球化学研究提供了新的技术手段。

**关键词:**极性化合物;傅立叶变换离子回旋共振质谱;生物降解;稠油;准噶尔盆地

中图分类号:TE135

文献标识码:A

## Analysis of polar compounds in biodegraded heavy oil by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry

LI Erting<sup>1,2</sup>, SHI Quan<sup>3</sup>, MA Cong<sup>1,2</sup>, LEI Haiyan<sup>1,2</sup>,

WU Jianxun<sup>3</sup>, ROUZI Dilidaer<sup>1,2</sup>, GAO Xiuwei<sup>1,2</sup>, WANG Ming<sup>1,2</sup>

1. Xinjiang Laboratory of Petroleum Reserve in Conglomerate,

Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, China;

2. Research Institute of Experiment and Testing, Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, China;

3. China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

**Abstract:** To study the effect of biodegradation on the polar compounds in crude oil, the molecular composition of polar compounds in heavy biodegraded oils from Santai-Beisantai area in the Junggar Basin were analyzed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICRMS). Results show that the heteroatomic compounds in heavy biodegraded oils are mainly  $N_1$ ,  $N_1O_1$ ,  $N_1O_2$ ,  $O_1$ ,  $O_1S_1$ ,  $O_2$ ,  $O_2S_1$ ,  $O_3$ ,  $O_3S_1$  and  $O_4$ . With the increasing of degree of biodegradation, the relative abundances of  $O_2$  class species in heavy oil increase significantly, while  $N_1$ ,  $O_1S_1$ ,  $O_2S_1$ ,  $O_3$ ,  $O_3S_1$  and  $O_4$  class species show a gradual decreasing trend. The analysis of  $N_1$  and  $O_2$  class species with relative higher abundance in polar compounds show that as the degree of biodegradation increase, the degree of condensation of  $N_1$  and  $O_2$  class species increase as well, indicating that the polar compounds with higher degree of condensation have stronger ability of resistance for biodegradation and consequently they can easier to be enriched, long alkyl branch-chain substituted compounds, on the other hand, are easier to be consumed. For those seriously biodegraded oils, the relative abundance of  $O_2$  class species is the highest, and the acidic components are mainly monocyclic to tetracyclic naphthenic acids ( $DBE$  of 2-5).

收稿日期:2021-03-15;修订日期:2022-03-30。

作者简介:李二庭(1988—),男,博士,高级工程师,从事油气地球化学研究工作。E-mail:lierting@petrochina.com.cn。

基金项目:国家油气重大专项(2016ZX05041-005-003)资助。

FT-ICRMS has ultra-high mass resolution, which can study the chemical composition of polar macromolecular compounds in crude oil from the molecular level, and provides a new technical means for the study of petroleum geochemistry.

**Key words:** polar compound; Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry; biodegradation; heavy oil; Junggar Basin

生物降解作用虽然会造成原油中烃类组分含量降低,含氮、硫、氧等杂原子组分含量相对增加<sup>[1-3]</sup>,导致原油密度变大,黏度变稠,品质变差,增加开发难度,但生物降解稠油在世界范围内储量十分巨大,因此,生物降解稠油也是一种十分重要的石油资源<sup>[4-5]</sup>。准噶尔盆地生物降解稠油分布十分普遍,主要分布在西北缘的红山嘴油田、克拉玛依油田和风城油田以及东部的三台—北三台地区<sup>[6-9]</sup>。前人对生物降解稠油烃类分子组成进行了较多研究,特别是对烃类 UCM 鼓包成分的解析<sup>[10-13]</sup>,但受分析手段的限制,对大分子极性化合物组成研究相对较少。前人<sup>[14-16]</sup>研究认为,含氮、硫、氧等杂原子极性组分主要分布在原油胶质和沥青质中,是影响稠油物理性质的主要因素,对其组成解析对于研究生物降解过程、原油稠化机理、稠油油藏开发及稠油炼制具有重要指导意义。

近年来,在原油极性化合物分子组成研究中最大的突破是基于电喷雾—傅立叶变换离子回旋共振质谱(ESI FT-ICR MS)的发展<sup>[17]</sup>。ESI 电离源在正离子模式下可以选择性地电离原油中碱性氮化合物,而在负离子模式下选择性地电离石油中中性氮化合物和石油酸化合物<sup>[18]</sup>。已有国内外学者<sup>[19-22]</sup>将 FT-ICR MS 技术应用于油气地球化学研究领域,研究了页岩油、稠油及高酸、高硫原油的极性化合物组成。

本文采用负离子电喷雾—傅立叶变换离子回旋共振质谱分析技术,研究了准噶尔盆地不同生物降解程度稠油中极性化合物的组成及分布特征。

## 1 实验与样品

### 1.1 样品信息

选取准噶尔盆地东部三台—北三台地区 4 个不

同生物降解程度稠油样品,随着生物降解作用增加,原油密度变大,分布在 0.887 1~0.966 8 g/cm<sup>3</sup>;黏度变大,50 °C 下分布在 79.32~10 175.00 mPa·s;烃类组分含量降低,非烃+沥青质含量升高,分布在 13.64%~28.30%(表 1)。

