

引用本文:赵守钰,徐耀辉,严刚,等.原油中咔唑类参数运移示踪效应的驱替模拟实验[J].石油实验地质,2024,46(2):402-411.DOI:10.11781/sysydz202402402.

ZHAO Shouyu, XU Yaohui, YAN Gang, et al. Displacement simulation experiments of migration effect on carbazole parameters of crude oil[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2024, 46(2): 402-411. DOI: 10.11781/sysydz202402402.

原油中咔唑类参数运移示踪效应的驱替模拟实验

赵守钰¹, 徐耀辉¹, 严刚¹, 韩欣², 刘保磊³, 钟鸣⁴, 李姗姗¹

1. 长江大学 资源与环境学院 油气地球化学与环境湖北省重点实验室, 武汉 430100;

2. 中国石油 长庆油田分公司 长庆实业集团有限公司, 西安 710018;

3. 长江大学 油气钻采工程湖北省重点实验室, 武汉 430100;

4. 中国地质大学(北京) 能源学院, 北京 100089

摘要: 油气运移研究对油气勘探与开发至关重要, 受原油黏度、复杂化学组成及潜在的多种地质因素影响, 原油运移方向与路径的确定难度较大。分子地球化学参数是研究油气运移规律的有效方法之一, 实际成藏过程中的这些参数受其形成、相对组成以及演化程度等因素的影响。在实验室条件下可实现单一因素控制下的分子参数效应, 采用室内驱替模拟实验的方法, 在填砂管上进行油驱水实验, 利用 C_{18} 固相萃取柱分离与富集不同运移距离吸附油中的咔唑类化合物, 考察原油中咔唑类化合物的运移示踪规律。结果表明, 咔唑类参数 1-4-MCA、1,8-1,7-DMCA、1,8-2,4-DMCA、1,8-2,5-DMCA、1,8-2,7-DMCA 比值均随着运移距离的增加而显著增大, 特别是全屏蔽型与全裸露型异构体比值 1,8-2,4-DMCA 和 1,8-2,5-DMCA 的增长幅度可达 63.97% 和 35.50%, 这些参数具备作为良好的运移示踪参数的潜质; 而参数苯并[a][c]咔唑所表现出的运移示踪规律与前人部分实际油藏运移研究不符, 可能是苯并咔唑类化合物的运移受其本身构型和其他地质条件的影响, 建议该参数在应用到油气运移示踪研究时须谨慎使用。实验结果可为原油运移示踪参数研究提供有效的方法借鉴, 但在实际地质应用时仍需结合分子动力学等手段对相关参数进行验证与优选。

关键词: 咔唑类化合物; 驱替模拟; 地质色层分馏效应; 原油运移

中图分类号: TE135

文献标识码: A

DOI: 10.11781/sysydz202402402

Displacement simulation experiments of migration effect on carbazole parameters of crude oil

ZHAO Shouyu¹, XU Yaohui¹, YAN Gang¹, HAN Xin², LIU Baolei³, ZHONG Ming⁴, LI Shanshan¹

1. Hubei Key Laboratory of Oil and Gas Geochemistry and Environment,

College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China;

2. Changqing Industrial Group Co., Ltd., PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an, Shaanxi 710018, China;

3. Hubei Key Laboratory of Oil and Gas Drilling and Production Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China;

4. College of Energy and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100089, China

Abstract: The investigation of oil and gas migration plays a vital role in the field of oil and gas exploration and development. Determining the direction and path of crude oil migration is challenging due to factors such as crude oil viscosity, complex chemical composition, and geological influences. Molecular geochemical parameters are a valuable tool for studying petroleum migration, although they can be affected by factors like compound formation, distribution, and maturation. One approach involves simulating these parameters under controlled laboratory conditions to isolate their individual effects. This study establishes a sandy-packed system to simulate oil-driven experiments and uses a C_{18} solid-phase extraction column to analyze carbazole compound fractions at different migration distances. The findings indicate that certain carbazole parameters, such as 1-4-MCA, 1,8-1,7-DMCA, 1,8-2,4-DMCA, 1,8-2,5-DMCA, and 1,8-2,7-DMCA, increase significantly with transport

收稿日期 (Received): 2023-06-09; 修订日期 (Revised): 2024-02-01; 出版日期 (Published): 2024-03-28.

作者简介: 赵守钰 (1998—), 男, 硕士生, 有机地球化学专业。E-mail: 2315326996@qq.com.

通信作者: 徐耀辉 (1972—), 男, 教授, 博士生导师, 从事有机地球化学和油气成藏研究。E-mail: yaohuixu@126.com.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41972122) 资助。

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

distances. Notably, fully shielded and fully exposed isomers like 1,8-/2,4-DMCA and 1,8-/2,5-DMCA show enrichment levels of up to 63.97% and 35.50%, making them potential indicators of oil migration. However, parameters related to benzo [a]/[c] carbazole show inconsistencies with previous findings, likely due to intrinsic configurations and varying geological conditions that must be taken into account. The experimental results presented in this study offer insights for assessing specific reservoirs, with a recommendation to also consider molecular kinetics when selecting molecular parameters.

Key words: carbazole compound; displacement simulation; geochromatographic effect; crude oil migration

油气运移研究对原油的勘探与开发至关重要。受原油黏度、复杂化学组成及潜在的多种地质因素影响,原油运移方向与路径的确定成为了石油地质综合研究中难度较大的环节^[1]。其中,原油的运移示踪研究是指通过储层中原油的物理参数和地球化学指标,重建和追溯油藏形成过程中原油的分布和聚集通道,以定位储层的充注点,并进一步预测烃源灶的准确方位,这些研究的主要理论基础是成熟度梯度渐变原理和地质色层分馏效应^[2-3]。在一个油藏/油田或者含油气区带范围内,源自同一烃源灶的原油,先期充注的原油成熟度相对低于后期充注的原油,因此成熟度最高的原油分布在最接近油藏充注点的地带,原油成熟度显著降低的方向,理论上即为原油运移充注的方向^[4]。同时,由于地质色层分馏效应的存在,原油中不同类型或同类型不同异构体的化合物在运移过程中会不同程度地吸附在地层介质中,改变了这些化合物在原油中的含量,因而可利用这些化合物相对含量的变化来指示原油运移的方向^[5]。

用于示踪油气运移方向和路径的方法主要有地球化学分析、构造剖面演化分析、原油物性梯度递变分析、实验模拟和数值模拟分析等,其中地球化学分析方法应用尤为广泛,主要包括碳同位素分析、包裹体分析、饱和烃、芳烃以及含氮、氧、硫杂原子非烃化合物分布特征的分析^[6-8]。自 ENGLAND 等^[2] 建立砂岩储层中原油充注模型以来,含氮化合物中的咔唑、苯并咔唑及其烷基取代同系物作为广泛应用的油气运移方向和充注途径示踪分子标志物被不断报道^[9-13]。咔唑分子中 N-H 官能团上的氢原子极易与地层介质表面负电性高的原子形成氢键,导致咔唑类化合物可逆或不可逆地吸附在输导层中,不同分子结构的烷基咔唑衍生物的极性存在明显差异,导致相关化合物的吸附效果也存在区别,进而沿原油运移路径上产生了地质色层分馏效应^[14]。因此,可以根据不同类型的咔唑类化合物在原油中的绝对含量或相关参数比值的变化规律,来推断油气运移的方向和路径。目前,常用参

