

文章编号: 0253-2697(2021)05-0623-11 DOI: 10.7623/syxb202105006

# 不同洗脱法分离沥青质吸附烃的对比

方朋<sup>1</sup> 吴嘉<sup>1</sup> 李勃天<sup>2</sup> 王选策<sup>3</sup> 钟宁宁<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京)新能源与材料学院 北京 102249;  
3. 云南大学地球系统科学研究中心 云南昆明 650500)

**摘要:** 沥青质是烃源岩抽提物和原油中具有复杂分子结构的重组分,能够吸附很多小分子烃类。前人多利用各种洗脱法来分离被沥青质吸附的小分子烃类,但并未进行系统对比。利用川西北矿山梁地区的天然沥青样品,通过沉淀法、抽提法、离心法和柱层析法分离沥青质中的吸附烃。研究表明,不同的洗脱法对沥青质吸附烃的分离效果是不同的,这会使产物的族组成及部分分子标志物产生分馏。沉淀法、抽提法对沥青质吸附烃的分离效果有限,而离心法能够明显分离出吸附组分。部分分子标志物参数的变异揭示了样品中游离烃遭受了中等—严重程度的生物降解,而吸附烃则得到了沥青质的保护,能够在一定程度上反映更真实的地球化学信息。

**关键词:** 沥青质; 吸附烃; 洗脱; 分馏; 生物降解; 长江沟组

中图分类号: TE122.1 文献标识码: A

## Comparison of separation of asphaltene adsorbed hydrocarbons by different elution methods

Fang Peng<sup>1</sup> Wu Jia<sup>1</sup> Li Botian<sup>2</sup> Wang Xuance<sup>3</sup> Zhong Ningning<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;  
2. College of New Energy and Materials, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;  
3. Research Centre for Earth System Science, Yunnan University, Yunnan Kunming 650500, China)

**Abstract:** Asphaltene is a heavy fraction with complex molecular structure in source rock extracts and crude oils, and can adsorb many small-molecule hydrocarbons. Although a variety of elution methods have been test so far for separating the trapped small-molecule hydrocarbons from the asphaltene matrix, no attempt has been made to systematically compare their efficiencies. In this study, adsorbed hydrocarbons were extracted from the natural asphalt samples in the Kuangshanliang area of Northwest Sichuan by extraction, centrifugation and column chromatography. The results showed that different elution methods varied in separation efficiency, with centrifugation being much more effective than precipitation or extraction. This led to fractionation on the group composition of the product and some molecular markers. Variations of some molecular marker parameters revealed that free hydrocarbons in the samples underwent moderate to severe biodegradation, whereas the adsorbed hydrocarbons were largely preserved and therefore could serve as more reliable geochemical markers.

**Key words:** asphaltene; adsorbed hydrocarbons; elution; fractionation; biodegradation; Changjiangou Formation

引用: 方朋, 吴嘉, 李勃天, 王选策, 钟宁宁. 不同洗脱法分离沥青质吸附烃的对比[J]. 石油学报, 2021, 42(5): 623-633. 653.

Cite: FANG Peng, WU Jia, LI Botian, WANG Xuance, ZHONG Ningning. Comparison of separation of asphaltene adsorbed hydrocarbons by different elution methods[J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(5): 623-633. 653.

沥青质是烃源岩抽提物和原油中结构最复杂的族组分。以往对沥青质结构的研究有很多, Yen<sup>[1]</sup>曾把沥青质的结构分为6个层次:基本结构单元片、缔合束、胶束、超胶束或集合体、簇状物、絮凝体或小球。近年来, Mullins等<sup>[2-5]</sup>又提出了“Yen-Mullins”模型,即沥青质分子由单个中等大小的多环芳香烃以及周围的烷

烃取代基组成;这些分子可以自缔合形成沥青质纳米聚集体,其外部主要是烷烃取代基;纳米聚集体还可以进一步聚集形成团簇。沥青质缔合体能够以胶体的形式稳定存在于原油体系中。从来源上讲,沥青质被认为主要来自干酪根共价键的早期断裂,可以理解为是干酪根的碎片<sup>[6]</sup>,故其具有像干酪根一样的“大分子

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目“含水体系中二苯并噻吩热稳定性的实验研究”(No. 41403049)和油气资源与探测国家重点实验室自主课题项目“沥青质次级结构与中小分子的相互作用”(PRP/indep-3-1715)资助。

第一作者: 方朋,男,1995年1月生,2018年获中国石油大学(北京)资源勘查工程专业学士学位,现为中国石油大学(北京)地质学专业博士研究生,主要从事有机地球化学研究。Email: 2018211036@student.cup.edu.cn

通信作者: 吴嘉,男,1984年1月生,2006年获北京大学应用化学专业学士学位,2013年获法国克莱蒙费朗第二大学岩石学专业博士学位,现为中国石油大学(北京)副教授,主要从事实验地球化学及油气地球化学研究。Email: jia.wu@cup.edu.cn

网状结构”；同时又具有前述的自缔合性质，所以很多小分子有机物可以通过吸附或包裹作用被沥青质束缚<sup>[7]</sup>。那些通过非共价键作用被束缚的小分子组分，通常被认为是在沥青质生成时就存在的。这些小分子组分得到了沥青质结构的有效保护，较少受到次生蚀变的影响，具有一定的原生性，包含了很多重要的地球化学信息<sup>[8]</sup>。

沥青质从原油或烃源岩抽提物中沉淀分离时，不可避免地会有小分子有机物与之发生共沉淀<sup>[9]</sup>，而洗脱法既是提纯沥青质的过程，也是分离与沥青质共沉淀组分的过程。实际上，通过非共价键吸附/包裹的共沉淀组分以及通过共价键键合在沥青质大分子上的小分子，都属于沥青质束缚组分。对于沥青质束缚组分的研究有很多<sup>[10]</sup>，其中，分离束缚组分较为常见的方法有洗脱法<sup>[11-44]</sup>、氧化降解法<sup>[9, 15-25]</sup>和热解法等<sup>[26-37]</sup>。洗脱法一般用于分离吸附烃，对沥青质的处理主要是溶剂溶解-再沉淀以及沉淀剂抽提，不同研究者在溶剂选择、剂油比、沉淀和提取时间等细节上略有差异<sup>[12-13, 29-30, 38-39]</sup>。虽然洗脱法是公认的分离沥青中束缚强度较弱的吸附组分的有效方法，但是不同的洗脱流程对沥青质吸附组分的分离效果会有差别，进而影响对吸附烃地球化学信息的解读，甚至影响后续对包裹组分和键合组分的分离。因此，笔者采用分步洗脱（沉淀—抽提—离心法）和一步洗脱（离心法）来分离沥青质中的吸附烃，通过对比产物的族组成和分子标志物参数的变化，研究不同洗脱法对沥青质吸附烃的分离效果及地球化学意义。

## 1 实验

### 1.1 样品来源

四川盆地龙门山中段—北段下寒武统长江沟组普遍发育固体沥青<sup>[40]</sup>。其中，矿山梁—碾子坝构造沥青脉发育规模最大<sup>[41]</sup>。研究表明，下寒武统的古沥青脉来源于震旦系陡山沱组优质烃源岩，该套烃源岩于572~559 Ma期间生成了低熟稠油，稠油进入灯影组形成古油藏；印支期该区发生构造抬升，发育裂缝和断层，灯影组古油藏也发生抬升，稠油沿着裂缝或断层向上运移到下寒武统长江沟组<sup>[42]</sup>；长江沟组因构造抬升接近地表，其中的稠油受到了水洗、逸散、生物降解和非生物氧化等后期改造作用<sup>[43]</sup>，从而形成了现今的沥青脉。实验样品即选自该区区长江沟组沥青。

### 1.2 沥青质洗脱分离实验

相关实验在油气资源与探测国家重点实验室完成，实验中所用试剂均为分析纯级别。首先，用二氯甲烷对粉碎至60~80目的沥青样品抽提7 d。然后，对

抽提物进行常规族组分分离，先用石油醚沉淀出沥青质；再利用硅胶-氧化铝层析柱分离可溶质T0，即依次通过石油醚、二氯甲烷和石油醚（体积百分比为2:1）混合溶剂、二氯甲烷和甲醇（体积百分比为9:1）混合溶剂淋洗饱和烃、芳香烃及非烃<sup>[44]</sup>。

#### 1.2.1 分步洗脱实验

(1) 沉淀法：称取约100 mg 沥青质，溶于约2 mL 二氯甲烷中，再加入100 mL 石油醚，搅拌0.5 h，静止放置12 h，沉淀沥青质。过滤分离出沥青质L1，滤液为第1步脱附组分T1。(2) 抽提法：将L1溶于约2 mL 二氯甲烷中，将脱脂棉装满经过抽提的滤纸筒。将L1迅速转移到滤纸筒，使其分散在脱脂棉中，挥发至近干后用石油醚抽提120 h，抽提液为第2步脱附组分T2。抽提结束后，用二氯甲烷回流收集得到沥青质L2。(3) 离心法：将L2溶于5~6 mL 二氯甲烷中，每次取约2 mL于100 mL 玻璃离心管中，向离心管中加入50~60 mL 石油醚，静置0.5 h。将离心管放入离心机中以3500 r/min离心20 min。离心结束后，移出离心管中的上层清液，再用石油醚反复进行离心洗涤，直至上层清液无色。合并所有的上层清液，即为第3步脱附组分T3；收集离心管底部的沥青质L3。最后，利用柱层析法对T1、T2、T3分别进行族组分分离，得到饱和烃、芳香烃及非烃（图1）。