### 1.2 傅立叶变换离子回旋共振质谱分析

仪器采用美国 Bruker 公司 Apex-Ultra 傅立叶变换离子回旋共振质谱仪(FT-ICR MS),配备电喷雾电离源(ESI)。原油样品采用甲苯溶解制成 10 mg/mL 的溶液,取出 20 μL 溶液用甲苯/甲醇(1:1)溶液稀释至 1 mL,配成 0.2 mg/mL 的溶液待 ESI FT-ICR MS 分析,测试所用全部溶剂为分析纯并经过二次蒸馏;分析具体方法见参考文献[23]。质谱数据解析采用校正后的 IUPAC 质量数转换成 Kendrick 质量数,具体原理及数据解析方法见参考文献[23]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同生物降解程度稠油中极性化合物特征

从准噶尔盆地东部三台—北三台地区不同生物降解程度稠油饱和烃色谱图(图 1)中可以看出,T1 稠油正构烷烃系列分布完整,但藿烷化合物处有基线抬升的现象,说明 T1 稠油可能有极轻微的生物降解;T2 稠油正构烷烃系列分布虽然完整,但含量明显低于藿烷,有明显的基线抬升特征,为中度降解原油;T3 稠油正构烷烃系列基本降解消失,短链的二环萜烷分布完整,达到 5 级重度降解;T4 稠油中正构烷烃系列和短链的二环萜烷基本消耗殆尽,“基线鼓包”较 T3 更大,说明 T4 稠油遭受生物降解程度更严重。

从稠油负离子 ESI FT-ICR MS 图(图 2)中可以看出,不同生物降解程度稠油中极性化合物分布

表 1 准噶尔盆地三台—北三台地区稠油地球化学特征  
Table 1 Geochemical characteristics of heavy oil  
in Santai-Beisantai area, Junggar Basin

样品号	密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	黏度(50 °C)/ (mPa·s)	饱和烃/ %	芳烃/ %	非烃/ %	沥青质/ %	降解 级别
T1	0.887 1	79.32	73.94	12.42	13.34	0.30	1
T2	0.920 3	420.40	62.84	18.74	13.21	5.21	3
T3	0.943 3	2 100.00	57.31	20.39	17.39	4.91	5
T4	0.966 8	10 175.00	56.29	15.41	23.27	5.03	7

