

引用本文:张志荣,陶国亮,Lloyd R SNOWDON,等.沥青质大分子的结构及其测定方法综述[J].石油实验地质,2023,45(5):963-972.DOI:10.11781/sysydz202305963.

ZHANG Zhirong, TAO Guoliang, Lloyd R SNOWDON, et al. Review on molecular structures of asphaltene macromolecules and instrumental analytical approaches[J].Petroleum Geology & Experiment, 2023, 45(5):963-972.DOI:10.11781/sysydz202305963.

沥青质大分子的结构及其测定方法综述

张志荣^{1,2},陶国亮^{1,2},Lloyd R SNOWDON^{1,2},John K VOLKMAN^{1,2},陈彦鄂^{1,2}

1.中国石化 油气成藏重点实验室,江苏 无锡 214126;

2.中国石化 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所,江苏 无锡 214126

摘要:沥青质是石油或岩石可溶有机质的重要组成部分之一,通常具有复杂的大分子结构和较高的分子量。沥青质中包裹(或键合)的生物标志物被认为具有重要的油气地球化学研究价值,而对沥青质大分子的实际分子量和分子结构的研究在油藏勘探开发、地球化学实验以及油品存储、运输和炼化生产等方面也具有潜在价值。对文献中报道的沥青质结构、分子量及相关的实验测定方法等开展综述,试图为沥青质的分子结构、分子量以及物理化学性质提供更加全面的认识,从而为沥青质地球化学研究在常规、非常规油藏勘探、开发研究中的应用提供基础资料。针对沥青质分子的结构及分子量方面存在的不同观点开展成果综述并结合实验测定技术的现状探讨了存在争议的主要原因,指出相关研究的下一步发展方向。目前对沥青质大分子结构的认识主要是基于两种完全不同的模型,即“孤岛”模型和“群岛”模型。前者认为沥青质具有单个芳核,表征的分子量相对较低;而后者则认为沥青质具有多个芳核,表征的分子量高。上述两种沥青质分子结构的模型均有各自的实验测定结果得以支持,其中“孤岛”模型的证据主要来自荧光光谱及激光气相/离子化质谱(L2MS)分析以及基于不同离子化方式的高分辨质谱(FT-ICR-MS)分析技术;“群岛”模型的证据主要来自气相渗透测量法、体积排阻色谱法和化学降解法等。

关键词:沥青质;大分子结构;群岛模型;孤岛模型;分子量;极性

中图分类号:TE135

文献标识码:A

DOI:10.11781/sysydz202305963

Review on molecular structures of asphaltene macromolecules and instrumental analytical approaches

ZHANG Zhirong^{1,2}, TAO Guoliang^{1,2}, Lloyd R SNOWDON^{1,2}, John K VOLKMAN^{1,2}, CHEN Yan'e^{1,2}

1. Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC Petroleum Exploration and Production Research Institute, Wuxi, Jiangsu 214126, China

Abstract: As one of the major fractions of petroleum and/or source rock extracts, asphaltene is commonly characterized by complicate molecular structures as well as relatively higher molecular weight (MW). The asphaltene occluded biomarkers have been well introduced to be valuable for geochemical research whilst the actual molecular weight and molecular structures of asphaltene macromolecules studies show value in petroleum exploration and production, laboratory treatments as well as petroleum chemical storage and transportation etc. The structure, molecular weight and related experimental measurement methods of asphaltenes reported in this paper are reviewed, in an attempt to provide a more comprehensive understanding on the molecular structure, molecular weight and physicochemical properties of asphaltenes, so as to provide basic data for applying asphaltene geochemical research in the exploration and development study of conventional and unconventional reservoirs. In view of the different views on the structure and molecular weight of asphaltene molecules, the results are reviewed, the main reasons for the controversy are discussed based on the current status of experimental measurement technology, and the future development trend of related researches is pointed out. The current understanding of the structure of asphaltene macromolecules is mainly based on two completely different models, i.e., the island model and archipelago model. The former suggests that asphaltenes have a single aromatic nucleus and the molecular weight characterized is relatively lower. The latter believes that asphaltenes have

收稿日期(Received):2023-06-06;修订日期(Revised):2023-08-12;出版日期(Published):2023-09-28。

作者简介:张志荣(1979—),男,博士,研究员,从事油气地球化学研究工作。E-mail:zhangzr.syky@sinopec.com。

基金项目:中国石化科技部项目“沥青质分析新方法研究与海相油源判别应用”(P14051)资助。

© Editorial Office of Petroleum Geology & Experiment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

multiple aromatic nuclei and the molecular weight characterized is relatively higher. The above two models of asphaltene molecular structure are supported by their own experimental measurement results, among which the evidences of the “island” model mainly come from fluorescence spectroscopy, laser vaporization/laser ionization mass spectrometry (L2MS) analysis and stem from various ionization high-resolution (Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR-MS) analysis technologies. The evidences for the archipelago model mainly come from gas phase permeation measurement, size exclusion chromatography and chemical degradation.

Key words: asphaltene; macro-molecular structure; archipelago model; island model; molecular weight; polarity

沥青质是一种操作层面的定义,一般指的是原油、岩石或煤的提取物中不溶于低分子量的正构烷烃溶剂(如 $n-C_5$ 或 $n-C_7$),但可溶于芳香溶剂(如甲苯、苯或吡啶等,据标准 ASTM D3279—12, ASTM D6560—12 和 SY/T 7550—2012)的有机化合物组分^[1-3]。炼油厂在生产过程中常使用更低分子量的烷烃(如 $n-C_3$)作为溶剂来获取“脱沥青质”的石油^[4]。结果表明,这种方法能更加高效地去除沥青质中可能残留的高分子量蜡烷烃,但这种工业尺度的方法在油气勘探类实验室中并不常见。

由于长链脂肪烃在低分子量正构烷烃溶剂中溶解性相对较低^[5],因此,油气地质实验室采用该种溶剂制备的沥青质组分常受高分子量蜡烷烃的干扰。特别是对于高蜡原油来说,需要经过多次沉淀、多次溶剂淋洗等附加流程以排除上述干扰、提高沥青质组分制备的纯度,这对沥青质大分子物理和化学性质研究来说具有较大的影响。如由于蜡烷烃的分子量低于沥青质大分子本身,这种干扰将导致实测的沥青质平均分子量显著低于其真实值。因此,开展“沥青质”组分的相关研究时,需充分考虑不同实验室之间,特别是在野外作业、炼油厂和实验室之间的不同制备方法所导致的结果差异。