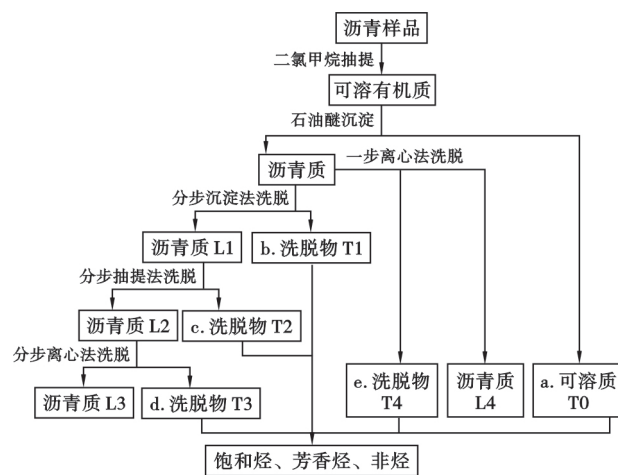


图1 沥青质洗脱实验流程

Fig. 1 Flow chart of asphaltene elution experiment

#### 1.2.2 一步洗脱实验

称取约200 mg 沥青质，直接采用前述离心法对其进行洗脱实验。最后，同样利用柱层析法对从沥青质中洗脱出的组分T4进行族组分分离，得到饱和烃、芳香烃及非烃（图1）。

#### 1.3 产物分析

对实验分离得到的饱和烃、芳香烃分别进行气相色谱-质谱分析，分析使用Agilent 6890GC-5975i MS气

质联用仪。仪器的相关参数为:配置 HP-5MS(5%的苯基甲基聚硅氧烷)熔融石英毛细管柱(内径为 60 m × 0.25 mm 膜厚 0.25 μm) 载气为氦气 流量为 1 mL/min, 进样口温度为 300 °C 不分流进样。饱和烃升温程序为:起始温度为 50 °C(1 min) 以 20 °C/min 升至 120 °C(1 min) 以 3 °C/min 升至 310 °C(20 min)。芳香烃升温程序为:起始温度为 80 °C(1 min) 以 3 °C/min 升至 310 °C(18 min)。质谱分析中离子源采用 EI 源,电离能为 70 eV,质谱扫描范围为  $m/z$  在 50 ~ 450,数据采集方式为全扫描/多离子(SCAN/SIM)同时采集。

## 2 实验结果

与以往的研究类似,沥青抽提物中直接沉淀分离

出的可溶质 T0 是游离组分,而从沥青质中洗脱出的洗脱物 T1—T4 是吸附组分<sup>[7]</sup>。在实验中,沥青抽提物的产率为 35.6% 其中沥青质占绝大多数。抽提物中游离的饱和烃产率极低,仅为 0.4%;芳香烃和非烃的产率稍高,分别为 3.9% 和 2.8%(表 1)。对于沥青质吸附组分而言,分步洗脱中,T1 与 T2 的族组成类似,非烃的产率占优,芳香烃次之,饱和烃最少;然而 T3 出现了反常,其饱和烃的产率明显升高,与非烃相当,芳香烃产率最低。沥青质分步洗脱分离的饱和烃、芳香烃及非烃的总产率(三步洗脱的产率和)依次升高,分别为 2.2%、3.8% 和 9.9%。一步洗脱中,T4 的饱和烃、芳香烃、非烃的含量也依次升高,分别为 0.8%、1.5%、3.3%(表 1)。

表 1 实验中不同组分的产率

Table 1 Yield of different components in experiment

分离产物类型	分离样品	质量/ mg	产物质量/mg				产率/%				饱芳比	回收率/%
			饱和烃	芳香烃	非烃	沥青质	饱和烃	芳香烃	非烃	沥青质		
常规产物	抽提物	362.0	1.3	14.1	10.0	353.4	0.4	3.9	2.8	97.6	0.09	104.6
分步沉淀产物			0.5	3.0	6.4	93.7	0.5	2.7	5.8	84.8	0.17	
分步抽提产物	沥青质	110.5	0.4	0.5	2.7	88.8	0.4	0.5	2.4	80.4	0.80	91.7
分步离心产物			1.5	0.7	1.8	83.8	1.4	0.6	1.6	75.8	2.14	
一步离心产物	沥青质	239.8	2.0	3.5	7.9	231.9	0.8	1.5	3.3	96.7	0.57	102.3

游离烃组分的特征与前人的报道相似<sup>[41]</sup>:饱和烃 TIC 图有明显的 UCM(Unresolved Complex Mixture) [图 2(a)]; 孕甾烷( $C_{21}$  和  $C_{22}$ ) 形成 2 个强峰,正常甾烷具有  $C_{29}$  优势 [图 3(a)]; 三环萜烷的优势明显,以  $C_{23}$  为主峰,藿烷类化合物齐全,可检到伽马蜡烷 [图 4(a)] 以及 25-降藿烷 [图 5(a)]; 芳香烃馏分中,二环和三环化合物的丰度较低,四环和部分五环化合物构成主要峰群 [图 6(a)]。在吸附烃中,T1 和 T2 的饱和烃 TIC 图呈双峰态,可见 UCM [图 2(b) 和图 2(c)]; T3 和 T4 的饱和烃 TIC 图很相似,均呈单峰态,主峰分别为  $nC_{25}$  和  $nC_{24}$ ,T4 的正构烷烃低碳数部分还可见以  $nC_{17}$  为主峰的峰型 [图 2(d) 和图 2(e)]。在 T1—T4 中,孕甾烷( $C_{21}$  和  $C_{22}$ ) 相对丰度远低于正常甾烷,正常甾烷的  $C_{29}$  优势逐渐减弱 [图 3(b) —图 3(e)]; 三环萜烷的相对丰度明显低于藿烷 [图 4(b) —图 4(e)]; 25-降藿烷的分布与游离烃的相似 (图 5)。T1 和 T2 的芳香烃馏分以三环和四环化合物为主,T3 的芳香烃化合物明显减少,T4 的芳香烃组分中菲占绝对优势,三环至五环化合物均有分布 (图 6)。

研究统计了部分具有代表性的分子标志物参数(表 2)。作为常用的环境参数,T0—T4 中姥鲛烷/植烷(Pr/Ph) 比值为 0.43 ~ 0.71,伽马蜡烷/ $C_{30}$  藿烷比值为 0.16 ~ 0.32,反映了还原的沉积环境以及水体咸化

和分层的特征<sup>[45]</sup>。Ts/Tm 比值在 T1—T4 中变化不大(0.78 ~ 1.20),而 T0 中该值明显偏小,为 0.47。T0—T4 中  $C_{31}$  藿烷 22S/(22S + 22R) 比值较稳定(0.52 ~ 0.60)。  $C_{21}$  三环萜/ $C_{30}$  藿烷、孕甾烷/正常甾烷、 $C_{29}$  甾烷  $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ 、 $C_{29}$  甾烷  $\alpha\alpha\alpha 20S/(20S + 20R)$  4 个参数的值在 T1—T4 中浮动不大,但在 T0 中显著偏大。 $C_{27}$ — $C_{29}$  规则甾烷的相对含量在 T1—T4 中变化不大,而 T0 中  $C_{29}$  甾烷含量明显偏高。芳香烃化合物中,9-MP/ $\Sigma$ MP 的值在 T0 和 T1 中偏高,为 0.66 和 0.51; 而该值在 T2—T4 中仅分布在 0.20 ~ 0.30。甲基菲指数(MPI1 和 MPI2) 在 T3 中异常偏高,其余的产物中基本一致。芴(FL)、二苯并呋喃(DBF)、二苯并噻吩(DBT) 的相对含量在 T0—T4 中出现了较大变化,T0 中二苯并噻吩的相对含量显著偏高。

## 3 讨论

### 3.1 游离烃中分子标志物参数的变异

沥青质大分子结构能对吸附烃起到一定的保护作用,使其受次生变化影响较小,这导致游离烃中某些分子标志物参数明显不同于吸附烃(图 7)。就甾烷成熟度参数  $C_{29}$  甾烷  $\alpha\alpha\alpha 20S/(20S + 20R)$  而言,游离烃中该值基本达到平衡,而吸附烃中该值明显未达到平衡。前者指示沥青成熟,而后者指示沥青低熟<sup>[46]</sup>。实际

上,前人已经通过多种方法证实沥青是低熟的,且其等效镜质体反射率约为0.6%<sup>[40]</sup>。因此,游离烃中C<sub>29</sub>甾烷 $\alpha\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$ 值发生了变异。与C<sub>29</sub>甾烷 $\alpha\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$ 相比,游离烃中C<sub>31</sub>藿烷 $22S/(22S+22R)$ 并未变异,该值在游离烃和吸附烃中均基本达到