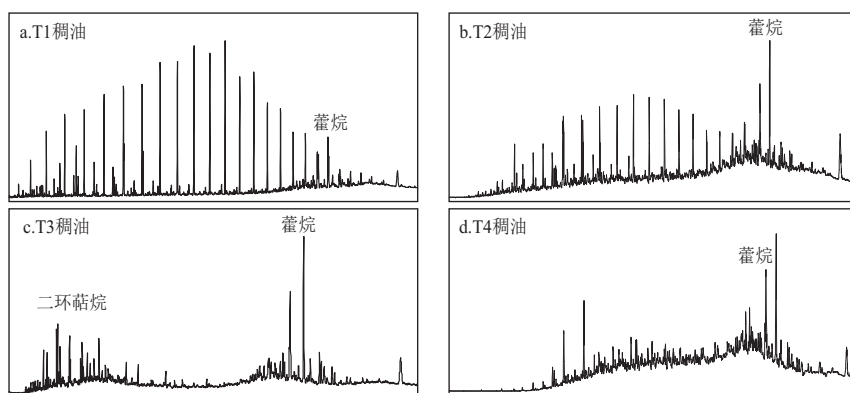


图 1 准噶尔盆地三台—北三台地区稠油色谱图

Fig.1 Chromatogram of heavy oil in Santai-Beisantai area, Junggar Basin

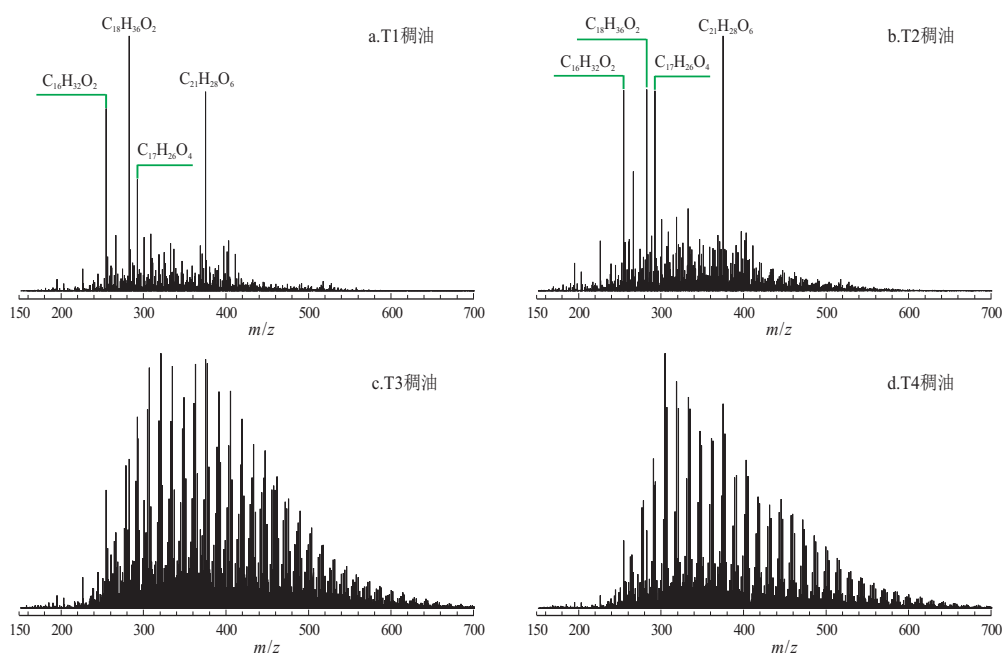


图 2 准噶尔盆地三台—北三台地区稠油负离子 ESI FT-ICR MS 质谱图

Fig.2 Negative ion ESI FT-ICR MS mass spectrum of heavy oil in Santai-Beisantai area, Junggar Basin

特征具有明显差异,1~3级轻度生物降解稠油中极性化合物相对分子量范围分布在  $m/z$  150~600 之间,除少数高丰度的质谱峰外,化合物呈连续分布,质量重心在  $m/z$  323 附近,5级以上严重生物降解稠油中极性化合物整体分布十分规律,相对分子量范围分布在  $m/z$  150~700 之间,质量重心在  $m/z$  333 附近。图 2 中异常高峰分别为  $O_2$ 、 $O_4$  和  $O_6$  类化合物,其中碳数  $C_{16}$  和  $C_{18}$  的  $O_2$  类化合物为负离子模式常见的干扰, $O_4$  和  $O_6$  类化合物为杂质引入的干扰。

通过对鉴定出的稠油极性化合物进行分类统计,不同类型化合物的相对丰度见图 3。从图 3 中可以看出,准噶尔盆地三台—北三台地区生物降解稠油中极性化合物主要为  $N_1$ 、 $N_1O_1$ 、 $N_1O_2$ 、 $O_1$ 、 $O_1S_1$ 、 $O_2$ 、 $O_2S_1$ 、 $O_3$ 、 $O_3S_1$ 、 $O_4$  等 10 类化合物( $N_1$  类

代表分子中有 1 个氮原子的化合物, $N_1O_1$  类代表分子中有 1 个氮原子和 1 个氧原子的化合物, $O_1S_1$  类代表分子中有 1 个氧原子和 1 个硫原子的化合物,其余类推), $N_1$  类极性化合物主要为咪唑型非碱类含氮化合物, $N_1O_1$  类极性化合物可能是  $N_1$  类化合物的氧化降解产物<sup>[24]</sup>, $O_1$  类极性化合物主要为苯酚类化合物, $O_2$  类极性化合物主要为脂肪酸和环烷酸类化合物。

对比不同生物降解程度稠油组成可以看出,生物降解作用对不同类型极性化合物相对丰度(同一类型化合物质谱峰强度与总化合物质谱峰强度比值)影响不同,随着生物降解程度增加,稠油中  $O_2$  类化合物相对丰度明显升高,相对丰度分布在 17.9%~70.5%; $N_1$  类化合物明显降低,相对丰度分