由于沥青质的分子量巨大且具有极性,在实验、生产甚至是地质条件下均易发生沉淀作用,导致各种过程中原油的流动性降低,进而影响常规^[6-12]及非常规^[13-14]油藏开发和石油产品生产效果。沥青质的沉淀作用对原油“稳定性”的影响引起了众多关注^[15],而沥青质大分子的结构、分子量分布以及杂原子含量(或极性)是影响沥青质沉淀的主要内因^[16-18]。而且,一些外因同样会产生影响,如不同体系中(如地质油藏、油品储存和运输等)压力的变化可导致上部原油密度降低,进而产生沥青质沉淀等^[19-21]。此外在实际生产、临时存储等过程中通常会混合不同性质的原油,同样会导致沥青质沉淀^[22-24]。本文从沥青质分子结构和分子量出发,重点关注导致沥青质沉淀的内因。

沥青质大分子中赋存(包裹或键合)的生物标

志物依然可为经历了生物降解、热演化等次生蚀变作用的原油提供有关生源、成藏过程等关键的地球化学信息^[25-26]。当实际烃源岩样品不可获取或由于其他地质因素(如高过成熟度等)导致烃源岩可用性较差时,这些赋存于沥青质中的生物标志物也能为烃源岩地球化学研究提供必要的素材。LIAO 等^[27-36]的诸多研究成果详细阐述了沥青质中包裹的分子标志物信息及其获取方法。虽然对沥青质本身的直接测定结果对油源判识(如确定烃源层位、地质年龄等)、油—油及油—源对比等并无明显的实用价值。但沥青质大分子的结构与分子量特征,可能会对其中包裹态生物标志物具有一定的影响。事实上,国际学界对沥青质大分子的结构、地球化学意义以及分析方法的研究保持着高度的研究热情(详见 BURDELNARA 等^[37]的综述),作者团队前期已经对沥青质的油气地球化学意义开展了详细的综述^[38],在此基础上,本文将重点关注沥青质大分子结构、分子量等基本特征及分析技术的进展,为国内油气勘探、开发和化工等专业研究的开展提供基础参考资料。

1 沥青质大分子结构

目前对沥青质大分子结构的认识主要有两种观点。早在 20 世纪 60 年代, YEN 等^[39-40]就率先提出了沥青质分子结构的“孤岛”(island)模型(图 1),后期 MULLINS^[2]对其进行了修正,认为沥青质分子具有约 7 个芳环构成的单个核心,烷基侧链通过共价键链接在该芳核结构上。该模型研究结果表明沥青质的分子量约为 750 Da。此外,通过范德华力(芳香结构之间的 $\pi-\pi$ 相互作用力),沥青质单体可进一步聚合成为具有更高分子量的“纳米级聚集体^[41]”(图 2)。该术语最早并非用来描述沥青质聚集体的大小, ZHANG 等^[42]使用原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)成像技术描述了在空气—水或庚烷/甲苯(庚醇)—水界面形成的单层膜状物,因其厚度约为 20~200 nm,故称之为“纳米聚集体”。随后,这一术语被用于描

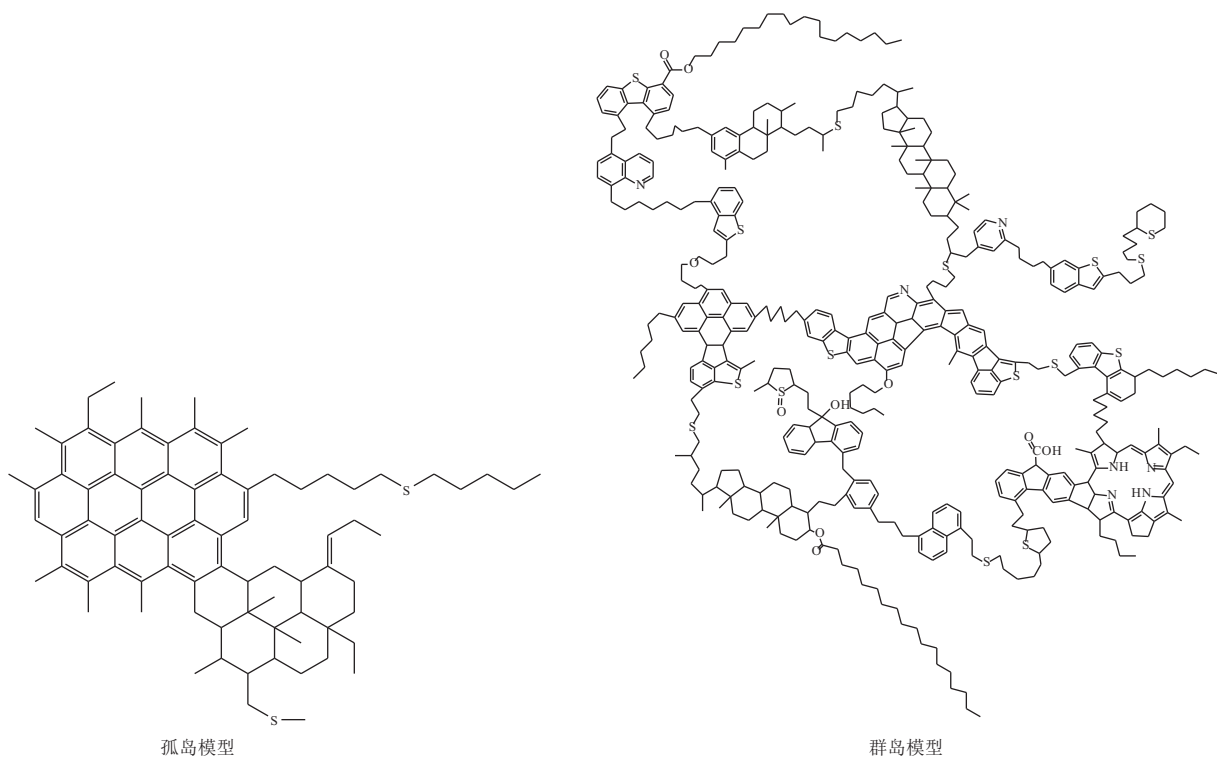


图 1 沥青质的两种分子结构模型^[39,45]

Fig.1 Two structural models of asphaltene

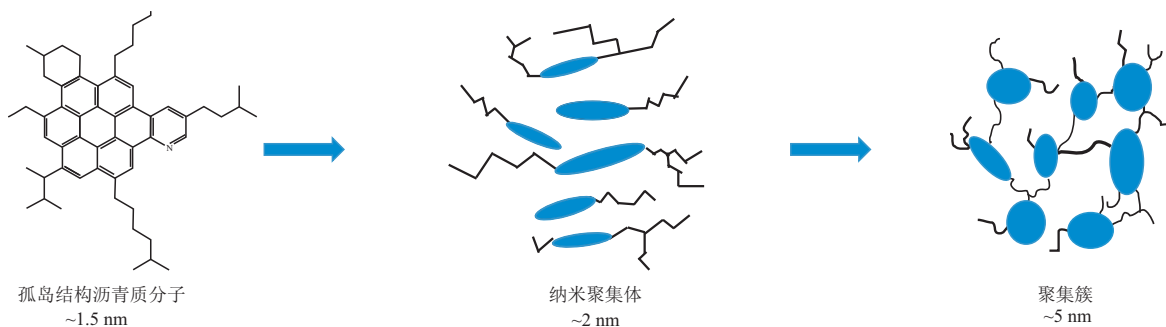


图 2 沥青质单体聚合 Yen-Mullins 模型^[2]