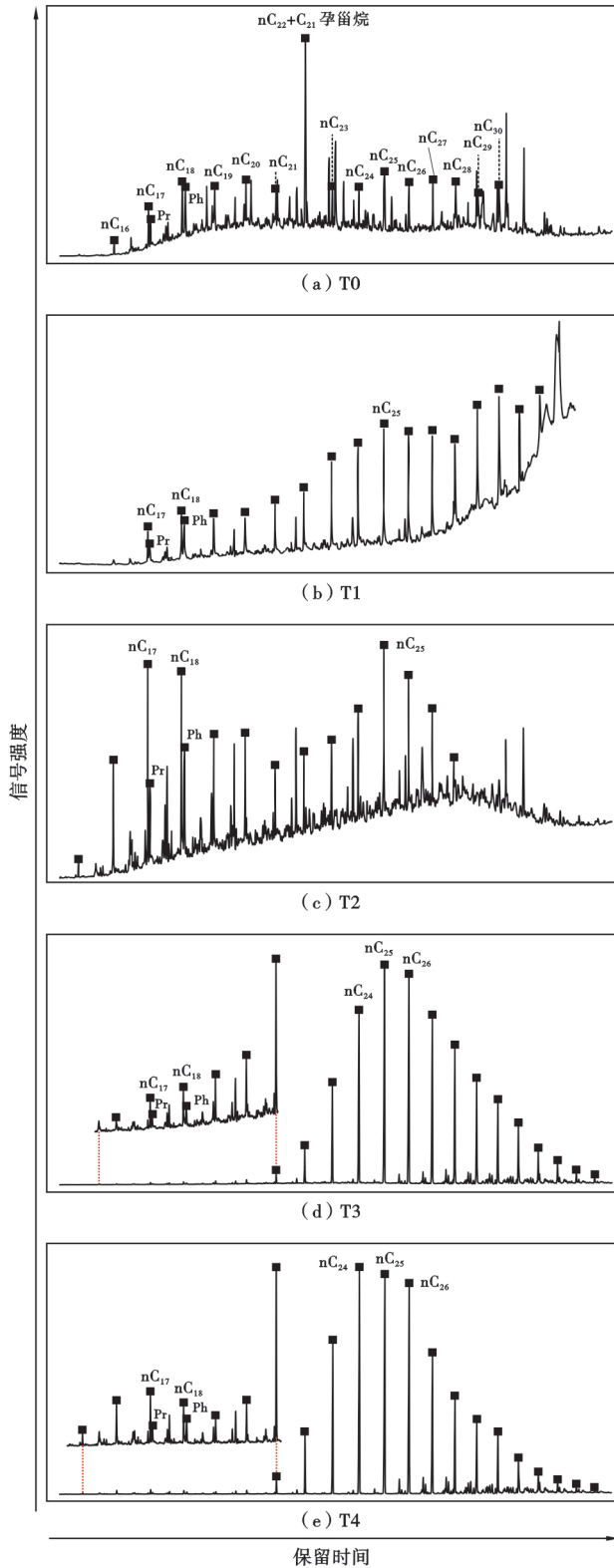


图2 饱和烃组分 TIC 图

Fig. 2 TIC diagram of saturated hydrocarbon components

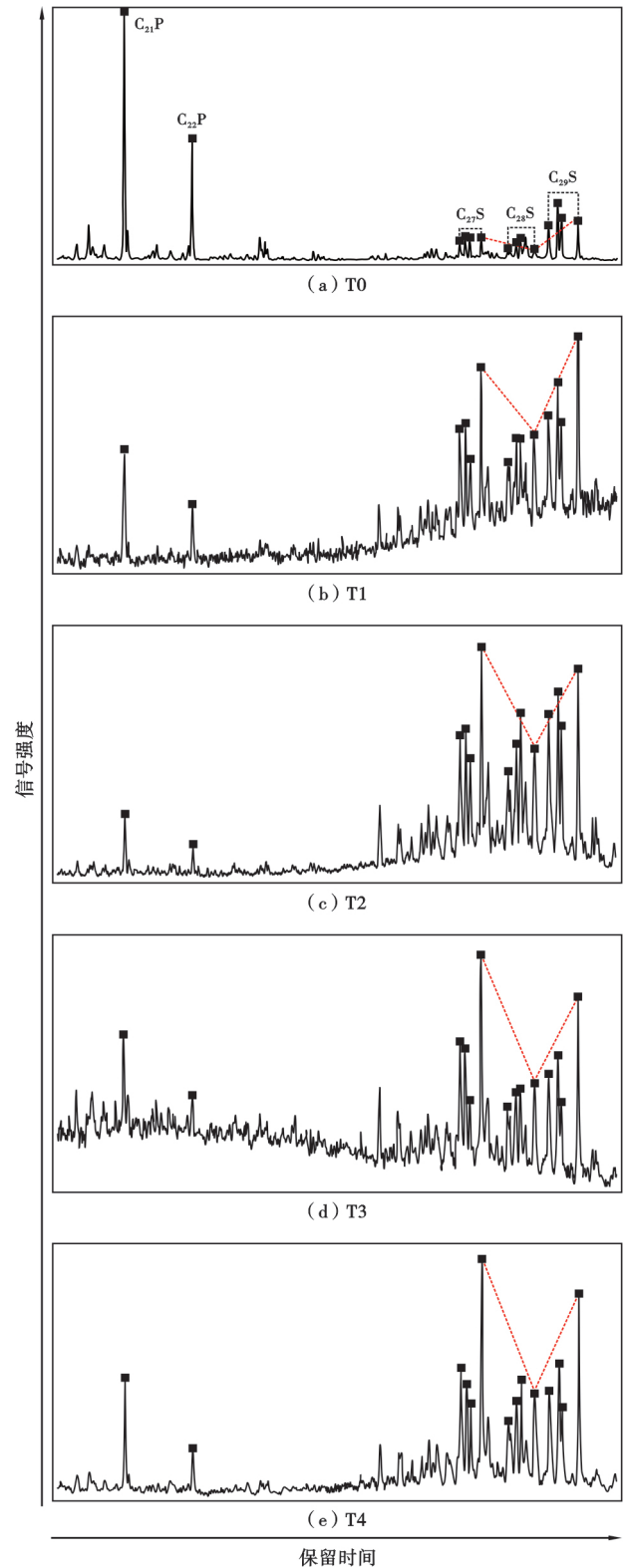


图3 m/z = 217 质量色谱

Fig. 3 The m/z = 217 mass chromatogram

平衡。但由于C<sub>31</sub>藿烷 $22S/(22S+22R)$ 适用的成熟度区间更窄,其值在镜质体反射率R<sub>o</sub>为0.50%~0.60%时就达到0.55~0.60的平衡值<sup>[47]</sup>,故其值也反映沥青是低熟的。

$C_{29}$  甾烷  $\alpha\alpha\alpha 20S/(20S + 20R)$  和  $C_{31}$  藿烷  $22S/(22S + 22R)$  变化的不一致性不是偶然的。研究表明,  $C_{31}$  升藿烷的 22R 和 22S 两个异构体的浓度在生物降解过程中以大致相近的速率减少, 导致其比值基本不变<sup>[47-48]</sup>; 而生物降解作用对甾烷具有选择性, 通常甾烷