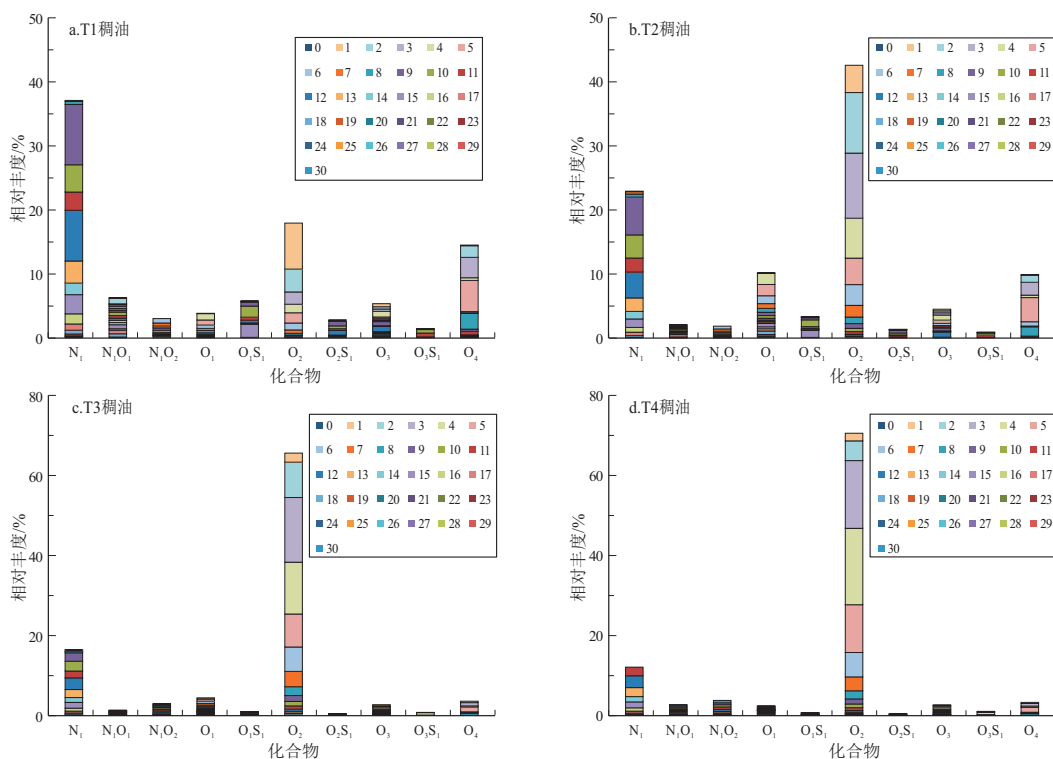


图 3 准噶尔盆地三台—北三台地区稠油极性化合物类型分布  
不同颜色表示不同的分子缩合度(DBE)。

Fig.3 Distribution of polar compound types of heavy oil in Santai-Beisantai area, Junggar Basin

布在 12.1%~37.1%; $O_1S_1$ 、 $O_2S_1$ 、 $O_3$ 、 $O_3S_1$ 和  $O_4$ 类化合物变化规律与  $N_1$ 类化合物一致。

### 2.2 稠油中 $N_1$ 类化合物分布特征

图 4 为准噶尔盆地东部三台—北三台地区不同生物降解程度稠油中  $N_1$ 类极性化合物 DBE 及

碳数分布,图中圆点大小代表化合物的相对丰度,圆点越大对应的化合物相对丰度越高。不同生物降解程度稠油中  $N_1$ 类化合物 DBE 主要分布在 9~16,碳数主要分布  $C_{18}$ — $C_{38}$ 。在 1~3 级轻度生物降解稠油中,以  $DBE = 9$ 的  $N_1$ 类化合物相对丰度最

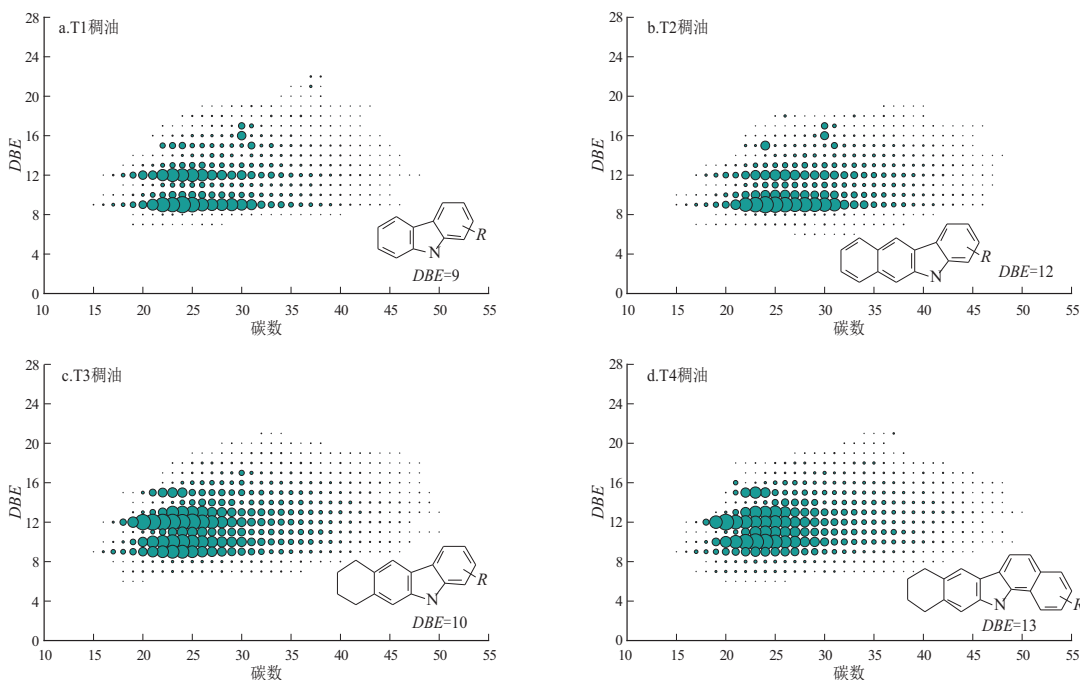


图 4 准噶尔盆地三台—北三台地区稠油中  $N_1$ 类化合物的 DBE—碳数分布

Fig.4 DBE versus carbon number of  $N_1$  class species in heavy oil of Santai-Beisantai area, Junggar Basin