Fig.2 Yen-Mullins model of asphaltene monomer polymerization

述不同类型沥青质单体的分子间 $\pi-\pi$ 堆积^[43-44]。由此可见,沥青质“纳米聚集簇”的概念比 ZHANG 等^[42] 最初的定义要小一个数量级。

沥青质分子结构的“群岛”模型 (archipelago) 最早由 AGUILERA-MERCADO 等^[45] 提出 (图 1), ACEVEDO 等^[46] 进而将其描述为由多个芳核组成的“串珠”型 (rosary) 结构,每个芳核由 3~4 个芳环组成,而杂原子或单个芳环通过烷基桥链接在芳核之上,从而形成沥青质分子的三维结构。这种复杂的三维结构为沥青质分子包裹烃类物质提供了空间,也使沥青质大分子本身具有了更高的稳定性。后期 MURGICH 等^[47] 提出的“群岛”模型则重点考虑了沥青质分子内的杂原子,通过原油及烃源岩抽

提物中沥青质组分的元素分析,其结果表明杂原子的相对含量与其预测的模型具有较高的吻合性。

近期的诸多研究表明,沥青质大分子中同时存在上述两种不同的分子结构且更大的“群岛”结构会向“孤岛”结构转化。如 GRAY 等^[48] 对全球多个地区沥青质的正庚烷沉淀组分开展了催化加氢和热裂解转化产物研究,结果表明富含“群岛”结构的沥青质比富含“孤岛”结构的沥青质具有更高的液态产物和更低的焦炭产率;随着转化程度的增加,几乎所有的“群岛”结构都会转化成类似于“孤岛”的结构,在此过程中,连接在沥青质结构核心上的烷基侧链、芳核之间的烷基桥链以及杂原子基团都会被快速的脱离。

2 沥青质聚集体及其稳定性

如上文所述,沥青质分子单体可通过范德华力聚集成具有更高分子量的聚集体。有作者认为,在原油样品以及实验室制备的溶液中,沥青质主要以聚集体的方式存在^[49],而离散型的沥青质分子占比并不高。显然,大量聚集体的存在不但会直接影响沥青质单体分子量的测定结果,同样会影响地质体中原油的赋存状态和流动性^[50]预测,而后者对油气藏的勘探和开发研究来说意义较大,需要探讨在地质时间的尺度内,地质体中沥青质是否能以聚集体的形式长期、稳定存在。

大多数学者认为沥青质聚集体之间通过范德华力相互结合,而范德华力的作用强度较弱,其键能远低于共价键。GROENZIN 等^[51]开展了沥青质分子量的测定研究,其方法为通过甲苯溶剂配置浓度极低的沥青质溶液(低于 10 mg/L),将溶液的浓度增加到约 60 mg/L 时,观察到了聚集体开始形成。按此类推,由于石油的溶解性低于纯甲苯溶剂,而大多数原油中沥青质的相对含量均超过 0.01%,因而沥青质聚集在原油中应该是普遍存在,甚至可能是主要的赋存形式。GROENZIN 等^[51]同时指出,沥青质分子量测定的结果范围远超预期(几百到几百万^[52]),显然并不能代表沥青质单体真实的分子量。但这些测定结果反而证明了原油样品中沥青质聚集体的客观存在及较高的聚集程度,也就是说地质体(如油藏、烃源层等)中的沥青质可能主要以聚集体的形式存在^[51,53-54]。沥青质分子量测定结果的巨大差异可能与某些分析过程中的聚集体没有充分离散成单体有关,按上述 GORENZIN 等^[51]的方法,如采用浓度极低的溶液进行测定不会得到分子量高达几万的结果,显然有些其他因素并未考虑在内。

后期,GRAY 等^[55]研究表明,许多沥青质聚集体并非通过简单的 $\pi-\pi$ 堆积形成,当考虑其他的分子间作用力,如“Brønsted 酸碱相互作用”、氢键、金属配位络合物等因素^[56],沥青质聚集体的稳定性远比想象中高得多,也就不易在溶液中充分离散成单体。此外,尽管单个沥青质聚集体内的作用力可能较弱,但大量累积后的聚集体可能具有很高的结合力,从而导致沥青质聚集体在低浓度、强极性溶剂中依然存在。如瑞利散射测量^[57]表明,甲苯中的沥青质聚集体(1 g/L 或重量百分比约 0.12%)的尺寸范围为 2~20 nm,单独或以各种组合使用各种化学分散剂、超声波处理或加热(200 °C)并不能使聚

集体完全离解。因此,由上述成果可以初步预测,一旦沥青质聚集体形成,在典型的储层条件下,它们能够在地质时间尺度内长期保持相对稳定。但也有作者提出了截然不同的观点,如 STRAUZ 等^[54,57]使用凝胶渗透色谱法(GPC)检测到了高达 80%的沥青质聚集体在 CH_2Cl_2 溶液中静置足够长的时间(14 d)时发生了离散。

为了研究沥青质聚集体的规模,AGUILERA-MERCADO 等^[45]提出了单个球体(非烃)或球体组(沥青质)的简化结构模型,其中沥青质分子被认为是平面的,由稠合的芳香中心(内部)和与其链接的烷基部分(外部)组成。使用 Hamaker 常数(表示范德华力的一种方法)和介电特性可计算导致沥青质形成聚集体的分子间作用力,针对不同类型的原油样品,提出了沥青质分子单体与聚集体之间的大小比例,认为典型的聚集大小约为 2.5~16 个分子(符合两种模型的平均分子量分别约为 600 和 2 000 Da)。此外,呈单体状态赋存的沥青质相对含量为 30%~80%,Hamaker 常数和介电值以及温度(与聚集体规模成反比关系)和浓度(与聚集体的规模同样成反比)等因素是控制原油中沥青质聚集体和单体相对含量的主要因素。上述模型不但有助于计算或预测原油的稳定性,也有助于提供聚集体的形成和分散状态,间接反映油藏 PVT 条件以及油藏埋深、抬升以及后期改造等过程(如生物降解、多期充注、天然气洗等)对原油组成的影响。