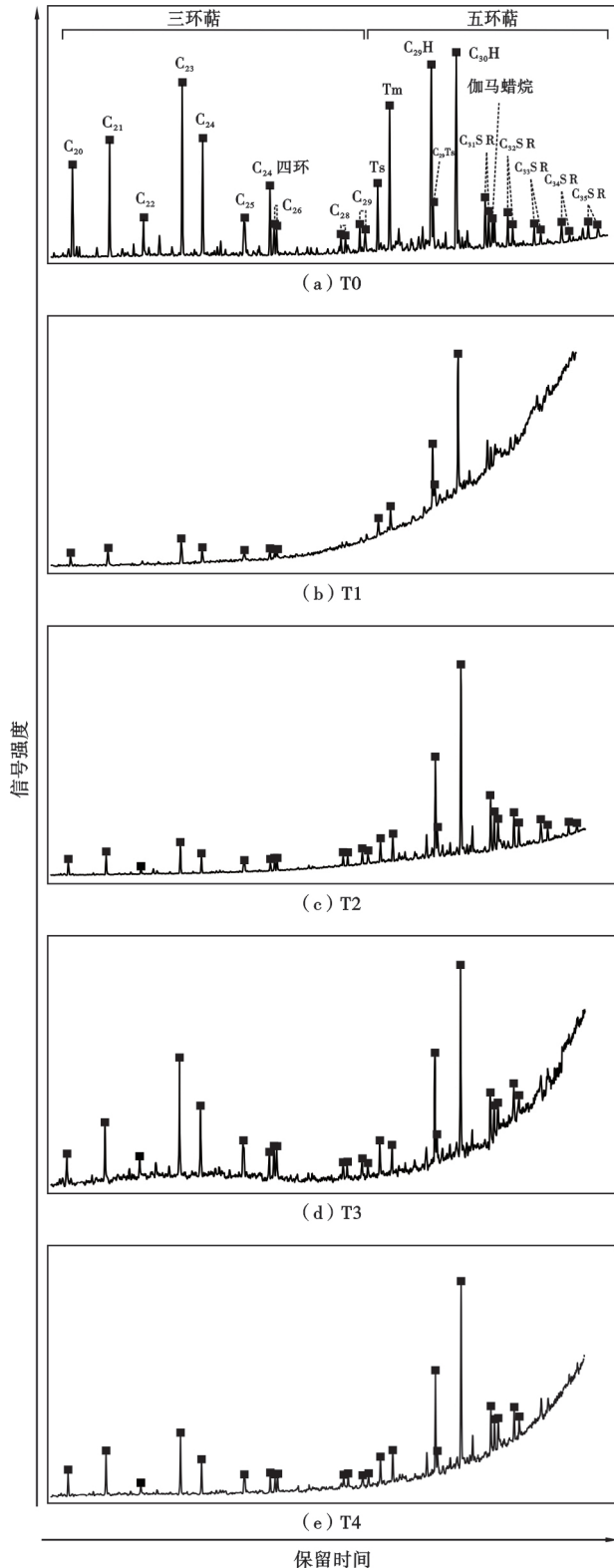


图 4  $m/z = 191$  质量色谱  
Fig. 4 The  $m/z = 191$  mass chromatogram

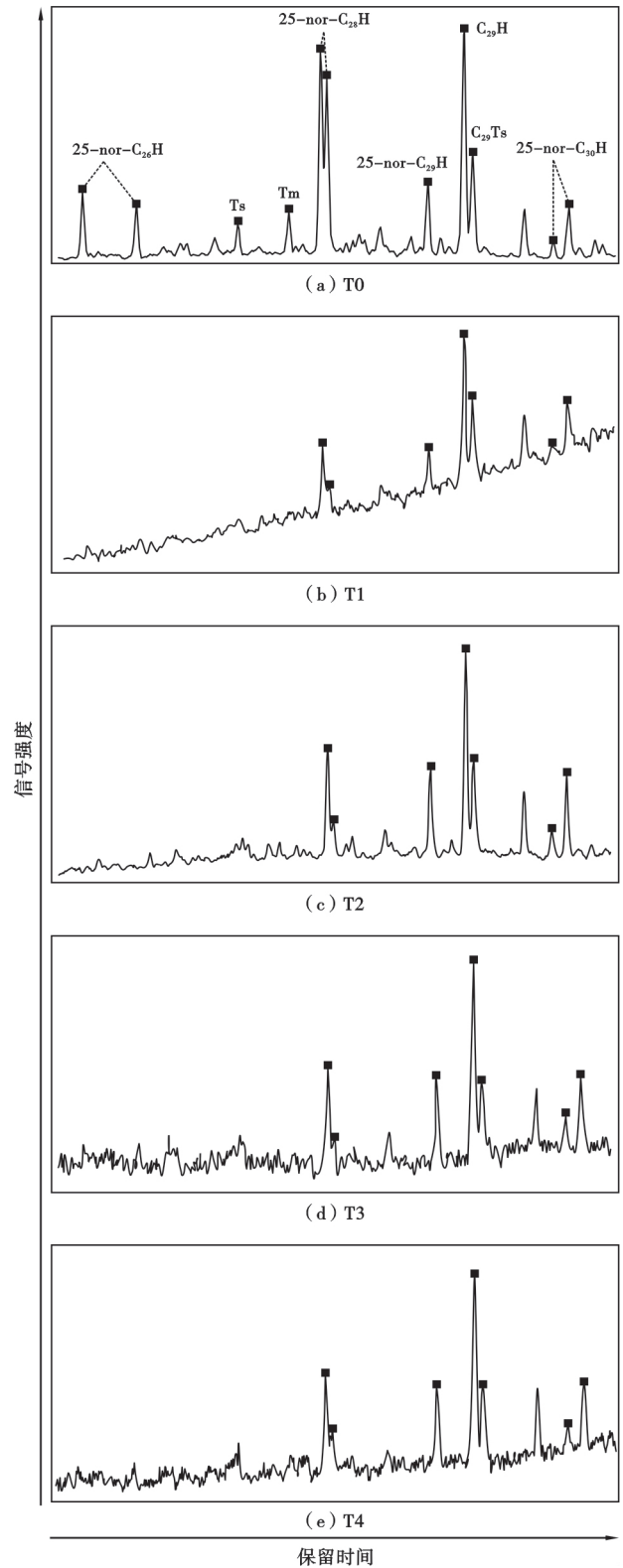


图 5  $m/z = 177$  质量色谱  
Fig. 5 The  $m/z = 177$  mass chromatogram

对生物降解易感性的强弱顺序为:  $\alpha\alpha\alpha 20R \geq \alpha\beta 20R \geq \alpha\beta 20S \geq \alpha\alpha\alpha 20S$  及  $C_{27} > C_{28} > C_{29}$ , 如 20S 和 20R 两个异构体同时在被微生物消耗, 但 20R 消耗的幅度大于 20S<sup>[49]</sup>。可见 游离烃中甾烷成熟度参数的变异可能

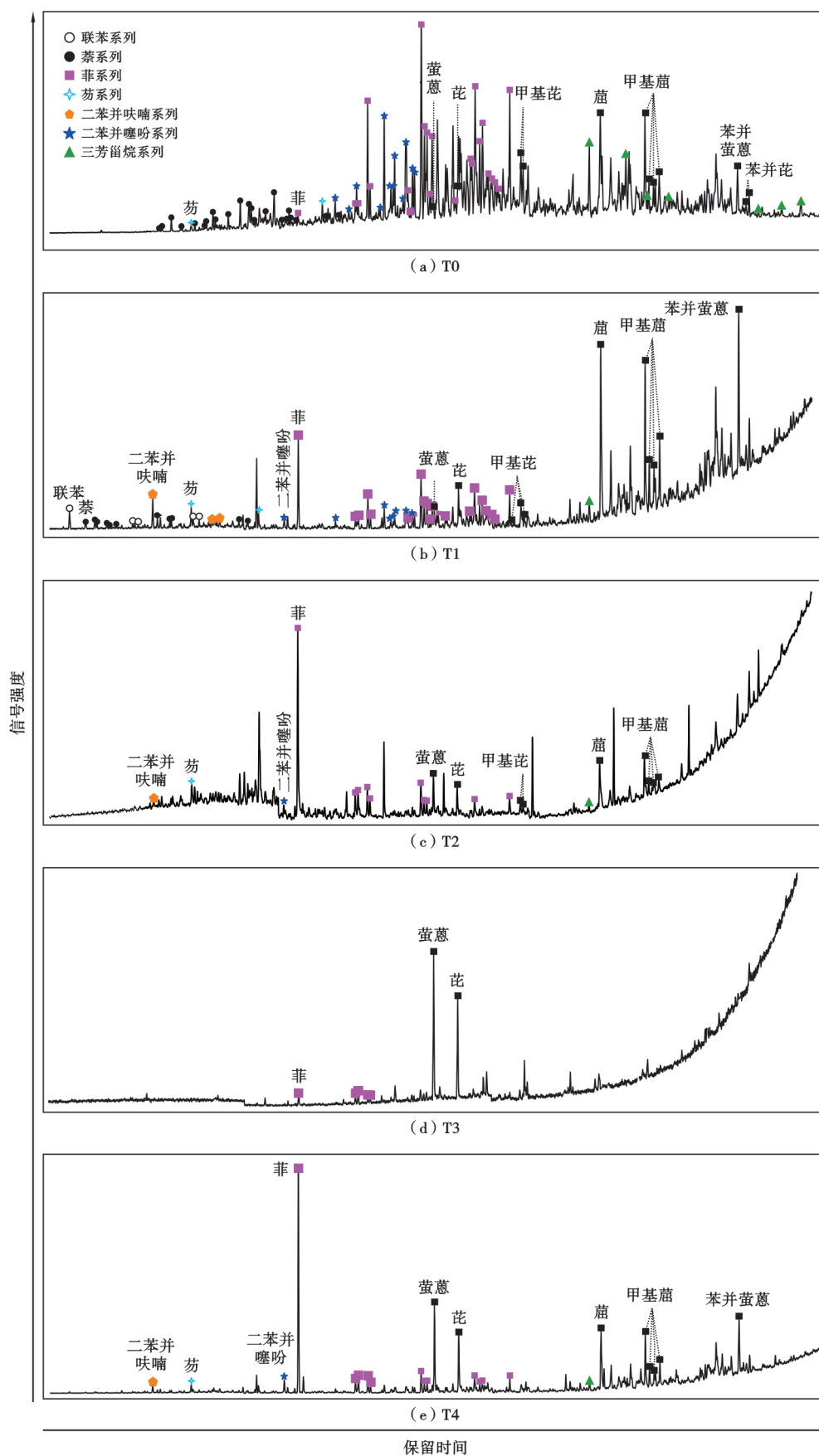


图6 芳香烃组分 TIC 图

Fig. 6 TIC diagram of aromatic components

表 2 实验产物中分子标志物参数  
Table 2 Parameters of molecular markers in experimental products

分离产物	Pr/Ph	伽马蜡烷/ C <sub>30</sub> 藿烷	Ts/Tm	C <sub>31</sub>		孕甾烷/ 正常甾烷	C <sub>29</sub>		规则甾烷相对含量			甲基菲参数			“三芬”系列相对含量		
				藿烷 22S/ (22S+22R)	三环萜烷/ C <sub>30</sub> 藿烷		甾烷 αββ / (ααα + αββ)	甾烷 ααα20S/ (20S+20R)	C <sub>27</sub> αααR	C <sub>28</sub> αααR	C <sub>29</sub> αααR	9-MP/ ΣMP	MPI1	MPI2	DBF	DBT	FL
常规产物	0.52	0.17	0.47	0.57	0.58	1.09	0.53	0.51	0.27	0.19	0.54	0.66	0.26	0.26	0.19	0.63	0.18
分步沉淀产物	0.43	0.32	0.89	0.56	0.12	0.10	0.39	0.32	0.33	0.26	0.41	0.51	0.22	0.24	0.58	0.14	0.29
分步抽提产物	0.71	0.16	0.78	0.60	0.10	0.04	0.42	0.38	0.33	0.28	0.39	0.27	0.34	0.38	0.23	0.29	0.47
分步离心产物	0.65	0.28	1.20	0.52	0.31	0.08	0.40	0.31	0.32	0.28	0.40	0.20	1.24	1.41	0.50	0.50	0
一步离心产物	0.64	0.24	0.85	0.54	0.20	0.10	0.41	0.30	0.37	0.26	0.36	0.30	0.16	0.18	0.31	0.44	0.25