数有咔唑类化合物总量、1-/4-甲基咔唑(1-/4-MCA)、1,8-/1,7-二甲基咔唑(1,8-/1,7-DMCA)、1,8-/2,4-二甲基咔唑(1,8-/2,4-DMCA)、1,8-/2,5-二甲基咔唑(1,8-/2,5-DMCA)、1,8-/2,7-二甲基咔唑(1,8-/2,7-DMCA)等^[14-16]。一般而言,原油及烃源岩抽提物中的有机含氮化合物主要包括非碱性吡咯类型(如咔唑类化合物及其烷基衍生物)和碱性吡啶类型,而非碱性咔唑类化合物主要由咔唑、苯并咔唑、二苯并咔唑 3 个系列组成,其中前 2 个系列存在较普遍且较容易用色谱质谱法(GC-MS)检测,相关研究和应用报道较多^[16-19]。目前用于分离原油中含氮化合物的方法主要包括两步法^[20-22]和一步法^[21-24]。其中,两步法多以中性氧化铝柱和硅胶柱联合使用,原油去除沥青质后用中性氧化铝吸附柱分离出非烃,再用硅胶吸附柱分离出中性含氮化合物。两步法分离效果较好,但所需试剂量偏大。相比较而言,一步法所使用的分离柱多为 C₁₈ 固相吸附柱,去除沥青质的原油可直接使用该类型分离柱一步洗脱出所需的中性含氮化合物。该方法操作相对简易快捷,但分离效果稍差于两步法。

虽然原油中咔唑类有机含氮化合物相关的运移示踪参数获得了广泛的应用与认可,但在以往的研究中,普遍做法是用有机试剂从含油岩心中萃取出可溶有机质或直接从开发油井收集原油,并经过一定的分离手段获得其中的含氮化合物,然后采用气相色谱—质谱联用技术对咔唑类化合物进行检测分析,剖析咔唑类化合物的分布特征,从而根据相关计算参数在构造平面上的等值线递变趋势来判断油气运移的方向。然而,一个油藏/油田或者含油气区带范围内的原油,在油气充注与运移过程中,除了受地质色层分馏效应的影响,同时也会受到物源输入、沉积环境、成熟度、微生物降解等多种因素的综合影响^[25-29]。因此,这些相关参数的有效性需通过实验室模拟来建立相关的理论。近年来,随着分子动力学和计算机模拟方法的出现,通过计算原油中不同化合物与岩石矿物吸附能的大小,或者目标分子化合物的偶极矩、体积和表面积

等相关化学参数,从理论角度论证了原油运移过程中这些化合物发生地质色层分馏效应的可能^[30-35],这为排除其他因素对原油中化合物地质色层分馏效应研究的影响提供了一个思路,但分子动力学与计算机模拟过程并不能完全代表和展现原油中化合物在运移路径上的分馏行为。

本文以原油中咪唑类含氮化合物为研究对象,借助室内驱替模拟实验方法,在填砂管中进行油水实验,将地质条件下高度复杂的原油运移系统简单化,有效排除输导层矿物组成的复杂性、物源输入、沉积环境、成熟度等因素对原油中咪唑类运移分馏效应的影响,采用一步法对不同运移距离石英砂吸附油中的咪唑类化合物进行分离,并结合气相色谱—质谱分析手段,剖析运移路径上相关运移示踪参数的变化规律,以期为类似油气运移示踪参数的研究提供一个有效的技术借鉴和参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

驱替模拟实验所用填砂管为亚克力材质的圆柱形管道,长 120.00 cm、内径 2.50 cm、外径 4.00 cm,两端为螺纹密封结构。填砂管内填充材料为天然石英砂颗粒,目数为 80~100。为了防止有机污染,所有石英砂放入马弗炉中加热至 450 °C 并保持 24 h。实验所用原油取自渤海湾盆地秦皇岛油田,含氮化合物较为丰富,但该原油经历了生物降解,黏度较大,不适合直接驱替。因此,本次研究中采用煤油对原油进行了稀释($V_{\text{原油}}:V_{\text{煤油}}=1:4$),稀释后的配比油黏度为 13.15 mPa·s,且稀释所用煤油在使用前用中性氧化铝进行了纯化处理,并使用 GC-MS

分析确保空白。

1.2 填砂管的制备

在填砂管两端各安装一根内径 3.00 mm 的不锈钢管线,作为原油驱替的进口端和出口端;所有与驱替相关的管线使用二氯甲烷进行了多次清洗,且填砂管内壁使用纯化煤油进行了多次冲洗。用冷却至常温下的石英砂填充管柱,在填充过程中不断用橡皮锤敲击管柱外壁,使石英砂尽量填充均匀、紧实。且在两端塞入适量的脱脂棉,防止驱替过程中石英砂堵塞管线。最后,分别采用气测法与饱和 NaCl 盐水(浓度 0.2%)称重法测得填砂管的气测有效渗透率和孔隙度分别为 $2\ 400\times 10^{-3}\ \mu\text{m}^2$ 和 38.30%。

1.3 原油的驱替模拟与样品采集

原油的驱替模拟实验在图 1 所示的装置上进行。本研究实验模拟油驱水的过程,全程在室温条件下进行,且石英砂饱和水过程已在测量孔隙度时完成。驱替采用恒速驱替,流速恒定为 0.01 mL/min。为了防止油驱水过程中油沿内壁穿流,并尽可能使填砂管内充满原油以及使油中化合物与石英砂充分吸附,以便后续获取足量吸附油,在驱替过程中填砂适当倾斜,使出口端在上,进口端在下。当驱替至出口端几乎不再出水时,再驱替约 5.00 mL 模拟油后停止驱替,驱替结束后填砂管进口端石英砂已完全被原油包裹,填砂管中间到出口端逐渐可见少量白色石英砂,这与前人运移模拟实验中的现象相同^[36-37]。驱替结束后,将填砂管均等切割为 4 段,每段长 30.00 cm。先去除靠近切割面左右各约厚 0.50 cm 的石英砂,以排除切割过程中造成的污染;然后在每个切割处左右各取约

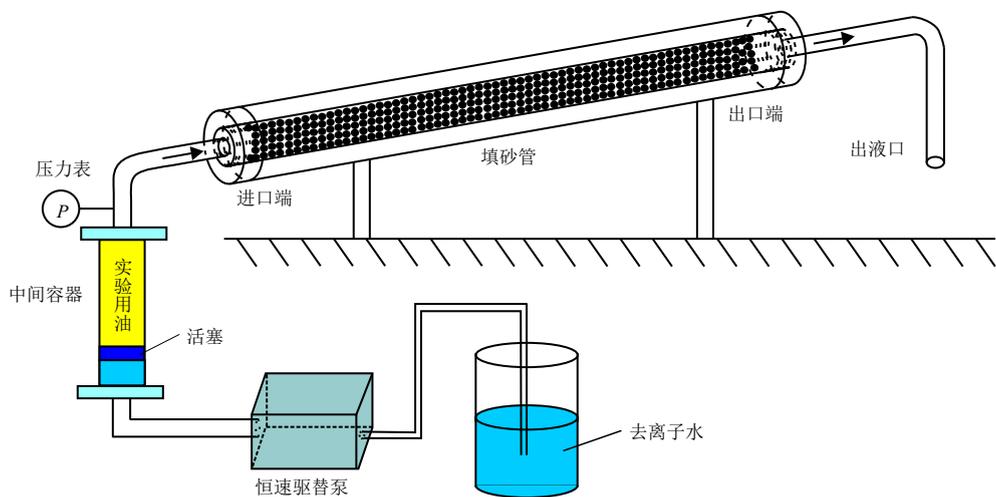


图 1 原油驱替模拟装置示意

Fig.1 Schematic diagram of crude oil displacement simulator

厚 1.0 cm 石英砂, 共计 2.0 cm 厚的石英砂作为该切割点位的样品, 进口端和出口端同样取厚 2.0 cm 的石英砂, 合计不同距离点样品 5 个, 并用二氯甲烷进行索氏热抽提 72 h 获得石英砂吸附油。