由于原油稳定性对石油的生产、运输和精炼过程至关重要,同时沥青质组分中包裹的生物标志物具有重要的地球化学价值,因此前期有关沥青质的研究主要聚焦于石油或烃源岩可溶有机质中的沥青质组分。但也有一些学者对煤提取物中的沥青质组分开展了研究。BETANCOURT 等^[44]的研究结果表明,与不同类型有机组分的分子结构类似,煤沥青质具有非常有限的烷基取代基,特别是缺乏长链的取代基。因此,煤沥青质的平均分子量比石油沥青质低得多。HURT 等^[58]比较了煤和石油的沥青质组分,认为两者的主要区别在于前者的平均分子量较低,而后者的平均烷基取代基链长更长(石油的平均值为 22 个碳,而煤沥青质的平均值是 4 个碳)。HURT 等^[58]的质谱分析结果认为煤沥青质更符合“孤岛”型的分子结构,而 LV 等^[59]的 RICO(主要降解大分子中的羧基)反应^[3]的测定结果没有获取煤沥青质中存在大量聚芳香单元证据,即更符合“群岛”结构。基于激光离子化的

质谱法测定结果表明,煤沥青质的纳米聚集体比油中的纳米聚集体更小、更具多分散性,聚集体规模由3到6个分子单体组成^[41, 60]。

由上述内容可知,沥青质聚集体对石油勘探、开发生产过程的意义较大,尽管目前对其理解依然存在不同的观点有待解决,但可以明确的是,在各种不同体系内的沥青质分子具有不同的聚集、离散规律;原油母质类型对沥青质分子的结构、组成甚至赋存状态都具有重要的控制作用。

3 沥青质的分析测定技术

上文表明沥青质聚集体对沥青质分子量的测定具有明显的影响。关于沥青质分子结构模型、分子量范围、聚集体稳定性等关键问题的认识均存在一定程度的争议且各自具备了实际的实验证据支撑。本节将介绍沥青质的分析测定技术及各自的局限性。

3.1 仪器分析方法

尽管沥青质单体和聚集体具有相对分子质量较高、分子极性较强等特点,不利于开展常规的化学分析,但目前许多仪器、分析方法仍可用来表征沥青质整体性质甚至是基团的详细信息。元素分析适合于各类大分子(如干酪根、沥青质等)的测定。目前对沥青质的元素组成认识较为一致,如原油中回收沥青质的H/C原子比约为1.2,其中约40%的C来自芳香族^[51, 61]。除了C和H外,沥青质同样含有大量的杂原子,如S、N和O等(加拿大阿尔伯塔省北部 Athabasca 沥青质含有含量高达10%的杂原子^[54])。其中,S同时以硫化物和噻吩结构存在,O以醚、醇、呋喃和酮的结构存在。除了简单的元素组成分析之外,ANDREATTA等^[43, 51, 62-63]介绍了众多可用于沥青质分析的实验测定方法,包括红外光谱(Infrared Spectroscopy, IR)^[64]、紫外可见光谱(UV-visible spectroscopy, UV)、折射率测量(Refractive Index Measurement, RIM)、¹H和¹³C核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)、傅里叶变换离子回旋共振质谱(Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance-Mass Spectrometry, FT-ICR-MS)、场电离质谱(Field Ionization Mass Spectrometry, FIMS)、激光解吸质谱(Laser Desorption Mass Spectrometry, LDMS)、扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy, STM)、透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)、X射线吸收近边结构(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)光谱、X射线光电子能谱(X-ray Photoelec-

tron Spectroscopy, XPS)、X射线、中子和光学散射、小角度中子散射(Small Angle Neutron Scattering, SANS)、气相渗透测量(Vapor Phase Osmometry, VPO)、尺寸排阻或凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography, GPC)和荧光发射光谱(Fluorescence Emission Spectroscopy, XRF)等。基于这些方法的测定结果,对沥青质的复杂分子结构和较高分子量以及沥青质聚集体形成了基本共识,但也存在着显著的争议。不同的分析测定方法可能具有不同程度的局限性,如一些方法只能检测聚集体,从而夸大了沥青质分子的质量或体积等,这可能是对沥青质大分子结构和分子量认识存在争议的主要原因。

荧光光谱分析也是常用的适合于大分子鉴定的实验技术,基于荧光光谱的分析结果,沥青质“孤岛”模型认为其分子内的核心部分为含有4~10个稠合芳环的结构^[43, 62],分子量范围约为(750±250) Da^[62]。但STRAUSZ等^[54]对这一认识提出了质疑,他们通过凝胶渗透色谱法从加拿大阿尔伯塔省北部 Athabasca 沥青质组分中检测到了高达16 000 Da的沥青质(或其聚集体)分子量,同时指出,沥青质的高分子量部分基本不发荧光。因此,前期基于荧光光谱测定的沥青质分子量存在很大的偏差。从沥青质的定义出发,如果一个分子具有高分子量和大的稠合芳香核心,那么它将不溶于甲苯,也就不能成为沥青质的一部分;如果一个低分子量的分子且没有大量稠合芳环的核心,那么它将可溶于正构烷烃溶剂,也不能成为沥青质的一部分。换言之,沥青质的分子结构要素中,大量的稠合芳香核心与高分子量之间只能取其一。由上可知,受限于分析方法的局限性(如荧光检测技术仅对高度稠合的芳香核心敏感),荧光分析技术得到的沥青质平均分子量(750 Da±250 Da)极有可能仅代表了沥青质组分的一部分^[54];以此类推,广泛采用的质谱分析技术在分子电离过程中可能会导致分子遭受多重电离(表观质量降低)或共价键的断裂,同样会影响分子量的准确测定。

从沥青质分子本身的组成出发,以二苯并蒽作为单体假想物,可能对沥青质分子量的估算具有一定的指导意义。二苯并蒽是一种稠合的芳香族化合物(具有9个稠环),分子量为400.5 Da。假设含有该部分的沥青质的芳香碳占碳质量约40%,则整个沥青质单体的重量约为1 000 Da。换言之,具有10个左右稠环的单体将刚好满足荧光光谱测定的沥青质分子量^[51, 62]。然而,如果芳香部分以多

个萘结构(2个环中心)的形式存在,这些萘结构与(聚)亚甲基或硫化物桥链接在一起,并且含有大量的烷基、环烷(饱和环烷或环烷烃)和/或杂原子基团,则它们的分子量必然大于 1 000 Da,同时还具备较高的溶解性且不能被荧光光谱法检测,从而造成分子结构和分子量测定的偏差。STRAUSZ 等^[54]对极低浓度的沥青质溶液开展的凝胶渗透色谱法测定,证明了 Athabasca 沥青质的一个亚组分(用苯/甲醇从硅胶中洗脱的离子交换酸性化合物),初始气相渗透压计算分子量为 1 450 Da,这些化合物在低浓度的 CH_2Cl_2 溶液中,经历 45 d 后被大量分解为低分子量的化合物。另一方面,用苯从硅胶洗脱的酸性部分在静置 14 d 后却没有显示出明显的分子量降低,这表明这些聚集体是非常稳定的。