高,在 25%左右(图 5a),对应的化合物为咪唑及其同系物,结构见图 4a;其次是  $DBE = 12$  的  $N_1$  类化合物,相对丰度在 17%左右(图 5a),对应的化合物为苯并咪唑及其同系物,结构见图 4b;再次是  $DBE$  为 10、11、13 的  $N_1$  类化合物,相对丰度在 9%以上,对应的化合物可能为咪唑、苯并咪唑及其同系物再连接 1 个或 2 个环烷的结构单元, $DBE = 10$  对应的化合物可能结构见图 4c, $DBE = 13$  对应的化合物可能结构见图 4d。在 5 级以上严重生物降解稠油中,以  $DBE$  为 10、12 的  $N_1$  类化合物相对丰度最高,在 15%~18%之间(图 5a);其次是  $DBE$  为 9、11、13 的  $N_1$  类化合物,在 10%~13%之间(图 5a)。

随着生物降解程度的增大,稠油中  $N_1$  类极性化合物缩合度整体变大(图 5a),在  $DBE > 12$  以上

的组分, T1—T4 稠油相对丰度分别为 27.1%、31.7%、39.6%、41.2%,严重降解稠油中高缩合度化合物相对丰度明显增大,说明高缩合  $N_1$  类极性化合物抗生物降解能力更强,更易富集。在 T1 稠油中,相对丰度 80% 的苯并咪唑类化合物( $DBE = 12$ )碳数分布在  $C_{20}$ — $C_{35}$  之间,主碳数为  $C_{26}$ ; T4 稠油中,相对丰度 80% 的苯并咪唑类化合物( $DBE = 12$ )碳数分布在  $C_{18}$ — $C_{32}$  之间,主碳数为  $C_{20}$ (图 5b),说明对于具有相同结构的  $N_1$  类同系物,长烷基支链取代化合物更易被生物降解。

### 2.3 稠油中 $O_2$ 类化合物分布特征

图 6 为准噶尔盆地东部三台—北三台地区不同生物降解程度稠油中  $O_2$  类极性化合物  $DBE$  及碳数分布,不同生物降解程度稠油中  $O_2$  类化合物

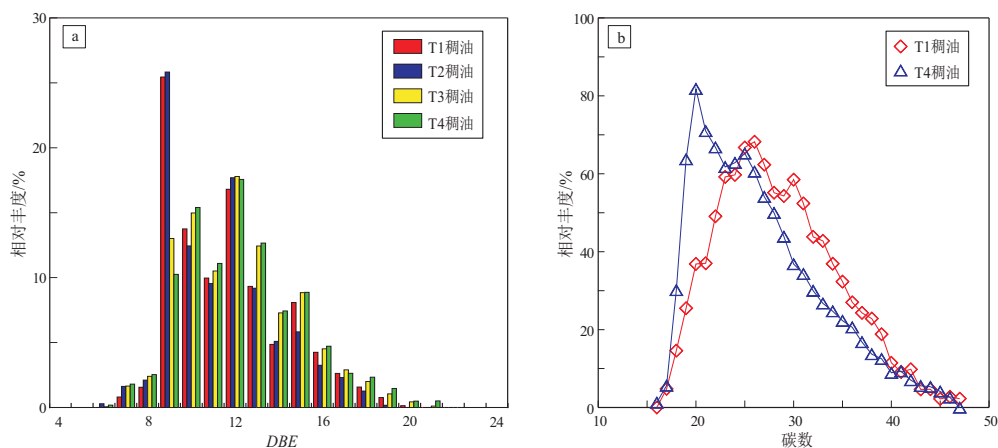


图 5 准噶尔盆地三台—北三台地区稠油中不同  $DBE$  的  $N_1$  类化合物相对丰度

Fig.5 Relative abundance of  $N_1$  compounds with different  $DBE$  in heavy oil of Santai-Beisantai area, Junggar Basin