1.4 含氮化合物的分离与 GC-MS 分析

咔唑类化合物的分离根据文献报道中的一步法进行^[21-23]。首先称 120.00~150.00 mg 油样, 加入适量正己烷, 超声波震荡 5.00 min 后静置过夜, 使用脱脂棉过滤以去除沥青质。将脱沥青质后样品浓缩至约 1.00 mL, 再转移至正己烷润湿过的 C₁₈ 固相萃取小柱。少量多次缓慢加入正己烷 3.00~5.00 mL, 这个过程会洗脱出饱和烃、芳烃及少量非烃化合物, 随后缓慢加入 5.00 mL 二氯甲烷, 洗脱出非烃馏分, 馏分中主要包含了含氮化合物和酚类物质。将非烃馏分浓缩至 0.50 mL, 并加入 100.00 μL 硅烷化试剂 (BSTFA), 60.00 °C 加热 2 h, 冷却后再加入苯基咔唑标样进行 GC-MS 上机检测。含氮化合物分离所用 C₁₈ 固相萃取柱购买自安捷伦科技(中国)有限公司。

GC-MS 分析在 Agilent 6890B-5977 BMSD 气相色谱—质谱联用仪上完成。色谱柱为 HP-5MS (60.00 m × 250.00 μm × 0.25 μm), 以氦气为载气, 流速为 1.00 mL/min, 脉冲不分流方式进样, 进样口初始温度为 300 °C。升温程序为初始温度 50 °C 恒温 1 min, 以 8 °C/min 升温至 150 °C, 再以 4 °C/min 升温至 310 °C, 保持 13 min。质谱仪为 Agilent-5977B 四极杆质谱仪, 四极杆温度为 150 °C。EI 离子源轰击能量为 70 eV, 温度为 230 °C。扫描方法为全扫描 (50~550 amu) 和选择离子扫描同时进行, 主要离子包括: m/z 167、181、195、217、231、243、245 等, 化合物的相对定量分析采用选择离子扫描信号的质量色谱图进行, 通过手动积分获得相关化合物的峰面积, 并计算相关参数比值。

2 结果与讨论

2.1 咔唑类化合物的识别与鉴定

咔唑具有对称的分子结构, 由 2 个苯环和中间

的一个吡咯环组成 (图 2a), 当苯环不同碳位上的 H 原子被甲基取代则会生成烷基咔唑, 主要包括一甲基咔唑 (C₁-咔唑) 和二甲基咔唑 (C₂-咔唑); 当任意一个苯环上 a, b, c 任意位置 2 个相邻碳位的甲基被苯环取代则会形成苯并咔唑 (图 2b); 当咔唑分子中 2 个苯环上同时发生苯环取代反应, 则会形成二苯并咔唑 (图 2c)。烷基咔唑、苯并咔唑和二苯并咔唑 3 个系列均是原油中常见的咔唑类化合物, 其中, 最受关注与广泛应用的为烷基咔唑中的 C₀—C₂ 咔唑系列和苯并咔唑^[14, 16, 27]。

本文研究参照前人已发表文献中相关化合物的质量色谱图特征、保留时间等资料^[27, 34], 对不同运移距离石英砂吸附油中咔唑类化合物进行了识别与鉴定, 主要包括咔唑、一甲基咔唑、二甲基咔唑和苯并咔唑。在 5 个吸附油中均检测到了丰富的咔唑类化合物, 图 3 为驱替入口端吸附油中咔唑类化合物的质量色谱图, 其中咔唑 (CA, m/z 167, 图 3a)、一甲基咔唑 (MCA, m/z 181, 图 3b)、二甲基咔唑 (DMCA, m/z 195, 图 3c) 和乙基咔唑 (ECA, m/z 195, 图 3c) 属于同系物, 可以在相同的保留时间范围内检出, 而苯并咔唑 (BCA, m/z 217, 图 3d) 由于分子量相对较大, 出峰时间较烷基咔唑类化合物要晚, 因此需要在单独的保留时间坐标轴上标出。本文研究在不同运移距离的吸附油中识别出的咔唑类化合物主要包括 4 种 MCA、13 种 DMCA、3 种 ECA 和 3 种 BCA, 具体化合物的出峰顺序、质量色谱图特征见图 3, 对应化合物的名称、简写及类型见表 1。

2.2 咔唑类化合物的运移分馏规律

原油中的咔唑类化合物属于非烃中的极性化合物, 咔唑分子的吡咯环上 N 原子具有较强的电负性。N-H 键上的电子对会受到 N 原子的强烈吸引, 使 N-H 键上的 H 原子几乎呈质子状态并带上部分正电荷, 从而易与输导层中电负性高的原子形成氢键, 最终导致运移分馏效应的产生^[33, 38-39]。且 H 原子质子化程度越高, 咔唑类化合物极性越强, 对应的化合物就越容易被吸附^[14], 因此可以借