上述研究结果表明常规方法对沥青质分子量的认识具有较大的偏差,但表明这些偏差可能是沥青质聚集体所引起的。而沥青质分子内的杂原子理论上对聚集体的形成同样具有促进作用,以加拿大阿尔伯塔省北部 Athabasca 沥青质为例^[54],这些样品具有 11%~12% 的杂原子(S+O+N)含量。如果这些杂原子处于非屏蔽位置,不但能显著增加沥青质的分子量,同时也会提高沥青质分子内部的极性,进而增加单体分子间结合和聚集体形成的概率,但相关研究尚不深入。

3.2 傅里叶变换离子回旋共振质谱

傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)是一种适合于高分子量含杂原子物质的高效检测仪器,也被广泛用于表征石油沥青质的化学特性^[65](图 3)。PAN 等^[66]在原油 FT-ICR-MS 检测

中发现了超过 10 000 个不同质量数的峰,与此前 GASPAR 等^[67]的测定结果一致。但由于缺乏可靠的标准物质,FT-ICR-MS 技术尚无法实现定量分析,因此,从 FT-ICR-MS 获得的质量分布范围在很大程度上仅能认为是相似值。此外,不同的样品进样方式对不同类型化合物的影响程度也并不恒定。不同的电离技术,即 ESI(\pm)、APPI(\pm)、APCI(\pm)和各种激光电离技术等,测得沥青质分子量分布的范围差异很大^[68-69],如 ROGEL 等^[70]也认为芳香分子具有被优先电离的特性,说明分析方法的局限性和沥青质分子本身的高度复杂性可导致针对沥青质的鉴定依然具有挑战性^[71]。

尽管 FT-ICR-MS 测定技术具有一定的局限性,但该技术对沥青质组分的分析和研究依然取得了大量成果。PAN 等^[66]利用 ESI(-)方法分析了不同降解程度的沥青质组分中酸性极性组分以及中性含氮组分,这些作者得出结论,ESI(-)不适用于分析碱性化合物、碳氢化合物或不含 O 的硫化物。PAN 等^[66]的研究结果还表明,沥青质与原油中非烃组分基本类似,只是它们平均具有约 2 个额外的碳原子和一个额外的芳环。整体上,沥青质的 FT-ICR-MS 成果认为石油沥青质组分的溶解度受化合物极性而非分子量的控制;沥青质的分子量范围仅略高于其他可溶的烃类物质,如饱和烃馏分中的 C_{35} 升藿烷的分子量为 482 Da, β -胡萝卜素($\text{C}_{40}\text{H}_{78}$)的分子量是 558 Da。

3.3 激光解吸/离子化

虽然激光解吸电离(LDI)或基质辅助解吸电离(MALDI)已经成为“通用”电离技术^[72],特别是应用于 FT-ICR-MS 的分析中,但这些先进的质谱

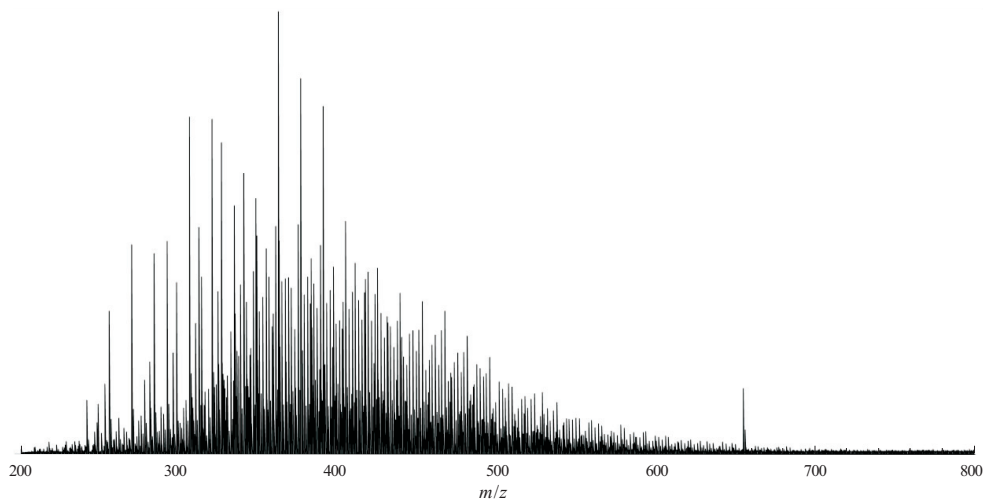


图 3 加拿大 Athabasca 沥青质负离子 ESI FT-ICP MS 质谱图

Fig.3 ESI FT-ICR mass spectra of negative ion in asphaltene from Athabasca, Canada

电离方法对在沥青质的分析过程中会产生明显的二次反应,导致实际检测的对象发生转变,从而不利于沥青质分子量的测定。基于该方法,PEREIRA等^[71]提出基于LDI的FT-ICR-MS分析会导致富勒烯(Fullerene,由碳原子组成的巨型笼状分子)的大量生成,这些C₆₀的二次产物(分子量为720.000 8 Da)会进一步聚集成簇,检测的最高分子量可达3 000 Da,显然并不能反映沥青质的真实分子量。后期FONSECA等^[73]认为激光的聚焦程度是致使沥青质分子转化成富勒烯的主控因素,而激光电势(Laser Potential),即激光的聚焦程度和功率大小共同导致富勒烯进一步聚集成为更高分子量的簇。因此,对于沥青质的分析来说,应该采用中等的聚焦面积以及约37%的激光功率,能最大程度地防止二次反应的发生。

L2MS(激光解吸—激光电离质谱法)的使用^[72, 74-76]在很大程度上克服了电离过程中碎片化引起的质量数降低问题。该技术使用非常低功率的激光来蒸发沥青质,并使用有效能量小于8 eV激光实现软电离^[76]。这些作者通过不同的激光能量对合成的“孤岛”和“群岛”模型化合物进行了分析^[76]来研究沥青质的岛状结构,结果显示随着激光功率的变化,仅发生了非常有限的分子碎裂,说明L2MS的方法具有一定的优势。但SABBAH等^[76]使用的模型化合物具有线性几何形状,也就是说,芳香中心以链结构结合在一起,即使电离过程导致与其中一个环中心相邻的弱键断裂,也不会形成分子离子的交联(大环),也就是说发展更接近沥青质分子结构本身的模型,通过L2MS方法将有望获取更加接近真实值的沥青质分子量。