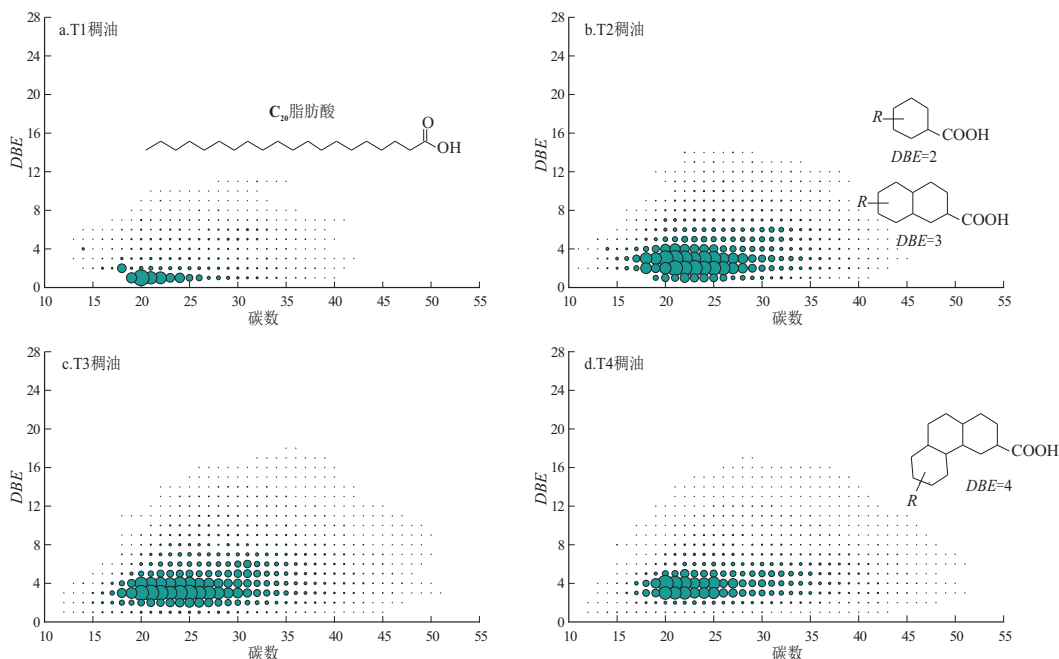


图 6 准噶尔盆地三台—北三台地区稠油中  $O_2$  类化合物的  $DBE$ —碳数分布

Fig.6  $DBE$  versus carbon number of  $O_2$  class species in heavy oil of Santai-Beisantai area, Junggar Basin



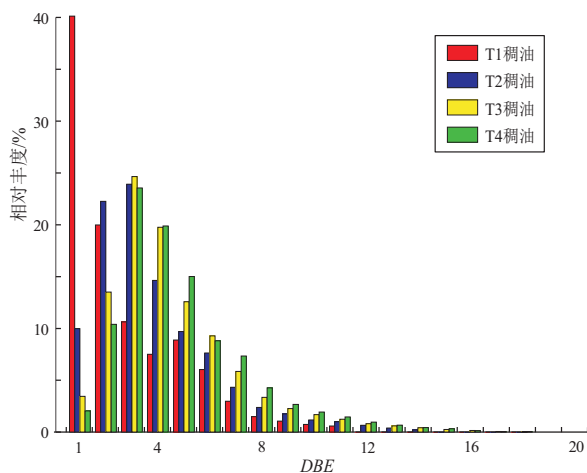


图 7 准噶尔盆地三台—北三台地区稠油中不同 DBE 的 O<sub>2</sub> 类化合物相对丰度

Fig.7 Relative abundance of O<sub>2</sub> compounds with different DBE in heavy oil of Santai-Beisantai area, Junggar Basin

DBE 主要分布在 1~7, 碳数主要分布 C<sub>18</sub>—C<sub>35</sub>。在 1 级轻度生物降解稠油中, 以 DBE = 1 的 O<sub>2</sub> 类化合物相对丰度最高, 在 40% 左右 (图 7), 对应的化合物为饱和脂肪酸, 结构见图 6a, C<sub>20</sub> 脂肪酸的丰度最高。在 3 级轻度生物降解稠油中, 以 DBE 为 2、3 的 O<sub>2</sub> 类化合物相对丰度最高, 在 20% 以上 (图 7), 对应的化合物分别为一环和二环环烷酸, 结构见图 6b。在 5 级以上严重生物降解稠油中, 以 DBE 为 3、4 的 O<sub>2</sub> 类化合物相对丰度最高, 在 20% 以上 (图 7), DBE = 4 的 O<sub>2</sub> 类化合物为三环环烷酸, 结构见图 6d。

从生物降解稠油中不同缩合度 O<sub>2</sub> 类极性化合物组成分布来看, 随着生物降解程度增大, 稠油中 O<sub>2</sub> 类极性化合物缩合度整体变大 (图 7)。随着生物降解作用加剧, DBE = 1 的脂肪酸和 DBE = 2 的一环环烷酸相对丰度迅速降低, DBE 为 4、5、6 的三环、四环和五环环烷酸相对丰度增加。在 T4 严重生物降解稠油样品中, 一环至四环环烷酸 (DBE 为 2~5) 相对丰度达到 70% 左右, 是研究区严重降解稠油中酸性化合物的主要成分。在 DBE > 3 的 O<sub>2</sub> 类极性化合物组分中, T1 至 T4 稠油相对丰度分别为 29.3%、43.8%、58.4%、64.0%, 严重降解稠油中高缩合度化合物相对丰度明显增大。这主要是因为环烷酸降解率与其碳原子数和环的数量呈反比<sup>[25]</sup>, 随着环数增加, 环烷酸越不容易被降解, 从而造成高缩合 O<sub>2</sub> 类极性化合物更易富集。