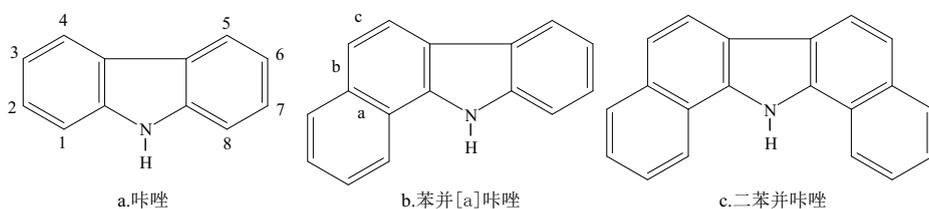


图 2 咔唑、苯并 [a] 咔唑和二苯并咔唑的分子结构

Fig.2 Molecular structure of carbazole, benzo [a] carbazole and dibenzocarbazole

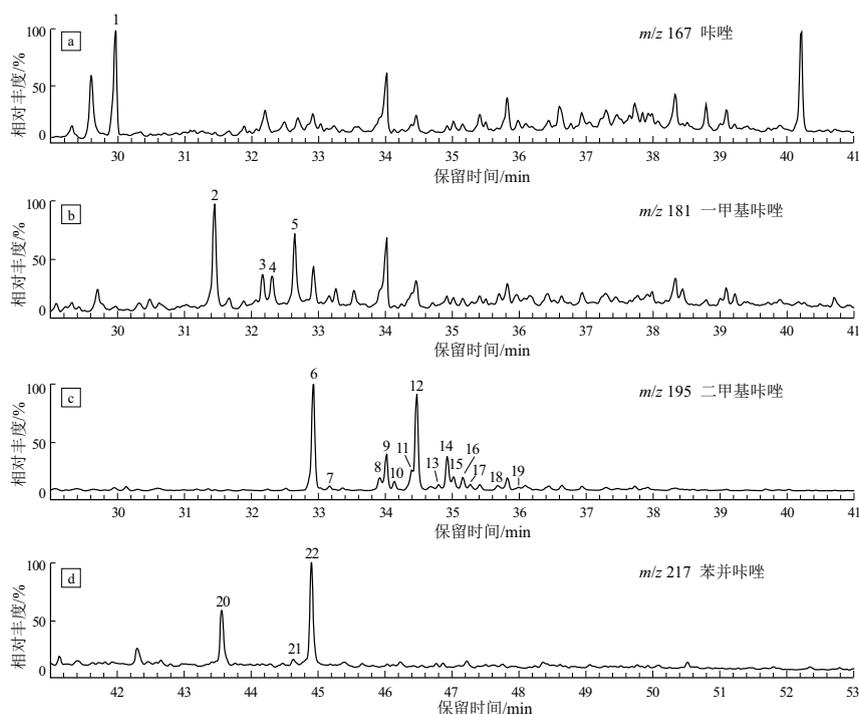


图 3 原油驱替装置入口端吸附油中咔唑类化合物的质量色谱
图中峰号表示的化合物名称见表 1。

Fig.3 Mass chromatograms of carbazole compounds in adsorbed oil at inlet end of crude oil displacement simulator

表 1 吸附油中咔唑化合物鉴定结果

Table 1 Identification results of carbazole compounds in adsorbed oil

峰号	分子式	化合物名称	英文名称(简写)	类型
1	C ₁₂ H ₉ N	咔唑	Carbazole (CA)	全裸露
2	C ₁₃ H ₁₁ N	1-甲基咔唑	1-Methylcarbazole (4-MCA)	半屏蔽
3	C ₁₃ H ₁₁ N	3-甲基咔唑	2-Methylcarbazole (2-MCA)	全裸露
4	C ₁₃ H ₁₁ N	2-甲基咔唑	3-Methylcarbazole (3-MCA)	全裸露
5	C ₁₃ H ₁₁ N	4-甲基咔唑	4-Methylcarbazole (4-MCA)	全裸露
6	C ₁₄ H ₁₃ N	1,8-二甲基咔唑	1,8-Dimethylcarbazole (1,8-DMCA)	全屏蔽
7	C ₁₄ H ₁₃ N	1-乙基咔唑	1-Eethylcarbazole (1-ECA)	半屏蔽
8	C ₁₄ H ₁₃ N	1,3-二甲基咔唑	1,3-Dimethylcarbazole (1,3-DMCA)	半屏蔽
9	C ₁₄ H ₁₃ N	1,6-二甲基咔唑	1,6-Dimethylcarbazole (1,6-DMCA)	半屏蔽
10	C ₁₄ H ₁₃ N	1,7-二甲基咔唑	1,7-Dimethylcarbazole (1,7-DMCA)	半屏蔽
11	C ₁₄ H ₁₃ N	1,4-二甲基咔唑	1,4-Dimethylcarbazole (1,4-DMCA)	半屏蔽
11'	C ₁₄ H ₁₃ N	4-乙基咔唑	4-Eethylcarbazole (4-ECA)	全裸露
12	C ₁₄ H ₁₃ N	1,5-二甲基咔唑	1,5-Dimethylcarbazole (1,5-DMCA)	半屏蔽
12'	C ₁₄ H ₁₃ N	3-乙基咔唑	3-Eethylcarbazole (3-ECA)	全裸露
13	C ₁₄ H ₁₃ N	2,6-二甲基咔唑	2,6-Dimethylcarbazole (2,6-DMCA)	全裸露
14	C ₁₄ H ₁₃ N	2,7-二甲基咔唑	2,7-Dimethylcarbazole (2,7-DMCA)	全裸露
15	C ₁₄ H ₁₃ N	1,2-二甲基咔唑	1,2-Dimethylcarbazole (1,2-DMCA)	半屏蔽
16	C ₁₄ H ₁₃ N	2,4-二甲基咔唑	2,4-Dimethylcarbazole (2,4-DMCA)	全裸露
17	C ₁₄ H ₁₃ N	2,5-二甲基咔唑	2,5-Dimethylcarbazole (2,5-DMCA)	全裸露
18	C ₁₄ H ₁₃ N	2,3-二甲基咔唑	2,3-Dimethylcarbazole (2,3-DMCA)	全裸露
19	C ₁₄ H ₁₃ N	3,4-二甲基咔唑	3,4-Dimethylcarbazole (3,4-DMCA)	全裸露
20	C ₁₆ H ₁₁ N	苯并[a]咔唑	Benzo[a]carbazole (BC[a])	未定
21	C ₁₆ H ₁₁ N	苯并[b]咔唑	Benzo[b]carbazole (BC[b])	未定
22	C ₁₆ H ₁₁ N	苯并[c]咔唑	Benzo[c]carbazole (BC[c])	未定

注:全裸露型指 1 和 8 号碳位上氢原子均未被烷基取代;半屏蔽型指 1 和 8 号碳位上只有一个氢原子被烷基取代;全屏蔽型指 1 和 8 号碳位上氢原子均被烷基取代。