3.4 微观形态学研究

上述论述表明,从化学组成的角度出发,已有多种先进的技术手段可以对沥青质大分子的结构、化学组成、分子量等进行研究。近年来更是出现了基于扫描电子显微镜的微观形态学研究,为研究沥青质大分子提供了新的途径。如ELKHATIB等^[77]利用高分辨率投射电子显微镜观察了沥青质的结构和聚集状态,结果表明,沥青质组分中存在着晶体和无定形体两种物质,由于芳核之间的 π - π 堆积和脂肪酸之间的氢键作用,形成了“纳米聚集体”。通过对不同溶液沉淀物质的观察对比,结果发现沥青质分子的分散程度(溶解浓度)是控制 π - π 堆积,也就是聚集体形成的主要因素;此外,还观察到沥青质中的晶体结构表现为小球型的聚集体。上述结果不但为研究地质大分子的结构提供了新的

技术手段,也为前期基于化学测定方法取得的认识提供了重要的佐证。

4 结论与讨论

(1)目前对沥青质分子结构的认识主要存在“孤岛”和“群岛”模型两种观点,分别具有明显不同的分子量范围且可能共存于同一体系中。此外,被广泛接受的沥青质聚集体也普遍存在于从地质体到实验样品等全过程的石油流体中,其聚集程度具有重要的勘探、开发和生产意义,但同样受到沥青质分子量的控制。

(2)多种传统的和先进的分析技术已被用于沥青质的分子量分布范围的测定研究,但结果仍然存在明显争议,这是由于各种分析测定技术本身的局限性所导致。通过与烃类分子的对比,一些新技术(如FT-IRC-MS)等的研究结果认为沥青质的溶解性与分子量无关,而与其大分子内杂原子的相对丰度和赋存位置(即极性)密切相关,即沥青质的分子量并不像预估的那么大。可见,针对沥青质大分子中杂原子的赋存状态,参考更加合理的合成物质,开展L2MS分析并结合多种手段(如形态学等)的综合研究是下一步发展方向;相关认识的提升也将为石油勘探、开发和炼化生产等过程提供有价值的信息。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

作者贡献/Authors' Contributions

张志荣,陶国亮,Lloyd R SNOWDON,John K VOLKMAN完成论文内容的设计;张志荣,陶国亮,陈彦鄆参与论文写作和修改。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。

The study was designed by ZHANG Zhirong,TAO Guoliang,Lloyd R SNOWDON and John K VOLKMAN.The manuscript was drafted and revised by ZHANG Zhirong,TAO Guoliang and CHEN Yan'e.All the authors have read the last version of paper and consented for submission.

参考文献:

- [1] SEMPLE K M,CYR N,FEDORAK P M, et al.Characterization of asphaltenes from cold lake heavy oil: variations in chemical structure and composition with molecular size [J]. Canadian Journal of Chemistry,1990,68(7):1092-1099.
- [2] MULLINS O C.The asphaltenes[J].Annual Review of Analytical Chemistry,2011,4:393-418.
- [3] 陶国亮,刘鹏,黎茂稳,等.塔河油田原油沥青质包裹烃地球化学特征及油源判别[J].新疆石油地质,2018,39(2):151-157. TAO Guoliang,LIU Peng,LI Maowen, et al.Geochemical characteristics of hydrocarbons occluded in asphaltene and oil source identification in Tahe Oilfield [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2018,

- 39(2):151-157.
- [4] WILSON R E, KEITH P C JR, HAYLETT R E. Liquid propane use in dewaxing, deasphalting, and refining heavy oils [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(9): 1065-1078.
- [5] THANH N X, HSIEH M, PHILIP R P. Waxes and asphaltenes in crude oils [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(2/3): 119-132.
- [6] XIONG Ruiying, GUO Jixiang, KIYINGI W, et al. Asphaltene deposition under different injection gases and reservoir conditions [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, 194: 87-94.
- [7] TANANYKHIN D S, STRUCHKOV I A, KHORMALI A, 等. 基于数值模拟研究沥青质沉积对油田开发的影响 [J]. *石油勘探与开发*, 2022, 49(5): 987-995.
TANANYKHIN D S, STRUCHKOV I A, KHORMALI A, et al. Investigation of the influences of asphaltene deposition on oil-field development using reservoir simulation [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2022, 49(5): 987-995.
- [8] 黄梁帅, 犹佳雨, 李丹丹. 塔河油田 X 区块奥陶系沥青质油井防堵技术研究 [J]. *石油实验地质*, 2016, 38(S1): 52-55.
HUANG Liangshuai, YOU Jiayu, LI Dandan. Prevention of asphaltene chokes in Ordovician oil production wells, district X, Tahe Oil Field [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2016, 38(S1): 52-55.
- [9] 高达, 张乔良, 米洪刚. 沥青质沉积对油井产能影响的模拟分析: 以南海北部湾盆地 W-1 油田为例 [J]. *中国海上油气*, 2016, 28(6): 53-58.
GAO Da, ZHANG Qiaoliang, MI Honggang. Simulation analysis of the influence of asphaltene deposition on oil well productivity: a case study of W-1 Oilfield in Beibuwan Basin of South China Sea [J]. *China Offshore Oil and Gas*, 2016, 28(6): 53-58.
- [10] 杨祖国, 王雷, 程仲富, 等. 塔河油田稠油沥青质解堵技术研究与应用 [J]. *石油实验地质*, 2014, 36(S1): 99-103.
YANG Zuguo, WANG Lei, CHENG Zhongfu, et al. Dispersion and removal of asphaltene in heavy oil, Tahe Oilfield [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2014, 36(S1): 99-103.
- [11] 杨小腾, 于建, 张坤, 等. 巴什托油田胶质沥青质堵塞机理及预测 [J]. *石油实验地质*, 2014, 36(S1): 92-94.
YANG Xiaoteng, YU Jian, ZHANG Kun, et al. Plugging mechanism and prediction of asphaltene in Bashituo Oilfield [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2014, 36(S1): 92-94.
- [12] 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.
- [13] FAKHER S, IMQAM A. Asphaltene precipitation and deposition during CO₂ injection in nano shale pore structure and its impact on oil recovery [J]. *Fuel*, 2019, 237: 1029-1039.
- [14] ELTURKI M, IMQAM A. Asphaltene precipitation and deposition during nitrogen gas cyclic miscible and immiscible injection in Eagle Ford shale and its impact on oil recovery [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(20): 12677-12694.
- [15] CARBOGNANI L, ESPIDEL J. Preparative subfractionation of petroleum resins and asphaltenes. II. Characterization of size exclusion chromatography isolated fractions [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2003, 21(11/12): 1705-1720.
- [16] ADAMS J J. Asphaltene adsorption, a literature review [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(5): 2831-2856.
- [17] 蔡新恒, 龙军, 任强, 等. 沥青质分子聚集体的聚集内因 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2019, 35(5): 920-928.
CAI Xinheng, LONG Jun, REN Qiang, et al. Aggregation mechanism of asphaltene molecular aggregates [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2019, 35(5): 920-928.
- [18] LI Jiguang, GUO Xin, SHEN Haiping, et al. The solubility of asphaltene in organic solvents and its relation to the molecular structure [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 327: 114826.
- [19] STRAUZ O P, MOJELSKY T W, FARAJI F, et al. Additional structural details on Athabasca asphaltene and their ramifications [J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(2): 207-227.
- [20] STRAUZ O P, MOJELSKY T W, LOWN E M, et al. Structural features of Boscan and Duri asphaltenes [J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(2): 228-247.
- [21] STOJANOVI K, JOVAN I, EVI B, ŠAJNOVI A, et al. Pyrolysis and Pt(IV)- and Ru(III)-ion catalyzed pyrolysis of asphaltenes in organic geochemical investigation of a biodegraded crude oil (Gaj, Serbia) [J]. *Fuel*, 2009, 88(2): 287-296.
- [22] SPEIGHT J G, MOSCHOPEDIS S E. On the molecular nature of petroleum asphaltenes [J]. *Advances in Chemistry*, 1982, 195: 1-15.
- [23] 张伟森, 尹洪超, 付云, 等. 渤海油田井筒沥青质沉积评价及防治研究 [J]. *天然气与石油*, 2023, 41(2): 106-111.
ZHANG Weisen, YIN Hongchao, FU Yun, et al. Evaluation and prevention of asphaltene deposition in Bohai Oilfield wellbore [J]. *Natural Gas and Oil*, 2023, 41(2): 106-111.
- [24] 赵琳, 秦冰, 江建林. 原油沥青质沉积评价方法研究进展 [J]. *油田化学*, 2021, 38(4): 754-760.
ZHAO Li, QIN Bing, JIANG Jianlin. Research progress on evaluation methods of asphaltene deposition in crude oil [J]. *Oilfield Chemistry*, 2021, 38(4): 754-760.
- [25] 程斌, 廖译文, 田彦宽, 等. 川西北侏罗系沙溪庙组固体沥青包裹烃的释放及其地球化学意义 [J]. *地球化学*, 2012, 41(5): 425-432.
CHENG Bin, LIAO Zewen, TIAN Yankuan, et al. Release of the hydrocarbons occluded inside solid bitumen in Jurassic Shaximiao Formation of northwestern Sichuan Basin and its geochemical significance [J]. *Geochimica*, 2012, 41(5): 425-432.
- [26] 吴应琴, 夏燕青, 王永莉, 等. 严重生物降解稠油沥青质包裹体中生标研究 [J]. *石油实验地质*, 2010, 32(5): 480-483.
WU Yingqin, XIA Yanqing, WANG Yongli, et al. Study on the biomarkers of asphaltene inclusions in severely biodegraded thick oil [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2010, 32(5): 480-483.
- [27] LIAO Zewen, GENG Ansong. Characterization of n_{C7}-soluble fractions of the products from mild oxidation of asphaltenes [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(12): 1477-1486.
- [28] LIAO Zewen, ZHOU Honggang, GRACIAA A, et al. Adsorption/