### 3 结论

(1) 准噶尔盆地三台—北三台地区生物降解

稠油中极性化合物具有 10 种类型, 以 N<sub>1</sub> 和 O<sub>2</sub> 类化合物相对丰度最高, 其中 N<sub>1</sub> 类化合物主要为咪唑型非碱类含氮化合物, O<sub>2</sub> 类化合物主要为脂肪酸和环烷酸类化合物。随着生物降解程度增加, 稠油中 O<sub>2</sub> 类化合物相对丰度明显升高, 最高可达 70.5%, N<sub>1</sub>、O<sub>1</sub>S<sub>1</sub>、O<sub>2</sub>S<sub>1</sub>、O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>S<sub>1</sub> 和 O<sub>4</sub> 类化合物相对丰度逐渐降低。

(2) 准噶尔盆地三台—北三台地区, 轻度生物降解稠油中 N<sub>1</sub> 类化合物以 DBE = 9 的咪唑及其同系物和 DBE = 12 的苯并咪唑及其同系物为主; 严重生物降解稠油中以 DBE 为 10、12 的 N<sub>1</sub> 类化合物相对丰度最高, 说明高缩合 N<sub>1</sub> 类极性化合物抗生物降解能力更强, 更易富集。

(3) 准噶尔盆地三台—北三台地区, 轻度生物降解稠油中 O<sub>2</sub> 类化合物以 DBE = 1 的饱和脂肪酸和 DBE 为 2、3 的一环和二环环烷酸相对丰度最高; 在严重生物降解稠油中以 DBE 为 3、4 的二环和三环环烷酸相对丰度最高, 且一环至四环环烷酸相对丰度达到 70%, 是该区严重降解稠油中酸性化合物的主要成分。

### 参考文献:

- [1] HEAD I M, JONES D M, LARTER S R. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil [J]. Nature, 2003, 426(6964): 344-352.
- [2] 杨禄, 李美俊, 张春明. 生物降解作用对大宛齐油田库车组原油轻烃参数的影响 [J]. 高校地质学报, 2016, 22(3): 549-554. YANG Lu, LI Meijun, ZHANG Chunming. Influence of biodegradation on light hydrocarbon parameters in crude oil of Kuqa Formation from Dawanqi oilfield [J]. Geological Journal of China Universities, 2016, 22(3): 549-554.
- [3] 潘银华, 廖玉宏, 彭先芝. 辽河原油好氧生物降解模拟过程中化学组成及其碳同位素值的变化 [J]. 地球化学, 2015, 44(6): 581-589. PAN Yinhua, LIAO Yuhong, PENG Xianzhi. Variations in chemical and stable carbon isotopic compositions of Liaohe crude oil during aerobic biodegradation simulation [J]. Geochimica, 2015, 44(6): 581-589.
- [4] LARTER S, WILHELMS A, HEAD I, et al. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface—part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(4): 601-613.
- [5] 段传丽, 陈践发. 生物降解原油的地球化学特征及其意义 [J]. 天然气地球科学, 2007, 18(2): 278-283. DUAN Chuanli, CHEN Jianfa. Geochemical characteristics of biodegraded crude oil and their significances [J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(2): 278-283.
- [6] 李二庭, 陈俊, 于双, 等. 生物降解稠油中沥青质热模拟实验 [J]. 新疆石油地质, 2017, 38(5): 580-585.