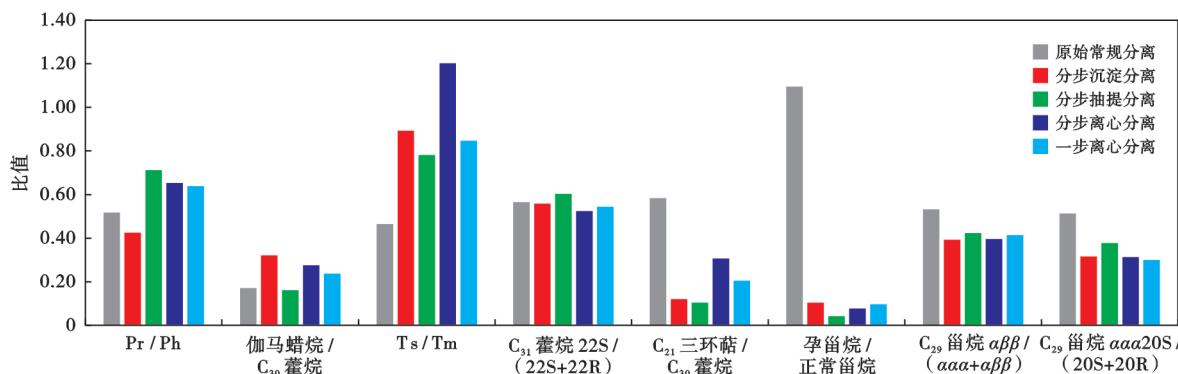


图 7 不同分离方法产物中的分子标志物参数

Fig. 7 Molecular marker parameters of products from different separation methods

是生物降解作用导致的。游离饱和烃 TIC 图中存在明显的 UCM 也佐证了这一点 [图 2 (a)]。

此外,游离烃中 Ts/Tm、9-MP/ΣMP、三芬系列相对组成等几个参数的变异也有相同的指示意义。包建平<sup>[47]</sup>在研究生物降解作用对辽河盆地原油甾萜烷成熟度参数的影响时发现,Ts 具有高的热稳定性和较强的抗生物降解能力,在轻微—严重生物降解期间其浓度几乎不受影响;但对于热稳定性较低的 Tm 而言,其浓度随生物降解程度的提高而增加,尤其是在中等或严重生物降解原油中<sup>[47]</sup>,故生物降解会导致 Ts/Tm 的值下降。因此,游离烃中 Ts/Tm 值偏低指示了生物降解作用(图 7)。Ahmad 等<sup>[50]</sup>在研究澳大利亚遭受生物降解的煤时指出,在甲基菲的 4 个异构体中,9-MP 抗生物降解的能力强于 3-MP、2-MP 和 1-MP。所以游离烃中 9-MP/ΣMP 异常高的现象也指示其遭受了生物降解(表 2)。詹兆文等<sup>[51]</sup>在研究生物降解作用对辽河盆地原油中三芬系列相对组成的影响时发现,在原油遭受轻微生物降解阶段,芬(FL)、二苯并呋喃(DBF)、二苯并噻吩(DBT)的抗降解能力相似,降解速率一致,相对组成基本保持稳定;而在中等以上程度的生物降解阶段,DBT 的抗生物降解能力强于 FL 和 DBF,且降解速率不同,故在中等—严重程度的生物降解原油中 FL 和 DBF 相对含量迅速下降而 DBT 含量迅速升高<sup>[51]</sup>。因此,游离烃中 DBT 的相对含量明显偏高可能意味着游离烃遭受生物降解的程度已经达到

中等—严重级别(5~6 级)(表 2)<sup>[49]</sup>。

上述参数的变异指示游离烃遭受了中等—严重级别的生物降解,这对某些生物标志化合物参数的重新解读具有重要意义。与吸附烃相比,游离烃中正常甾烷指纹图具有明显的 C<sub>29</sub>甾烷优势(图 8)。以往有研究认为这样的 C<sub>29</sub>甾烷优势可能与蓝藻等特定生源有关<sup>[41]</sup>,而研究认为生物降解可能是导致游离烃具有 C<sub>29</sub>甾烷优势的重要原因之一。此外,以往也有研究认为沥青中高丰度的孕甾烷以及三环萜烷可能与高成熟度有关<sup>[41]</sup>,但最近的研究和笔者研究的数据均表明沥

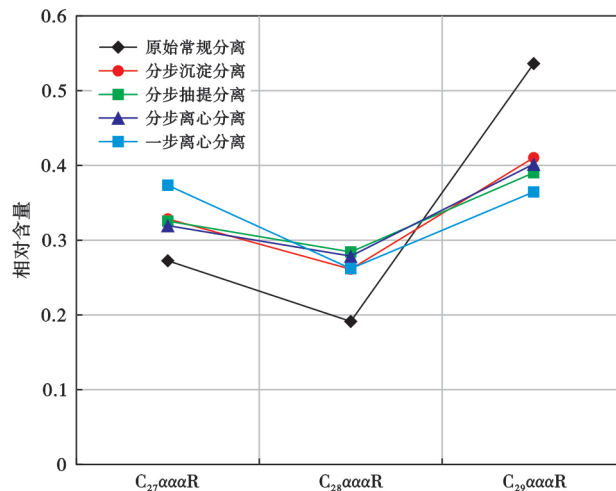


图 8 不同分离方法产物中的甾烷指纹

Fig. 8 Fingerprints of steranes in products from different separation methods

青是低熟的<sup>[40]</sup>,故游离烃中这二者的异常高很可能是孕甾烷及三环萜更耐生物降解所致<sup>[52-53]</sup>。

值得注意的是,游离烃和吸附烃的  $m/z = 177$  质量色谱图上都检测到了一系列 25-降藿烷(图 5)。Blanc 和 Connan<sup>[54]</sup> 用统计法研究了 25-降藿烷的起源与分布,提出了 29DH/29H 和 29DH/30H 值在烃源岩中的参考水平,其最大值分别为 0.55 和 0.40(29DH 为  $C_{29}$ -25-降藿烷、29H 为  $C_{29}$ -30-降藿烷、30H 为  $C_{30}$  藿烷)。研究样品中这二个值分别分布在 0.16~0.21 和 0.09~0.15,在源岩的参考水平之内。此外,25-降藿烷的碳数主要分布在  $C_{28}$ ~ $C_{30}$ ,缺少高碳数的部分,未能构成完整的系列。因此,其中的 25-降藿烷应该是烃源岩中先存的分子标志物,而不是原油发生生物降解产生的<sup>[55-57]</sup>。这一点与游离烃中环状生物标志物仍然保存相互佐证。不过,与吸附烃相比游离烃中多了一对  $C_{26}$ -25-降藿烷,并且游离烃中  $C_{28}$ -25-降藿烷的相对丰度也明显偏高,这种现象可能是古油藏遭到破坏时产生的。也就是说,油藏在遭到破坏前,原油虽然遭受了中等—严重级别的生物降解,但并未因此产生高丰度的 25-降藿烷系列化合物,而当油藏被破坏后,游离烃受到了来自浅层环境的影响。鉴于沥青具有层位老、出露地表时间长的特点,地表氧化、水洗是不可避免的,故游离烃中的 25-降藿烷可能与地表细菌改造有关<sup>[58]</sup>。

### 3.2 不同洗脱法的分离强度对比

相对于沥青中游离烃明显受生物降解的影响而言,洗脱法分离出的吸附烃则因沥青质的保护作用而免遭蚀变。然而,不同的洗脱法得到的吸附烃也不尽相同。沥青质洗脱产物由饱和烃、芳香烃及非烃组成,此三者的相对含量在不同的洗脱流程中出现了显著差异(图 9)。虽然一步洗脱产物中饱和烃、芳香烃、非烃的绝对产率略低于分步洗脱各组分总产率,但两种洗脱流程产物族组分的相对比例非常接近,尤其是其饱芳比均为 0.57(表 1)。因此,一步洗脱产物的族组成可以看成分步洗脱产物的综合,即在分步洗脱中,产物的族组成产生了分馏。这种分馏效应似乎对饱和烃中的分子标志物参数没有影响,但对部分芳香烃化合物参数产生了明显影响<sup>[59]</sup>。如反映成熟度的常用指标甲基菲指数(MPI1 和 MPI2)在 T3 中异常偏高,而其余的产物中基本一致。利用 MPI1 计算的等效镜质体反射率  $R_o$ 。除在 T3 的异常高值为 1.15%,其余均分布在 0.50%~0.60%。虽然  $R_o$  具有双解性,但是在这里反映的应是低成熟度。由此看来,T3 中 MPI 的异常高值是分步洗脱的分馏效应所致。此外,T1—T3 中芴、二苯并呋喃和二苯并噻吩三者的相对含量出现了