助不同类型咔唑类化合物在地质输导层中被吸附的难易程度来进行油气运移研究。图 4 为不同运

移距离吸附油中咔唑类化合物的质量色谱图,通过对比发现,随着运移距离的增加,无论是一甲基咔

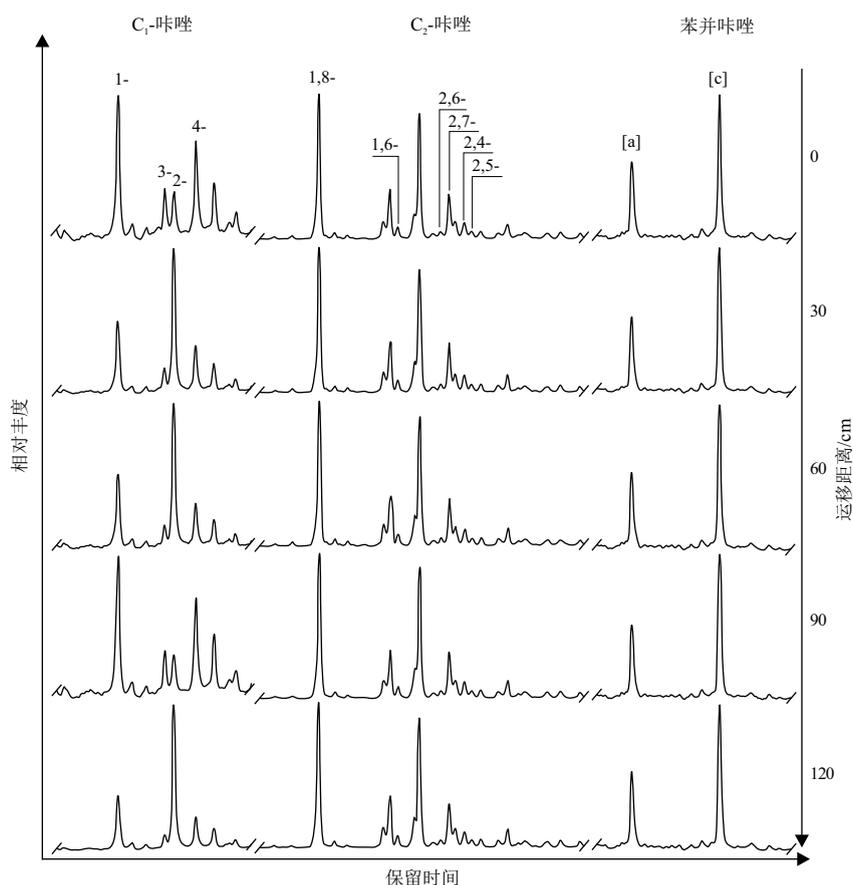


图4 不同运移距离咔唑类化合物质量色谱

Fig.4 Mass chromatograms of carbazole compounds with different migration distances

唑、二甲基咔唑还是苯并咔唑,目标化合物的相对丰度在质量色谱图上均无显著变化,这可能是由于吸附油中咔唑类化合物本身绝对含量较低,对应化合物的峰面积和峰高均较小,导致无法观察到显著的运移分馏现象。为了更清楚直接地反映咔唑类化合物的运移分馏规律,前人的研究关注充注路径上不同运移距离原油中咔唑类化合物的绝对浓度变化,但化合物的绝对浓度容易受到化合物的含量影响,当化合物含量低时会使定量结果出现无规律变化,这一点在前人研究中多有报道^[21-22,25,27]。本次研究中的目标化合物积分发现其峰面积和峰高均较小,因此更多的讨论是关于咔唑类化合物运移分馏参数的变化特征,其中常用参数包括 1-/4-MCA、1,8-/1,7-DMCA、1,8-/2,4-DMCA、1,8-/2,5-DMCA、1,8-/2,7-DMCA 和苯并[a]/[c] 咔唑^[16-18,25,39]。本文研究采用对应化合物的色谱峰的峰面积比值来计算这些参数,峰面积的划定方式参考文献^[41],具体计算结果见表2。图5为不同运移距离吸附油中运移分馏参数的变化特征,可以明显看出参数 1-/4-MCA、1,8-/1,7-DMCA、1,8-/2,4-DMCA、1,8-/2,5-DMCA、1,8-/2,7-DMCA

表2 不同运移距离石英砂吸附油咔唑类化合物运移参数

Table 2 Migration parameters of carbazole compounds of quartz sand adsorbed oil at different migration distances

参数	运移距离				
	0 cm	30 cm	60 cm	90 cm	120 cm
1-/4-MCA	1.32	1.60	1.68	1.61	1.74
1,8-/1,7-DMCA	11.35	11.92	13.00	13.75	13.77
1,8-/2,4-DMCA	8.27	8.44	9.19	12.13	13.56
1,8-/2,5-DMCA	12.28	14.30	15.09	15.73	16.64
1,8-/2,7-DMCA	3.23	3.07	3.47	3.49	3.85
[a]/[c]	0.54	0.57	0.61	0.59	0.64

比值均随着运移距离的增加显著增大(图5 a-e),即分别从 1.32、11.35、8.27、12.28、3.23 增至 1.74、13.77、13.56、16.64、3.85,增幅分别为 31.82%、21.32%、63.97%、35.50%、19.20%,这些参数随运移距离增加而表现出的变化趋势与前人从实际油藏研究中总结的变化规律一致^[18,41-42]。且这些参数的增长幅度都较为显著,尤其是参数 1-/4-MCA、1,8-/2,4-DMCA 和 1,8-/2,5-DMCA 的增幅均超过了 30.00%,可优先使用这 3 个参数作为咔唑类化合物的运移分馏参数。但是,本文研究中参数苯并

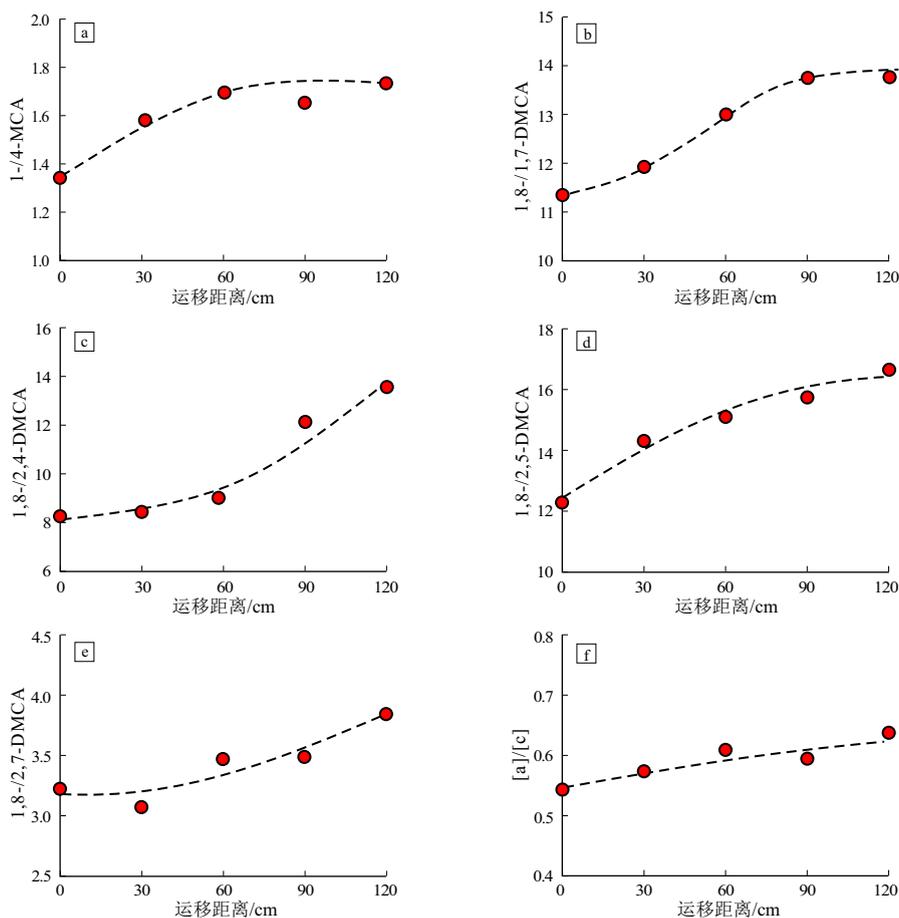


图 5 咔唑类迁移参数随着距离的变化特征

Fig.5 Characteristics of variation of carbazole migration parameters with distance