- LI Erting, CHEN Jun, YU Shuang, et al. Thermal simulation experiment on asphaltene in biodegraded heavy oil [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2017, 38(5): 580-585.
- [7] 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.
- [8] 路俊刚, 王力, 陈世加, 等. 准噶尔盆地三台油气田原油菌解气特征及成因 [J]. *石油勘探与开发*, 2015, 42(4): 425-433.
- LU Jungang, WANG Li, CHEN Shijia, et al. Features and origin of oil degraded gas of Santai field in Junggar Basin, NW China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(4): 425-433.
- [9] 赵睿, 邹正银, 孙新革, 等. 准噶尔盆地稠油油藏产能预测新方法 [J]. *新疆石油地质*, 2008, 29(2): 244-246.
- ZHAO Rui, ZOU Zhengyin, SUN Xin'ge, et al. New method for productivity prediction of heavy oil reservoir in Junggar Basin [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2008, 29(2): 244-246.
- [10] 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.
- [11] 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. Insight of unresolved complex mixtures of saturated hydrocarbons in heavy oil via GC×GC/TOFMS analysis [J]. *Science China Chemistry*, 2013, 56(2): 262-270.
- [12] WENG Na, WAN Shan, WANG Huitong, et al. Insight into unresolved complex mixtures of aromatic hydrocarbons in heavy oil via two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry analysis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1398: 94-107.
- [13] 李二庭, 王汇彤, 王剑, 等. 准噶尔盆地乌夏地区生物降解原油中饱和烃组成解析 [J]. *天然气地球科学*, 2020, 31(4): 462-470.
- LI Erting, WANG Huitong, WANG Jian, et al. Study on composition of saturated hydrocarbon complex mixtures in biodegraded crude oil from Wuxia area, Junggar Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2020, 31(4): 462-470.
- [14] 牛君, 黄海平, 蒋文龙, 等. 乐安油田多期充注及生物降解作用对稠油黏度的影响分析 [J]. *地球化学*, 2016, 45(5): 441-450.
- NIU Jun, HUANG Haiping, JIANG Wenlong, et al. Factors such as multi-stage charge mixing and biodegradation affecting the viscosity of heavy oil in the Le'an oilfield [J]. *Geochimica*, 2016, 45(5): 441-450.
- [15] 梁建军, 陈龙, 潘竞军, 等. 新疆油田红浅火驱试验区原油物性变化规律研究 [J]. *科学技术与工程*, 2015, 15(31): 179-183.
- LIANG Jianjun, CHEN Long, PAN Jingjun, et al. Research crude oil variable rule by fire flooding in Xinjiang Hongqian oilfield [J]. *Science Technology and Engineering*, 2015, 15(31): 179-183.
- [16] 马安来, 张水昌, 张大江, 等. 生物降解原油地球化学研究新进展 [J]. *地球科学进展*, 2005, 20(4): 449-454.
- MA Anlai, ZHANG Shuichang, ZHANG Dajiang, et al. The advances in the geochemistry of the biodegraded oil [J]. *Advances in Earth Science*, 2005, 20(4): 449-454.
- [17] MARSHALL A G, HENDRICKSON C L, JACKSON G S. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 1998, 17(1): 1-35.
- [18] 史权, 赵锁奇, 徐春明, 等. 傅立叶变换离子回旋共振质谱仪在石油组成分析中的应用 [J]. *质谱学报*, 2008, 29(6): 367-378.
- SHI Quan, ZHAO Suoqi, XU Chunming, et al. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and its application in petroleum analysis [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2008, 29(6): 367-378.
- [19] HUGHEY C A, RODGERS R P, MARSHALL A G, et al. Acidic and neutral polar NSO compounds in Smackover oils of different thermal maturity revealed by electrospray high field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(7): 863-880.
- [20] KIM S, STANFORD L A, RODGERS R P, et al. Microbial alteration of the acidic and neutral polar NSO compounds revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(8): 1117-1134.
- [21] 刘鹏, 陶国亮, 黎茂稳, 等. 渤海湾盆地济阳拗陷樊页1井页岩油与临近页岩中含氮化合物组成特征 [J]. *石油实验地质*, 2020, 42(4): 552-557.
- LIU Peng, TAO Guoliang, LI Maowen, et al. Characteristics of nitrogen-containing compounds in shale oil and adjacent shales in well FY 1, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin [J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2020, 42(4): 552-557.
- [22] 卢鸿, 史权, 马庆林, 等. 傅里叶变换离子回旋共振质谱对中国高硫原油的分子组成表征 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2014, 44(1): 122-131.
- LU Hong, SHI Quan, MA Qinglin, et al. Molecular characterization of sulfur compounds in some special sulfur-rich Chinese crude oils by FT-ICR MS [J]. *Science China Earth Sciences*, 2014, 57(6): 1158-1167.
- [23] 李二庭, 靳军, 陈亮, 等. 准噶尔盆地南缘井筒堵塞物中沥青质分子组成研究 [J]. *石油实验地质*, 2022, 44(2): 306-313.
- LI Erting, JIN Jun, CHEN Liang, et al. Molecular composition of asphaltene in wellbore blockage on the southern margin of Junggar Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2022, 44(2): 306-313.
- [24] 华朝, 张健, 李浩, 等. 渤海稠油及其组分中杂原子化合物的负离子电喷雾—高分辨质谱分析 [J]. *分析测试学报*, 2017, 36(6): 725-731.
- HUA Chao, ZHANG Jian, LI Hao, et al. Analysis of heteroatomic compounds in Bohai heavy oil and its fractions by high resolution FT-ICR mass spectrometry with negative ion electrospray [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2017, 36(6): 725-731.
- [25] LI Shengke, PENG Bo, LIU Dan, et al. Resolution and identification of petroleum sulfonate by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(4): 2751-2759.