明显的变化,与族组成的分馏效应相似,此参数也产生了分馏(图 10)。

分步洗脱之所以会产生上述分馏效应,是因为不同洗脱方法的分离强度是不同的。总体上看,T1—T3 中芳香烃的产率呈下降趋势,饱和烃的产率呈上升趋势,T3 中饱和烃产率尤其高(图 11)。T1 和 T2 中饱和烃、芳香烃的 TIC 图是相似的[图 2(b)、图 2(c)、图 6(b)、图 6(c)]。然而在 T3 中出现了反常,其饱和烃 TIC 图呈现以  $nC_{25}$  为主峰的后峰型分布[图 2(d)],大部分芳香烃化合物消失[图 6(d)]。可见,分步洗脱中,芳香烃在 T1 中就显著释放,而饱和烃在 T3 中才显著释放。T4 中的饱和烃与 T3 中的基本一致[图 2(d) 和图 2(e)],T4 中

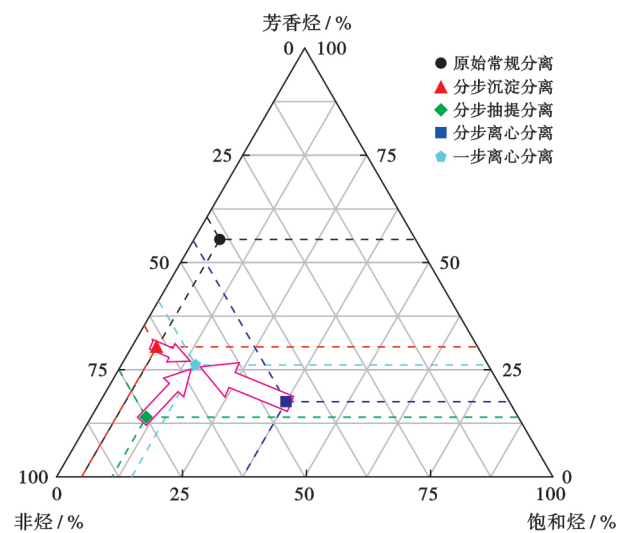


图 9 不同分离方法产物中的饱和烃、芳香烃和非烃相对含量

Fig. 9 Relative content of saturates, aromatics and resin in products from different separation methods

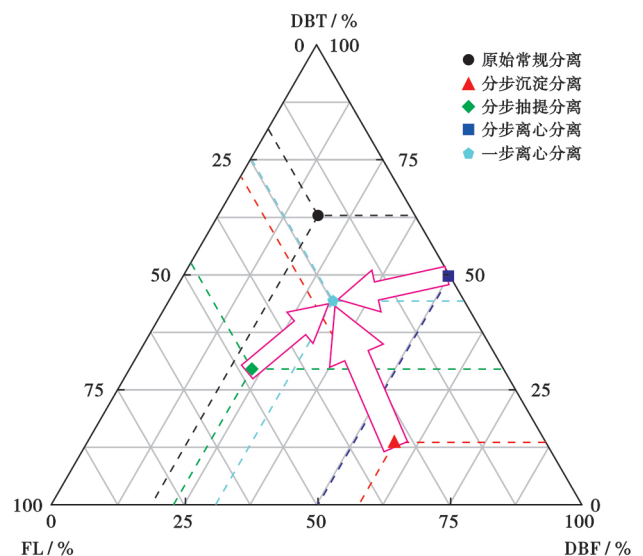


图 10 不同分离方法产物中的 FL、DBF、DBT 相对含量

Fig. 10 Relative content of FL, DBF and DBT in products from different separation methods



的芳香烃则与 T1 相似 [图 6 (b) 和图 6 (e)] 这说明若以分步洗脱的总产物为标准,一步离心洗脱既能分离主要的饱和烃又能分离主要的芳香烃,其产物产率系统性偏低可能是洗脱过程中离心次数不够导致的。与沉淀法和洗脱法相比,离心法分离的饱和烃中高分子量正构烷烃的丰度显著升高,且其碳数主要分布在  $C_{21} \sim C_{32}$ ,这不同于朱军等<sup>[12]</sup>在用溶剂溶解-再沉淀法分离原油沥青质吸附烃时指出的,被沥青质吸附的正构烷烃最大一般不超过  $nC_{27}$ 。因此,离心法对吸附烃的分离效果明显强于沉淀法和抽提法。潘长春等<sup>[14]</sup>曾对油砂沥青质连续进行了 4 次溶剂溶解-再沉淀,才逐步获得了面貌清晰的沥青质吸附烃,而笔者仅凭一步离心洗脱就明显释放了沥青质吸附烃,证明此法是分离沥青质吸附烃较为有效的手段。

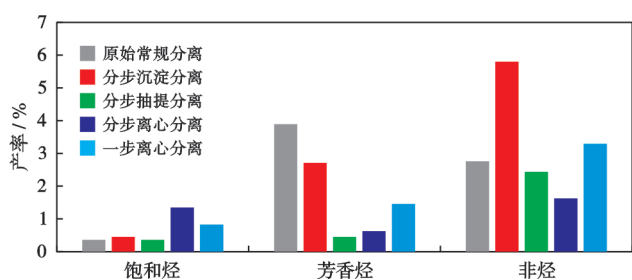


图 11 不同分离方法产物的族组成

Fig. 11 Group composition of products from different separation methods

T0 和 T4 中饱和烃的 TIC 图最直观地呈现了游离烃与吸附烃的差别 [图 2 (a) 和图 2 (e)]。虽然前文已经阐述了生物降解作用是导致这种差别的重要原因,但吸附饱和烃的面貌仍可能受到其他因素影响。杨楚鹏等<sup>[60]</sup>采用丙酮抽提法分离原油沥青质的吸附烃时发现,与游离烃相比,吸附烃中低分子量烷烃消失,并将这种现象解释为沥青质大分子结构中低分子量化合物易于与外部游离组分发生交换。T4 中饱和烃低碳数部分丰度极低也可能是交换作用导致的。从原理上讲,石油胶体体系是热力学不稳定系统,沥青质缔合体和游离烃之间的吸附平衡以及二者间的脂肪链过渡使体系处于动力学稳定状态<sup>[37,61]</sup>。漫长的地质过程或者洗脱分离的过程都可能使沥青质缔合体和游离烃之间的吸附平衡发生移动,最终导致游离烃和吸附烃发生交换作用。

在分步洗脱中,最初的沉淀法分离了大部分芳香烃,后续的抽提法和离心法中芳香烃产率很低,且化合物种类明显减少。在“Yen-Mullins”模型中,沥青质具有 3 个结构层次:沥青质分子、纳米聚集体以及团簇<sup>[4]</sup>(图 12)。洗脱法难以解聚沥青质纳米聚集体,仅能分离出吸附

在沥青质高级结构(如团簇)外部的烃类。然而,小分子烃类不仅会吸附在沥青质高级结构外部,也可能存在于高级结构内部,尤其是小分子芳香烃的极性更强,与沥青质的结合力也会更强。在各种非共价键作用力中,沥青质分子之间的  $\pi-\pi$  堆积的能量最大,并随沥青质分子聚集数的增多而增大<sup>[62]</sup>。一旦体系中的小分子芳香烃通过  $\pi-\pi$  相互作用与沥青质分子相聚集,则很难被分离出来。因此,分步洗脱中芳香烃逐渐消失并不意味着沥青质中已不存在小分子芳香烃,仅能说明上述洗脱无法分离其中潜在的小分子芳香烃,需要寻找新的方法来研究。

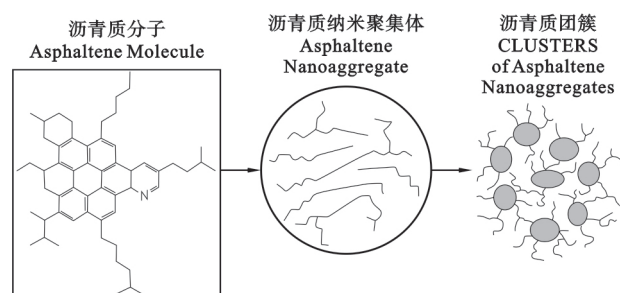


图 12 修正 Yen 模型<sup>[4]</sup>

Fig. 12 Modified Yen model

## 4 结论

(1) 沥青中的游离烃遭受了中等—严重程度的生物降解,一些分子标志物参数因此发生了变异,吸附烃则得到了沥青质的保护,在一定程度上保存了更真实的地球化学信息。

(2) 不同的洗脱法会使吸附组分的族组成及部分分子标志物参数产生分馏。离心法是分离沥青质吸附烃较为有效的方法。离心洗脱后,沥青质的高级结构中仍可能存在部分小分子烃类,这些组分与沥青质间相互作用更强,通过一般的分离方法很难被分离出来。

致谢 感谢马行陟和刘可禹老师为项目提供样品。感谢朱雷、师生宝和高硕老师在研究过程中提供的实验技术支持。感谢王广利、宋到福和 Stephen R. Larter 老师提出的建设性意见。

## 参考文献

- [1] YEN T F. Chapter 5 multiple structural orders of asphaltenes [J]. *Developments in Petroleum Science*, 1994, 40: 111-123.
- [2] GROENZIN H, MULLINS O C. Asphaltene molecular size and structure [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103 (50): 11237-11245.
- [3] GROENZIN H, MULLINS O C. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources [J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14 (3): 677-684.
- [4] MULLINS O C. The asphaltenes [J]. *Annual Review of Analytical*