- occlusion characteristics of asphaltenes: some implication for asphaltene structural features [J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(1): 180–186.
- [29] LIAO Zewen, GENG Ansong, GRACIAA A, et al. Different adsorption/occlusion properties of asphaltenes associated with their secondary evolution processes in oil reservoirs [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(3): 1131–1136.
- [30] LIAO Zewen, GENG Ansong, GRACIAA A, et al. Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance, as exemplified by two Venezuelan oils [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(3): 291–303.
- [31] LIAO Zewen, GRACIAA A, GENG Ansong, et al. A new low-interference characterization method for hydrocarbons occluded inside asphaltene structures [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(5): 833–838.
- [32] SILVA T F, AZEVEDO D A, RANGEL M D, et al. Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes [J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(8): 1249–1257.
- [33] TIAN Yankuan, YANG Chupeng, LIAO Zewen, et al. Geochemical quantification of mixed marine oils from Tazhong area of Tarim Basin, NW China [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 90–91: 96–106.
- [34] TIAN Yankuan, ZHAO Jing, YANG Chupeng, et al. Multiple-sourced features of marine oils in the Tarim Basin, NW China: geochemical evidence from occluded hydrocarbons inside asphaltenes [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2012, 54–55: 174–181.
- [35] ZHANG Zhirong, VOLKMAN J K, XIE Xiaomin, et al. Stepwise pyrolysis of the kerogen from the Huadian oil shale, NE China: algaenan-derived hydrocarbons and mid-chain ketones [J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 91: 89–99.
- [36] 熊永强, 耿安松, 王春江, 等. 实验温度对沥青质热解的影响 [J]. *石油实验地质*, 2000, 22(1): 85–89.
- XIONG Yongqiang, GENG Ansong, WANG Chunjiang, et al. The effect of temperature on pyrolysis of asphaltenes [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2000, 22(1): 85–89.
- [37] BURDELNAYA N S, BORISOVA L S, BUSHNEV D A, et al. Geochemical significance of the molecular and supramolecular structures of asphaltenes (a review) [J]. *Petroleum Chemistry*, 2023, 63(1): 31–51.
- [38] SNOWDON L R, VOLKMAN J K, ZHANG Zhirong, et al. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers [J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 91: 3–15.
- [39] YEN T F, ERDMAN J G, POLLACK S S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by x-ray diffraction [J]. *Analytical Chemistry*, 1961, 33(11): 1587–1594.
- [40] DICKIE J P, YEN T F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods [J]. *Analytical Chemistry*, 1967, 39(14): 1847–1852.
- [41] WU Qinghao, POMERANTZ A E, MULLINS O C, et al. Laser-based mass spectrometric determination of aggregation numbers for petroleum- and coal-derived asphaltenes [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(1): 475–482.
- [42] ZHANG Liyan, XU Zhenghe, MASLIYAH J H. Langmuir and Langmuir–Blodgett films of mixed asphaltene and a demulsifier [J]. *Langmuir*, 2003, 19(23): 9730–9741.
- [43] ANDREATTA G, GONCALVES C C, BUFFIN G, et al. Nanoaggregates and structure–function relations in asphaltenes [J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(4): 1282–1289.
- [44] BETANCOURT S S, VENTURA G T, POMERANTZ A E, et al. Nanoaggregates of asphaltenes in a reservoir crude oil and reservoir connectivity [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(3): 1178–1188.
- [45] AGUILERA-MERCADO B, HERDES C, MURGICH J, et al. Mesoscopic simulation of aggregation of asphaltene and resin molecules in crude oils [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(1): 327–338.
- [46] ACEVEDO S, CASTRO A, NEGRIN J G, et al. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary-type structure [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(4): 2165–2175.
- [47] MURGICH J, ABANERO J A, STRAUZ O P. Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from the Athabasca oil sand [J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(2): 278–286.
- [48] GRAY M R, CHACÓN-PATIÑO M L, RODGERS R P. Structure–reactivity relationships for petroleum asphaltenes [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(8): 4370–4380.
- [49] HOSSEINI-DASTGERDI Z, TABATABAEI-NEJAD S A R, KHODAPANAH E, et al. A comprehensive study on mechanism of formation and techniques to diagnose asphaltene structure; molecular and aggregates: a review [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2015, 10(1): 1–14.
- [50] 刘必心, 龙军. 沥青质对塔河稠油黏度的影响机理研究 [J]. *中国科学(化学)*, 2018, 48(4): 434–441.
- LIU Bixin, LONG Jun. The mechanism of how asphaltene affects the viscosity of Tahe heavy oil [J]. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2018, 48(4): 434–441.
- [51] GROENZIN H, MULLINS O C. Asphaltene molecular size and structure [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103(50): 11237–11245.
- [52] SPEIGHT J G. Petroleum asphaltenes – part 1: asphaltenes, resins and the structure of petroleum [J]. *Oil & Gas Science and Technology*, 2004, 59(5): 467–477.
- [53] BERGMANN U, MULLINS O C, CRAMER S P. X-ray raman spectroscopy of carbon in asphaltene: light element characterization with bulk sensitivity [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(11): 2609–2612.
- [54] STRAUZ O P, PENG Ping'an, MURGICH J. About the colloidal nature of asphaltenes and the mw of covalent monomeric units [J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16(4): 809–822.
- [55] GRAY M R, TYKWINSKI R R, STRYKER J M, et al. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(7): 3125–3134.
- [56] 张文, 龙军, 任强, 等. 沥青质分子聚集行为研究进展 [J]. *化工进展*, 2019, 38(5): 2158–2163.
- ZHANG Wen, LONG Jun, REN Qiang, et al. Research progress