[a]/[c] 咔唑也随着运移距离的增加而缓慢增加,这与部分实际油藏的研究结论相反^[28,43-44],可能的原因在 2.3 节进行讨论。

2.3 咔唑类化合物的运移分馏机理讨论

原油中咔唑类化合物运移分馏效应的产生主要取决于不同化合物与输导层形成氢键能力的大小,这主要由化合物的分子结构决定。由图 2 可知,咔唑分子苯环上 1~8 号碳位上的 H 原子均可被烷基取代形成烷基咔唑,这些烷基取代基会对 N-H 官能团产生不同的屏蔽效应和空间位阻效应,具有不同取代基位置和个数的咔唑类化合物与输导层形成氢键的能力也就不同^[34]。可以看出,1 号碳位甲基较 4 号碳位更靠近 N-H 官能团,会产生更大的屏蔽效应和空间位阻效应,使得 1-MCA 更不容易被输导层吸附,可以运移至更远距离,因此参数 1-/4-MCA 随着运移距离增加而增大(图 5 a)。HAN 等^[34]通过分子模拟发现 4-MCA 与输导层形成氢键的能力明显较 1-MCA 要强,也佐证了本文实验结果的可靠性。同理,在二甲基咔唑异构体中,1,8-DMCA 是全屏蔽型异构体,N-H 官能团受

到影响最大,极大地削弱了其周围介质形成氢键的能力。对比而言,1,7-DMCA 的分子结构中,紧邻 N-H 官能团的仅有 1 号碳位被甲基取代,另外一个取代位则是远离 N-H 官能团的 7 号碳位,因此 1,7-DMCA 属于半屏蔽型异构体。而 2,4-DMCA、2,5-DMCA 和 2,7-DMCA 中 2 个烷基取代位均远离 N-H 官能团,取代基对 N-H 官能团影响较弱,因此这 3 个异构体属于全裸露型异构体,分子形成氢键的能力较强。综上所述,不同异构体烷基咔唑类化合物在输导层中发生吸附作用的顺序为全裸露型>半屏蔽型>全屏蔽型,随运移距离的增加,同源原油中相应化合物的相对浓度依次增高。如 1,8-DMCA 比 1,7-DMCA、2,4-DMCA、2,5-DMCA 和 2,7-DMCA 形成氢键的能力均要弱,因此参数 1,8-/1,7-DMCA、1,8-/2,4-DMCA、1,8-/2,5-DMCA、1,8-/2,7-DMCA 均随运移距离的增加而明显增大(图 5 b-e)。且 2,4-DMCA 和 2,5-DMCA 中取代基对化合物吸附能力的影响最小,与全屏蔽型 1,8-DMCA 吸附能力的差距最大,因此随着运移距离的增加,参数 1,8-/2,4-DMCA

和1,8-2,5-DMCA的增长幅度可达63.97%和35.50%,在原油运移示踪研究中可优先使用。全屏蔽型异构体与任一裸露型异构体相对丰度的比值是目前普遍被接受的油气运移咔唑类参数,且此类参数在实际油藏研究中已经展现出良好的规律性^[14-15]。

有研究表明,苯并[a]咔唑对水相的亲合力大于苯并[c]咔唑,因此随着运移距离的增加,苯并[a]咔唑会优先被吸附,从而导致参数苯并[a]/[c]咔唑逐渐减小^[28,31]。然而从分子结构上来看,苯并[a]咔唑分子结构似线形,而苯并[c]咔唑分子结构呈半球状,二者相比,线性分子苯并[a]咔唑运移速度相对较快,而半球状分子苯并[c]咔唑运移较慢。因此,沿着油气运移方向,线性分子异构体相对富集,参数苯并[a]/[c]咔唑逐渐增大^[45-46]。同时在色谱图中也能看出苯并[a]咔唑先于苯并[c]咔唑出峰,苯并[a]咔唑相对富集,随运移距离增加,该参数逐渐增大^[14]。另外,有研究发现,在实际油藏研究过程中,生物降解、原油成熟度对咔唑类运移参数有着不同程度的影响,特别是对参数苯并[a]/[c]咔唑影响很大^[47-48]。生物降解对苯并咔唑的含量和分布具有明显的控制作用,且抗降解能力苯并[b]咔唑>苯并[c]咔唑>苯并[a]咔唑;随着成熟度增加,苯并[a]咔唑相对于苯并[c]咔唑会增加^[48-49]。因此,综合来看,参数苯并[a]/[c]咔唑在应用到油气运移示踪研究时须谨慎使用,应考虑到成熟度、保存条件等因素。

3 结论

(1)为了考察单一条件(运移距离)下咔唑类化合物参数的运移效应,本文针对富含咔唑类化合物的典型原油开展了实验室驱替模拟实验。结果表明,烷基咔唑类化合物形成氢键的能力与烷基取代所在的碳位紧密相关,即全裸露型>半屏蔽型>全屏蔽型。因此1-4-MCA、1,8-1,7-DMCA、1,8-2,4-DMCA、1,8-2,5-DMCA、1,8-2,7-DMCA可能是良好的运移示踪参数。而苯并咔唑的模拟实验结果与以往认识并不一致,可能其主控因素并非运移距离,而是多种因素(成熟度、生物降解等)共同作用所致。

(2)本文研究油气运移仅考虑了单一运移距离因素,针对具体地区的实际地质条件还需进一步优化和完善模拟方法,并选取不同程度生物降解原油进行模拟实验,同时结合分子动力学等理论分析可对相关参数进行进一步验证与优选,为实际地质

应用提供更加有效的分子地球化学运移参数。

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

赵守钰、徐耀辉、严刚参与论文框架设计及撰写工作;刘保磊、钟鸣参与实验设计;严刚完成实验操作;韩欣、李珊珊负责稿件校对。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。

The study was designed and the manuscript was drafted by ZHAO Shouyu, XU Yaohui and YAN Gang. The experiment was designed by LIU Baolei and ZHONG Ming. The experimental operation was made by YAN Gang. The proofreading of the manuscript was completed by HAN Xin and LI Shanshan. All the authors have read the last version of paper and consented for submission.

参考文献:

- [1] 纪红,陈湘飞.油气运移地球化学示踪研究进展[J].广东石油化学工业学院学报,2020,30(6):19-23.
JI Hong, CHEN Xiangfei. An overview of recent progress in geochemical tracing of hydrocarbon migration [J]. Journal of Guangdong University of Petrochemical Technology, 2020, 30(6): 19-23.
- [2] ENGLAND W A, MACKENZIE A S, MANN D M, et al. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface [J]. Journal of the Geological Society, 1987, 144(2): 327-347.
- [3] YAMAMOTO M. Fractionation of azaarenes during oil migration [J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(4/6): 389-402.
- [4] 李美俊,王铁冠.油藏地球化学在勘探中的研究进展及应用:以北部湾盆地福山凹陷为例[J].地学前缘,2015,22(1):215-222.
LI Meijun, WANG Tieguan. The progress and application of reservoir geochemistry in hydrocarbon exploration: an example from the Fushan Depression, Beibuwan Basin, South China Sea [J]. Earth Science Frontiers, 2015, 22(1): 215-222.
- [5] LI M, LARTER S R, STODDART D, et al. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: derivation of migration-related geochemical parameters [J]. Geological Society, London, Special Publications, 1995, 86: 103-123.
- [6] 李多丽,关平.中国油气二次运移的研究现状及展望[J].北京大学学报(自然科学版),2004,40(4):658-668.
LI Duoli, GUAN Ping. Research situation and prospect of hydrocarbon migration in China [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2004, 40(4): 658-668.
- [7] 乔锦琪,刘洛夫,高晓庆,等.油气运移示踪应用及有效性分析:以准噶尔盆地白家海凸起侏罗系八道湾组油气为例[J].矿物岩石地球化学通报,2023,42(1):107-121.
QIAO Jinqi, LIU Luofu, SHANG Xiaoqing, et al. Application and effectiveness analysis of the hydrocarbon-migration tracing: a case study of hydrocarbons from the Jurassic Badaowan Formation of the Baijiahai high in the Junggar Basin, China [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2023, 42(1): 107-121.
- [8] 金之钧,张发强.油气运移研究现状及主要进展[J].石油与天然气地质,2005,26(3):263-270.