- Chemistry 2011 4: 393-418.
- [5] MULLINS O C ,SABBAH H ,EYSSAUTIER J ,et al. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model [J]. Energy & Fuels , 2012 26(7) : 3986-4003.
- [6] BANDURSKI E. Structural similarities between oil-generating kerogens and petroleum asphaltenes [J]. Energy Sources ,1982 6( 1/2) : 47-66.
- [7] ZHAO Jing ,LIAO Zewen ,CHROSTOWSKA A ,et al. Experimental studies on the adsorption/occlusion phenomena inside the macromolecular structures of asphaltenes [J]. Energy & Fuels 2012 26( 3) : 1746-1755.
- [8] CHENG Bin ,ZHAO Jing ,YANG Chupeng ,et al. Geochemical evolution of occluded hydrocarbons inside geomacromolecules: a review [J]. Energy & Fuels 2017 31(9) : 8823-8832.
- [9] STRAUSZ 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.
- [10] 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.
- [11] 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 oils [J]. Petroleum Geology and Experiment 2010 32(5) : 480-483.
- [12] 朱军,郭绍辉,徐冠军,等. 原油沥青质中包裹体烃的研究[J]. 石油勘探与开发 2002 29(2) : 61-63.  
ZHU Jun ,GUO Shaohui ,XU Guanjun ,et al. Hydrocarbons entrapped in the petroleum asphaltene [J]. Petroleum Exploration and Development 2002 29(2) : 61-63.
- [13] 贾望鲁. 塔里木盆地轮南地区原油沥青质的分子结构及其应用研究 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所 2004.  
JIA Wanglu. Molecular structure and its application study of oil asphaltenes from Lunnan area ,Tarim Basin [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry ,Chinese Academy of Science 2004.
- [14] 潘长春,肖中尧. 沥青质脱附烃地球化学特征及其意义 [J]. 中国科学 ( D 辑) ,1997 27(5) : 453-456.  
PAN Changchun ,XIAO Zhongyao. Geochemical significance of hydrocarbons desorbed from asphaltenes [J]. Science in China Series D: Earth Sciences ,1998 41(1) : 82-86.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 朱军,李术元,郭绍辉. 生物降解原油研究的新方法 [J]. 燃料化学学报 2003 31(1) : 1-5.  
ZHU Jun ,LI Shuyuan ,GUO Shaohui. New methods for the study of biodegraded crude oil [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology 2003 31(1) : 1-5.
- [18] ZHAO Jing ,LIAO Zewen ,ZHANG Lihui ,et al. Comparative studies on compounds occluded inside asphaltenes hierarchically released by increasing amounts of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH [J]. Applied Geochemistry , 2010 25(9) : 1330-1338.
- [19] PENG Ping'an ,MORALES-IZQUIERDO A ,LOWN E M ,et al. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens [J]. Energy & Fuels ,1999 13(2) : 248-265.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] LIAO Zewen ,GENG Ansong. Characterization of nC<sub>7</sub>-soluble fractions of the products from mild oxidation of asphaltenes [J]. Organic Geochemistry 2002 33(12) : 1477-1486.
- [25] PENG Ping'an ,FU Jiamo ,SHENG Guoying ,et al. Ruthenium-ions-catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution [J]. Energy & Fuels ,1999 13(2) : 266-277.
- [26] LOVE G D ,SNAPE C E ,CARR A D ,et al. Release of covalently-bound alkane biomarkers in high yields from kerogen via catalytic hydrolysis [J]. Organic Geochemistry ,1995 23(10) : 981-986.
- [27] 周建伟,李术元,岳长涛,等. HYPY/SE 提取固体有机质中生物标志化合物的研究 [J]. 化学通报 2006 69(5) : 337-341.  
ZHOU Jianwei ,LI Shuyuan ,YUE Changtao ,et al. Study on releasing of biomarkers from the solid sedimentary organic matter [J]. Chemistry 2006 69(5) : 337-341.
- [28] MAGNIER C ,HUC A Y. Pyrolysis of asphaltenes as a tool for reservoir geochemistry [J]. Organic Geochemistry ,1995 23(10) : 963-967.
- [29] CASSANI F ,EGLINTON G. Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy oils: 1. pyrolysis of asphaltenes: a technique for the correlation and maturity evaluation of crude oils [J]. Chemical Geology , 1986 56(3/4) : 167-183.
- [30] RUBINSTEIN I ,SPYCKERELLE C ,STRAUSZ O P. Pyrolysis of asphaltenes: a source of geochemical information [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta ,1979 43(1) : 1-6.
- [31] 孙永革, MEREDITH W ,SNAPE C E ,等. 加氢催化裂解技术用于高演化源岩有机质表征研究 [J]. 石油与天然气地质 2008 29(2) : 276-282.  
SUN Yongge ,MEREDITH W ,SNAPE C E ,et al. Study on the application of hydrolysis technique to the description of organic matter in highly mature source rocks [J]. Oil & Gas Geology 2008 29(2) : 276-282.
- [32] 袁方,廖玉宏,方允鑫,等. 贵州剑河地区中寒武统冷水组油母地球化学特征及来源研究 [J]. 地球化学 2015 44(5) : 493-504.  
YUAN Fang ,LIAO Yuhong ,FANG Yunxin ,et al. Geochemical characteristics and oil-source correlation of the Middle-Cambrian oil seepages in Jianhe county ,Guizhou province [J]. Geochimica ,2015 44(5) : 493-504.
- [33] 方允鑫,耿安松,廖玉宏,等. 催化加氢热解法在南丹大厂古油藏

- 固体沥青油源研究中的应用[J]. 地球化学 2012 41(2):122-131.  
FANG Yunxin ,GENG Ansong ,LIAO Yuhong ,et al. Application of catalytic hydrolysis in solid bitumen-source correlation of the paleo-oil reservoirs in Nandan area [J]. Geochimica 2012 41(2):122-131.
- [34] LOCKHART R S ,MEREDITH W ,LOVE G D ,et al. Release of bound aliphatic biomarkers via hydrolysis from type II kerogen at high maturity [J]. Organic Geochemistry 2008 39(8):1119-1124.
- [35] 岳长涛,李术元,凌瑞枫. 川东北地区过成熟烃源岩催化加氢热解研究[J]. 石油实验地质 2011 33(5):540-545.  
YUE Changtao ,LI Shuyuan ,LING Ruifeng. Catalytic hydrolysis of over-mature source rock in northeast Sichuan Basin [J]. Petroleum Geology and Experiment 2011 33(5):540-545.
- [36] 徐莹. 原油沥青质中键合分子标志物的提取与生物降解作用评价[D]. 北京: 中国石油大学(北京) 2016.  
XU Ying. Extraction of bonded molecular markers of asphaltene in crude oil and evaluation of biodegradation [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing) 2016.
- [37] WU Jia ,FANG Peng ,WANG Xuance ,et al. The potential occurrence modes of hydrocarbons in asphaltene matrix and its geochemical implications [J]. Fuel 2020 278:118233.
- [38] BOCKRATH B C ,SCHROEDER K T ,STEFFGEN F W. Characterization of asphaltenes isolated from a coal-derived liquid [J]. Analytical Chemistry 1979 51(8):1168-1172.
- [39] PENG Ping'an ,MORALES-HZQUIERDO A ,HOGG A ,et al. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide ,ether ,and ester linkages [J]. Energy & Fuels 1997 11(6):1171-1187.
- [40] LIANG Tian ,ZHAN Zhaowen ,GAO Yuan ,et al. Molecular structure and origin of solid bitumen from northern Sichuan Basin [J]. Marine and Petroleum Geology 2020 122:104654.
- [41] 黄第藩,王兰生. 川西北矿山梁地区沥青脉地球化学特征及其意义[J]. 石油学报 2008 29(1):23-28.  
HUANG Difan ,WANG Lansheng. Geochemical characteristics of bituminous dike in Kuangshanliang area of the Northwestern Sichuan basin and its significance [J]. Acta Petroli Sinica 2008 29(1):23-28.
- [42] 王杰,腾格尔,刘文汇,等. 川西矿山梁下寒武统沥青脉油气生成时间的厘定——来自于固体沥青 Re-Os 同位素等时线年龄的证据[J]. 天然气地球科学 2016 27(7):1290-1298.  
WANG Jie ,TENGER ,LIU Wenhui ,et al. Definition of petroleum generating time for lower Cambrian bitumen of the Kuangshanliang in the west Sichuan Basin ,China: evidence from Re-Os isotopic isochron age [J]. Natural Gas Geoscience 2016 27(7):1290-1298.
- [43] CHARRIÉ-DUHAUT A ,LEMOINE S ,ADAM P ,et al. Abiotic oxidation of petroleum bitumens under natural conditions [J]. Organic Geochemistry 2000 31(10):977-1003.
- [44] LI Meijun ,SIMONEIT B R T ,ZHONG Ningning ,et al. The distribution and origin of dimethyldibenzothiophenes in sediment extracts from the Liaohe Basin ,east China [J]. Organic Geochemistry 2013 ,65:63-73.
- [45] 张立平,黄第藩,廖志勤. 伽马蜡烷—水体分层的地球化学标志[J]. 沉积学报 1999 17(1):136-140.  
ZHANG Liping ,HUANG Difan ,LIAO Zhiqin. Gammacerane-geochemical indicator of water column stratification [J]. Acta Sedimentologica Sinica 1999 17(1):136-140.
- [46] 毛光周,刘池洋,高丽华. 中国未熟—低熟油的基本特征及成因[J]. 山东科技大学学报:自然科学版 2012 31(6):76-85.  
MAO Guangzhou ,LIU Chiyang ,GAO Lihua. Essential characteristics and origin of the immature oil in China [J]. Journal of Shandong University of Science and Technology: Natural Science 2012 31(6):76-85.
- [47] 包建平,朱翠山. 生物降解作用对辽河盆地原油甾萜烷成熟度参数的影响[J]. 中国科学 D 辑:地球科学 2008 38(S2):38-46.  
BAO Jianping ,ZHU Cuishan. The effects of biodegradation on the compositions of aromatic hydrocarbons and maturity indicators in biodegraded oils from Liaohe Basin [J]. Science in China Series D: Earth Sciences 2009 52(1):59-68.
- [48] 窦启龙,陈践发,薛燕芬,等. 实验室条件下微生物降解原油的地球化学特征研究[J]. 沉积学报 2005 23(3):542-547.  
DOU Qilong ,CHEN Jianfa ,XUE Yanfen ,et al. A comparative study of the geochemical characters of crude oil after microbe degradation in laboratory [J]. Acta Sedimentologica Sinica 2005 23(3):542-547.
- [49] PETERS K ,WALTERS C C ,MOLDOWAN J M. The biomarker guide volume 2: biomarkers and isotopes in petroleum exploration an earth history [M]. Cambridge ,England: Cambridge University Press 2007.
- [50] AHMED M ,SMITH J W ,GEORGE S C. Effects of biodegradation on Australian Permian coals [J]. Organic Geochemistry 1999 30(10):1311-1322.
- [51] 詹兆文,包建平,朱翠山,等. 生物降解作用对辽河盆地原油中三萜系列相对组成的影响[J]. 沉积学报 2010 28(1):194-200.  
ZHAN Zhaowen ,BAO Jianping ,ZHU Cuishan ,et al. Influence of biodegradation on the compositional characteristics of fluorene ,dibenzofuran and dibenzothiophene and their methyl homologues in crude oils from the Liaohe Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica 2010 28(1):194-200.
- [52] CONNAN J ,RESTLE A ,ALBRECHT P. Biodegradation of crude oil in the Aquitaine basin [J]. Physics and Chemistry of the Earth 1980 12:1-17.
- [53] 胡守志,李水福,何生,等. 南襄盆地泌阳凹陷西部稠油地化特征及意义[J]. 石油实验地质 2010 32(4):387-392.  
HU Shouzhi ,LI Shuifu ,HE Sheng ,et al. Geochemical characteristics and significance of heavy oils from the west area of Biyang sag ,Nanxiang Basin [J]. Petroleum Geology and Experiment 2010 32(4):387-392.
- [54] BLANC P ,CONNAN J. Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study [J]. Organic Geochemistry 1992 18(6):813-828.
- [55] 包建平. 未降解原油和生油岩中的 25-降萜烷系列 [J]. 科学通报 1996 41(20):1875-1878.  
BAO Jianping. 25-norhopane series in the unbiodegraded oil and the source rocks [J]. Chinese Science Bulletin 1997 42(16):1388-1391.