- on aggregation behavior of asphaltene[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(5): 2158-2163.
- [57] DERAKHSHESH M, GRAY M R, DECHAIINE G P. Dispersion of asphaltene nanoaggregates and the role of Rayleigh scattering in the absorption of visible electromagnetic radiation by these nanoaggregates[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(2): 680-693.
- [58] HURT M R, BORTON D J, CHOI H J, et al. Comparison of the structures of molecules in coal and petroleum asphaltenes by using mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(7): 3653-3658.
- [59] LV Jinghui, WEI Xianyong, QING Yu, et al. Insight into the structural features of macromolecular aromatic species in Huo-linguole lignite through ruthenium ion-catalyzed oxidation[J]. Fuel, 2014, 128: 231-239.
- [60] ZHU Yonghong, DU Chongpeng, ZHENG Huaan, et al. Molecular representation of coal-derived asphaltene based on high resolution mass spectrometry[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2022, 15(1): 103531.
- [61] 张庆, 邓文安, 李传, 等. 稠油沥青质的基本化学组成结构与缔合性研究[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(6): 20-25.
ZHANG Qing, DENG Wenan, LI Chuan, et al. Study on basic chemical structure and association of asphaltene in heavy oil[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2014, 45(6): 20-25.
- [62] GROENZIN H, MULLINS O C. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(3): 677-684.
- [63] ANDREATTA G, BOSTROM N, MULLINS O C. High-Q ultrasonic determination of the critical nanoaggregate concentration of asphaltenes and the critical micelle concentration of standard surfactants[J]. Langmuir, 2005, 21(7): 2728-2736.
- [64] 廖泽文, 耿安松. 沥青质傅里叶变换红外光谱 (FT IR) 分析及其在有机地球化学研究中的应用[J]. 地球化学, 2001, 30(5): 433-438.
LIAO Zewen, GENG Ansong. Characterization of FT IR analysis of asphaltenes and its geochemical implications[J]. Geochimica, 2001, 30(5): 433-438.
- [65] 刘鹏, 黎茂稳, 孙永革, 等. 加拿大油砂沥青中极性化合物的电喷雾—高分辨质谱研究[J]. 石油实验地质, 2014, 36(1): 89-94, 101.
LIU Peng, LI Maowen, SUN Yongge et al. Molecular characterization of polar species in Canadian oil sand bitumens by electrospray ionization and high resolution mass spectrometry[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2014, 36(1): 89-94, 101.
- [66] PAN Yinhua, LIAO Yuhong, SHI Quan, et al. Acidic and neutral polar NSO compounds in heavily biodegraded oils characterized by negative-ion ESI FT-ICR MS[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(6): 2960-2973.
- [67] GASPAR A, ZELLERMANN E, LABABIDI S, et al. Characterization of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes heavy crude oil fractions by atmospheric pressure laser ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(6): 3481-3487.
- [68] PEREIRA T M C, VANINI G, OLIVEIRA E C S, et al. An evaluation of the aromaticity of asphaltenes using atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry - APPI(±) FT-ICR MS[J]. Fuel, 2014, 118: 348-357.
- [69] ZHANG Yahe, ZHANG Linzhou, XU Zhiming, et al. Molecular characterization of vacuum resid and its fractions by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry with various ionization techniques[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(12): 7448-7456.
- [70] ROGEL E, MOIR M, WITT M. Atmospheric pressure photoionization and laser desorption ionization coupled to Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry to characterize asphaltene solubility fractions; studying the link between molecular composition and physical behavior[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(7): 4201-4209.
- [71] PEREIRA T M C, VANINI G, TOSE L V, et al. FT-ICR MS analysis of asphaltenes: asphaltenes go in, fullerenes come out[J]. Fuel, 2014, 131: 49-58.
- [72] SABBAB H, POMERANTZ A E, WAGNER M, et al. Laser desorption single-photon ionization of asphaltenes; mass range, compound sensitivity, and matrix effects[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(6): 3521-3526.
- [73] FONSECA V R, FOLLI G S, SOUZA L M, et al. Optimisation of LDI(+)-FT-ICR MS analysis of asphaltenes to prevent the formation of fullerenes[J]. Fuel, 2023, 347: 128451.
- [74] POMERANTZ A E, HAMMOND M R, MORROW A L, et al. Two-step laser mass spectrometry of asphaltenes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(23): 7216-7217.
- [75] POMERANTZ A E, HAMMOND M R, MORROW A L, et al. Asphaltene molecular-mass distribution determined by two-step laser mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(3): 1162-1168.
- [76] SABBAB H, MORROW A L, POMERANTZ A E, et al. Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(4): 1597-1604.
- [77] ELKHATIB O, ZHANG Bingjun, GOUAL L. New insights into asphaltene structure and aggregation by high-resolution microscopy[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(16): 8692-8700.

(编辑 黄娟)