- JIN Zhijun, ZHANG Faqiang. Status and major advancements in study of hydrocarbon migration [J]. *Oil & Gas Geology*, 2005, 26(3): 263-270.
- [9] STODDART D P, HALL P B, LARTER S R, et al. The reservoir geochemistry of the Eldfisk Field, Norwegian North Sea [J]. Geological Society, London, Special Publications, 1995, 86: 257-279.
- [10] CLEGG H, WILKES H, OLDENBURG T, et al. Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and source rocks from the Sonda de Campeche, Gulf of Mexico [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(1/3): 183-194.
- [11] LI Maowen, OSADETZ K G, YAO Huanxin, et al. Unusual crude oils in the Canadian Williston Basin, southeastern Saskatchewan [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 28(7/8): 477-488.
- [12] WANG Tieguan, LI Sumei, ZHANG Shuichang. Oil migration in the Lunnan region, Tarim Basin, China based on the pyrrolic nitrogen compound distribution [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2004, 41(1/3): 123-134.
- [13] 刘洛夫, 徐新德. 含氮化合物与石油运移研究 [J]. *勘探家*, 1996, 1(2): 33-37.
LIU Luofu, XU Xinde. Studies on nitrogen compounds and petroleum migration [J]. *Explorationist*, 1996, 1(2): 33-37.
- [14] 李婧婧, 汤达祯, 杨永毅. 咪唑类化合物的运移示踪机理及应用 [J]. *油气地质与采收率*, 2008, 15(5): 38-41.
LI Jingjing, TANG Dazhen, YANG Yongyi. Migration tracing mechanism of carbazole compounds and its application [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2008, 15(5): 38-41.
- [15] ZHANG Liuping, LI Maowen, WANG Yang, et al. A novel molecular index for secondary oil migration distance [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2487.
- [16] 张敏, 梅博文, 向廷生. 原油中的咪唑类化合物 [J]. *科学通报*, 1997, 42(22): 2411-2414.
ZHANG Min, MEI Bowen, XIANG Tingsheng. Carbazole-type compounds in crude oils [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(8): 669-672.
- [17] 陈传平, 包建平, 朱翠山. 1-甲基咪唑的结构参数及其热稳定性 [J]. *地质科技情报*, 2006, 25(2): 57-59.
CHEN Chuanping, BAO Jianping, ZHU Cuishan. Molecular structural parameters and thermal stability of 1-methylcarbazole [J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2006, 25(2): 57-59.
- [18] 赵红静, 何保田, 尹太举, 等. 以中性含氮化合物的分馏作用确定低熟油运移路径 [J]. *断块油气田*, 2006, 13(4): 18-20.
ZHAO Hongjing, HE Baotian, YIN Taiju, et al. Determining migration pathway of low maturity oil from fractional distillation of neutral nitrogen compounds [J]. *Fault-Block Oil & Gas Field*, 2006, 13(4): 18-20.
- [19] 卢青, 包建平. 咪唑类化合物的地球化学意义及应用 [J]. *广东石油化工学院学报*, 2013, 23(6): 20-23.
LU Qing, BAO Jianping. The overview of research progress on carbazole compounds [J]. *Journal of Guangdong University of Petrochemical Technology*, 2013, 23(6): 20-23.
- [20] 段毅, 孙涛, 吴保祥, 等. 鄂尔多斯盆地马岭油田延 10 油层组油气运移特征与机理 [J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2009, 36(1): 1-7.
- DUAN Yi, SUN Tao, WU Baoxiang, et al. Characteristics and mechanism of migration of crude oil in Yan-10 subsection of the Yanan Formation of the Maling Oilfield in Ordos Basin, China [J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2009, 36(1): 1-7.
- [21] 张亚和, 史权, 何俊辉, 等. 固相萃取法对原油中咪唑类含氮化合物的分离 [J]. *分析测试学报*, 2008, 27(S1): 252-255.
ZHANG Yahe, SHI Quan, HE Junhui, et al. Separation and determination of carbazoles in crude oil by SPE/GC-MS method [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2008, 27(S1): 252-255.
- [22] 李素梅, 张爱云, 王铁冠, 等. 原油中吡咯类化合物的分离方法研究 [J]. *石油实验地质*, 1999, 21(3): 278-281.
LI Sumei, ZHANG Aiyun, WANG Tieguan, et al. Separation methods of pyrrolic compounds in crude oil [J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1999, 21(3): 278-281.
- [23] 包建平, 马安来. 原油中烷基苯酚和中性含氮化合物的快速分离与分析 [J]. *江汉石油学院学报*, 1998, 20(2): 1-5.
BAO Jianping, MA Anlai. Rapid separation and analysis of phenols and neutral nitrogen compounds in crude oils [J]. *Journal of Jianghan Petroleum Institute*, 1998, 20(2): 1-5.
- [24] 王汇彤, 徐冠军, 游建昌, 等. 原油中中性氮和烷基酚化合物的分离制备及分析应用 [J]. *石油实验地质*, 2003, 25(3): 310-313.
WANG Huitong, XU Guanjun, YOU Jianchang, et al. Separation and determination of neutral nitrogen compounds and alkylphenols in crude oil [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2003, 25(3): 310-313.
- [25] 张枝焕, 王铁冠, 吴水平, 等. 原油中部分吡咯类含氮化合物运移参数的适用性 [J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2004, 31(2): 162-167.
ZHANG Zhihuan, WANG Tieguan, WU Shuiping, et al. Discussion on effects of pyrrolic nitrogen compound parameters on petroleum migration [J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2004, 31(2): 162-167.
- [26] 李素梅, 庞雄奇, 黎茂稳, 等. 低熟油、烃源岩中含氮化合物分布规律及其地球化学意义 [J]. *地球化学*, 2002, 31(1): 1-7.
LI Sumei, PANG Xiongqi, LI Maowen, et al. Characteristics of pyrrolic nitrogen compounds and their geochemical significance in oils and rocks of Bamianhe Oilfield, Eastern China [J]. *Geochimica*, 2002, 31(1): 1-7.
- [27] 李素梅, 张爱云, 王铁冠. 原油中吡咯类含氮化合物的分布型式 [J]. *石油与天然气地质*, 2000, 21(2): 118-122.
LI Sumei, ZHANG Aiyun, WANG Tieguan. Distribution pattern of pyrrolic nitrogen compound in crude oils [J]. *Oil & Gas Geology*, 2000, 21(2): 118-122.
- [28] 黎茂稳. 油气二次运移研究的基本思路和几个应用实例 [J]. *石油勘探与开发*, 2000, 27(4): 11-19.
LI Maowen. Quantification of petroleum secondary migration distances: fundamentals and case histories [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2000, 27(4): 11-19.
- [29] 倪春华, 包建平, 张宝, 等. 吡咯类化合物及其在油气运移中的应用 [J]. *新疆石油地质*, 2005, 26(4): 428-431.
NI Chunhua, BAO Jianping, ZHANG Bao, et al. Pyrrolic compounds and application in hydrocarbon migration [J]. *Xinjiang*