(下转第 653 页)

- [29] WANG Junjian ,KANG Qinjun ,WANG Yuzhu ,et al. Simulation of gas flow in micro-porous media with the regularized lattice Boltzmann method[J]. Fuel 2017 205: 232-246.
- [30] ZHAO Tianyi ,ZHAO Huawei ,LI Xiangfang ,et al. Pore scale characteristics of gas flow in shale matrix determined by the regularized lattice Boltzmann method [J]. Chemical Engineering Science ,2018 , 187: 245-255.
- [31] NIE Xiaobo ,DOOLEN G D ,CHEN Shiyi. Lattice-Boltzmann simulations of fluid flows in mems[J]. Journal of Statistical Physics 2002 , 107( 1/2) : 279-289.
- [32] GUO Zhaoli ,SHI Baochang ,ZHAO T S ,et al. Discrete effects on boundary conditions for the lattice Boltzmann equation in simulating microscale gas flows[J]. Physical Review E 2007 76( 5) : 056704.
- [33] GUO Zhaoli ,ZHAO T S ,SHI Yong. Physical symmetry ,spatial accuracy and relaxation time of the lattice Boltzmann equation for micro-gas flows[J]. Journal of Applied Physics 2006 99( 7) : 074903.
- [34] LI Q ,HE Y L ,TANG G H ,et al. Lattice Boltzmann modeling of microchannel flows in the transition flow regime [J]. Microfluidics and Nanofluidics 2011 ,10( 3) : 607-618.
- [35] ZHANG Yonghao ,GU Xiaojun ,BARBER R W ,et al. Capturing Knudsen layer phenomena using a lattice Boltzmann model [J]. Physical Review E 2006 74( 4) : 046704.
- [36] TANG G H ,ZHANG Yonghao ,GU Xiaojun ,et al. Lattice Boltzmann modelling Knudsen layer effect in non-equilibrium flows [J]. EPL ( Europhysics Letters) 2008 83( 4) : 40008.
- [37] GUO Zhaoli ,SHI Baochang ,ZHENG C G. An extended Navier-Stokes formulation for gas flows in the Knudsen layer near a wall [J]. EPL ( Europhysics Letters) 2007 80( 2) : 24001.
- [38] STOPS D W. The mean free path of gas molecules in the transition regime [J]. Journal of Physics D: Applied Physics 2002 35( 5) : 685-696.
- [39] ZOU Qisu ,HE Xiaoyi. On pressure and velocity boundary conditions for the lattice Boltzmann BGK model [J]. Physics of Fluids ,1997 9( 6) : 1591-1598.
- [40] SHEN C ,TIAN Dongbo ,XIE Chong ,et al. Examination of the LBM in simulation of microchannel flow in transitional regime [J]. Microscale Thermophysical Engineering 2004 8( 4) : 423-432.
- [41] BESKOK A ,KARNIADAKIS G E. Report: a model for flows in channels ,pipes and ducts at micro and nano scales [J]. Microscale Thermophysical Engineering ,1999 3( 1) : 43-77.

( 收稿日期 2020-03-27 改回日期 2021-02-14 编辑 王培玺)

( 上接第 633 页)

- [56] 王作栋 ,孟仟祥 ,陶明信 ,等. 烃源岩中 C<sub>19</sub> ~ C<sub>29</sub> 甾烷系列和 25-降藿烷系列的检出及其地质意义 [J]. 沉积学报 2009 27( 1) : 180-185.
- WANG Zuodong ,MENG Qianxiang ,TAO Mingxin ,et al. Identification of C<sub>19</sub> ~ C<sub>29</sub> steranes and 25-norhopanes in source rock and geological significance [J]. Acta Sedimentologica Sinica 2009 27( 1) : 180-185.
- [57] CAO Jian ,HU Kai ,WANG Kun ,et al. Possible origin of 25-norhopanes in Jurassic organic-poor mudstones from the Northern Qaidam Basin (NW China) [J]. Organic Geochemistry 2008 39( 8) : 1058-1065.
- [58] 郝国丽 ,单玄龙 ,李锋 ,等. 松辽盆地西部斜坡油砂油地球化学及生物降解特征 [J]. 石油学报 2019 40( 3) : 308-321.
- HAO Guoli ,SHAN Xuanlong ,LI Feng ,et al. Characteristics of geochemistry and biodegradation for oil sand extracts in western slope of Songliao Basin [J]. Acta Petrolei Sinica 2019 40( 3) : 308-321.
- [59] 陈治军 ,张佳琪 ,牛凌燕 ,等. 芳烃参数在湖相烃源岩成熟度评价中的适用性——以银根—额济纳旗盆地中生界烃源岩为例 [J]. 石油学报 2020 41( 8) : 928-939.
- CHEN Zhijun ,ZHANG Jiaqi ,NIU Lingyan ,et al. Applicability of aromatic parameters in maturity evaluation of lacustrine source rocks: a case study of Mesozoic source rocks in Yingen-Ejinaqi Basin [J]. Acta Petrolei Sinica 2020 41( 8) : 928-939.
- [60] 杨楚鹏 ,耿安松 ,廖泽文 ,等. 沥青质包裹的烃类组分特征及其地球化学意义 [C] // 第十一届全国有机地球化学学术会议论文集. 昆明: 中国石油学会 ,中国地质学会 ,中国矿物岩石地球化学学会 2007: 551-552.
- YANG Chupeng ,GENG Ansong ,LIAO Zewen ,et al. Characteristics of hydrocarbon components occluded by asphaltene and its geochemical significance [C] // Proceedings of the 11th National Meeting on Organic Geochemistry in China. Kunming: Chinese Petroleum Society ,Geological Society of China ,Chinese Society for Mineralogy Petrology and Geochemistry 2007: 551-552.
- [61] 李生华 ,刘晨光 ,梁文杰 ,等. 从石油溶液到碳质中间相——I. 石油胶体溶液及其理论赏析 [J]. 石油学报( 石油加工) ,1995 ,11( 1) : 55-60.
- LI Shenghua ,LIU Chenguang ,LIANG Wenjie ,et al. From petroleum solution to carbonaceous mesophase: I. trial analyses of petroleum colloid configuration and its theories [J]. Acta Petrolei Sinica ( Petroleum Processing Section) ,1995 ,11( 1) : 55-60.
- [62] 刘必心 ,龙军 ,任强 ,等. 塔河沥青质超分子体系的初步探索 [J]. 石油学报( 石油加工) 2017 33( 1) : 16-24.
- LIU Bixin ,LONG Jun ,REN Qiang ,et al. Preliminary exploration for supramolecular system of Tahe asphaltene [J]. Acta Petrolei Sinica ( Petroleum Processing Section) 2017 33( 1) : 16-24.

( 收稿日期 2020-04-11 改回日期 2021-02-09 编辑 王培玺)