- Petroleum Geology, 2005, 26(4): 428-431.
- [30] LARTER S R, BOWLER B F J, LI M, et al. Molecular indicators of secondary oil migration distances [J]. *Nature*, 1996, 383(6601): 593-597.
- [31] VAN DUIN A C T, LARTER S R. Application of molecular dynamics calculations in the prediction of dynamical molecular properties [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(5/7): 1043-1050.
- [32] 杨祿, 李美俊, 刘晓强, 等. 甲基二苯并咪吩的吸附性及油藏充注途径示踪机理之 Connolly 分子表面计算证明 [J]. *地球化学*, 2017, 46(4): 367-372.
YANG Lu, LI Meijun, LIU Xiaoqiang, et al. Using connolly surface to characterize the adsorption of methyl dibenzothiofenenes, and their chemical mechanism as molecular tracer for oil filling pathways [J]. *Geochimica*, 2017, 46(4): 367-372.
- [33] LI Meijun, LIU Xiaoqiang, WANG Tieguan, et al. Fractionation of dibenzofurans during subsurface petroleum migration: based on molecular dynamics simulation and reservoir geochemistry [J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 115: 220-232.
- [34] HAN Qiuya, LI Meijun, LIU Xiaoqiang, et al. Fractionation of alkylated carbazoles in petroleum during subsurface migration: evidence from molecular simulation and application in sandstone reservoirs [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 191: 107308.
- [35] 李美俊, 刘晓强, 韩秋雅, 等. 分子模拟在油气地球化学中的应用研究进展 [J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(4): 919-930.
LI Meijun, LIU Xiaoqiang, HAN Qiuya, et al. Progress of molecular simulation application research in petroleum geochemistry [J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(4): 919-930.
- [36] 侯平, 周波, 罗晓容. 石油二次运移路径的模式分析 [J]. *中国科学(D辑 地球科学)*, 2004, 34(S1): 162-168.
HOU Ping, ZHOU Bo, LUO Xiaorong. Pattern analysis of secondary oil migration path [J]. *Science China (Earth Sciences)*, 2004, 34(S1): 162-168.
- [37] 侯平, 罗晓容, 樊长江, 等. 石油二次运移不同模式条件下含油饱和度测量 [J]. *石油与天然气地质*, 2008, 29(4): 533-536.
HOU Ping, LUO Xiaorong, FAN Changjiang, et al. An experimental study of oil saturation in different secondary migration modes [J]. *Oil & Gas Geology*, 2008, 29(4): 533-536.
- [38] 张利文, 李美俊, 杨福林. 二苯并咪唑地球化学研究进展及作为油藏充注示踪标志物的化学机理 [J]. *石油与天然气地质*, 2012, 33(4): 633-639.
ZHANG Liwen, LI Meijun, YANG Fulin. Progress of geochemical research on dibenzofuran and its chemical mechanism as molecular tracer for oil charging pathways [J]. *Oil & Gas Geology*, 2012, 33(4): 633-639.
- [39] 王传刚, 王铁冠, 谢明亮, 等. 运用吡咯类化合物分析彩南油田充注过程 [J]. *新疆石油地质*, 2004, 25(1): 61-64.
WANG Chuangang, WANG Tieguan, XIE Mingliang, et al. Application of pyrrolic compounds in analysis of hydrocarbon migration and recharging regularities in Cainan Oilfield, Junggar Basin [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2004, 25(1): 61-64.
- [40] 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.
- [41] 王海华, 丁启光. 含氮化合物在东营凹陷南斜坡油气运移中的应用 [J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2009, 28(2): 17-21.
WANG Haihua, DING Qiguang. Application of nitrogen compounds in tracing hydrocarbon migration in south slope of Dongying Sag [J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science)*, 2009, 28(2): 17-21.
- [42] 张富昌, 林承焰, 何金先, 等. 西峰油田延长组长 8 油层组油气运移特征研究 [J]. *陕西科技大学学报*, 2016, 34(5): 109-113.
ZHANG Fuchang, LIN Chengyan, HE Jinxian, et al. Study on the migration of crude oil in Chang-8 subsection of the Yanchang Formation, Xifeng Oilfield [J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2016, 34(5): 109-113.
- [43] 邹伟. 含氮化合物在东濮凹陷西斜坡油气运移研究中的应用 [J]. *石油天然气学报*, 2005, 27(3): 284-288.
ZOU Wei. Application of nitrogen compounds in tracing hydrocarbon migration in the west slope belt of Dongpu Sag [J]. *Journal of Jiangnan Petroleum Institute*, 2005, 27(3): 284-288.
- [44] 吴旗, 包建平, 朱翠山. 利用含氮化合物研究卞闵杨地区油气运移 [J]. *石油天然气学报*, 2014, 36(4): 21-25.
WU Qi, BAO Jianping, ZHU Cuishan. Study of oil-gas migration in Bianminyong area by using nitrogenous compounds [J]. *Journal of oil and Gas Technology*, 2014, 36(4): 21-25.
- [45] 薛楠, 吕修祥, 朱光有, 等. 油气藏定位研究进展 [J]. *天然气地球科学*, 2022, 33(1): 63-77.
XUE Nan, LYU Xiuxiang, ZHU Guangyou, et al. Research progress of oil and gas reservoir positioning [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2022, 33(1): 63-77.
- [46] 刘洛夫, 霍红, 李超, 等. 利用咔唑类化合物研究油气的运移: 以塔里木盆地环阿瓦提凹陷志留系古油藏为例 [J]. *石油实验地质*, 2006, 28(4): 366-369.
LIU Luofu, HUO Hong, LI Chao, et al. Study of petroleum migration of the Silurian ancient pools around Awati Sag in the Tarim Basin using carbazole compounds [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2006, 28(4): 366-369.
- [47] 刘俊海, 陈小宏, 杨香华, 等. 胡庆油田湖相原油咔唑类化合物的地球化学特征 [J]. *沉积学报*, 2006, 24(1): 123-128.
LIU Junhai, CHEN Xiaohong, YANG Xianghua, et al. Geochemical characteristics of carbazole compounds in lacustrine oils in Huqing Oilfield [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2006, 24(1): 123-128.
- [48] 刘俊海, 杨香华. 原油中吡咯类含氮化合物运移参数的适用性 [J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2008, 30(4): 155-158.
LIU Junhai, YANG Xianghua. Applicability of pyrrolic nitrogen compound migration parameter in crude oil [J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 2008, 30(4): 155-158.
- [49] 黄海平, 任芳祥, LARTER S R. 生物降解作用对原油中苯并咪唑分布的影响 [J]. *科学通报*, 2002, 47(16): 1271-1275.
HUANG Haiping, REN Fangxiang, LARTER S R. Influence of biodegradation on benzocarbazole distributions in reservoir oils [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(20): 1734-1739.