



地球化学

Geochimica

ISSN 0379-1726,CN 44-1398/P

《地球化学》网络首发论文

题目: 福山凹陷原油 NSO 杂原子化合物分布特征及其油气运移方向指示意义
作者: 郑依依, 李美俊, 王东勇, 王欣, 肖洪, 史权
DOI: 10.19700/j.0379-1726.2025.01.119
收稿日期: 2025-01-08
网络首发日期: 2025-05-14
引用格式: 郑依依, 李美俊, 王东勇, 王欣, 肖洪, 史权. 福山凹陷原油 NSO 杂原子化合物分布特征及其油气运移方向指示意义[J/OL]. 地球化学.
<https://doi.org/10.19700/j.0379-1726.2025.01.119>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

福山凹陷原油 NSO 杂原子化合物分布特征 及其油气运移方向指示意义

郑依依¹, 李美俊^{1*}, 王东勇¹, 王欣¹, 肖洪¹, 史权²

(1. 中国石油大学(北京) 地球科学学院, 油气资源与工程全国重点实验室, 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京) 重质油全国重点实验室石油分子工程中心, 北京 102249)

摘 要: 杂原子 NSO 化合物在示踪油气运移方面具有极大优势, 但受限于实验手段和分析技术, 在轻质油和凝析油样品中应用有限。本文利用傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)技术结合常规色谱-质谱(GC-MS)分析, 探讨北部湾盆地福山凹陷凝析油分子标志物组成和 NSO 杂原子化合物的类型、组成与分布特征, 提出一种新的基于高分辨率质谱的原油运移方向示踪指标, 并探索沿运移方向上化合物相对丰度的变化规律及其控制因素。结果显示, 福山凹陷原油属于同一族群, 含有 N_1 、 N_1O_1 、 N_1S_1 、 O_1S_1 、 S_1 、 S_2 共 6 种类型的 NSO 化合物, 以 N_1 和 S_1 类化合物为主。 N_1 类化合物主要以 DBE=10 和 12 的吡啶(苯并噻啉)和环烷基吡啶等缩合度较高的化合物为主。 S_1 类化合物具有 DBE=6、9 和 12 的显著优势, 以热稳定性强的 DBE₉- S_1 (烷基二苯并噻吩类)为主。碳数集中分布在低碳数范围, 可能反映较高成熟度烷基侧链的断裂。 N_1O_1 和 O_1S_1 类化合物在原油中丰度低。 N_1O_1 类化合物的碳数与 DBE 分布均匀, O_1S_1 类化合物整体丰度低, DBE_{7,13}- O_1S_1 优势明显, 可能与 DBE₆- S_1 和 DBE₁₂- S_1 类化合物具有良好的对应关系。基于不同 DBE- S_1 类化合物对热演化程度的响应及成熟度梯度原理, 本文提出一个新的运移方向示踪地球化学参数: S_1 -DBE>9/DBE<9 化合物比值, 该参数示踪的福山凹陷油气运移方向与咪唑类含氮和咪唑类含氧化合物相关参数示踪的结果一致, 表明该参数是可能的油气运移方向示踪指标。综合运移路径上化合物的变化规律和运移分馏效应差异, N_1 和 S_1 类化合物的比值(N_1/S_1)或特定化合物的比值也可能是潜在的示踪指标, 但由于化合物的结构差异实际应用时可能会存在一定偏差。多种指标结合使用可以更好地提高运移示踪的准确性, 为轻质油、凝析油等杂原子非烃化合物含量较低的原油运移示踪提供精度更高、更快捷的选择。

关键词: 傅里叶变换离子回旋共振质谱; 杂原子化合物; 运移分馏效应; 福山凹陷

中图分类号: P618.13 文献标志码: A

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2025.01.119

The occurrence of NSO heterocyclic compounds and its implication in tracing oil migration orientation in the Fushan Depression, Beibuwan Basin, South China Sea

ZHENG Yiyi¹, LI Meijun^{1*}, WANG Dongyong¹, WANG Xin¹, XIAO Hong¹, SHI Quan²

(1. National Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, College of Geosciences, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China; 2. Petroleum Molecular Engineering Center, National Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: Heterocyclic NSO compounds have great advantages in tracing oil and gas migration orientations, but their application in light and condensates remains constrained by technical limitations in experimental methods and analytical techniques. This study employs Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS) coupled with conventional Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) to investigate the chemical compositions and distribution patterns of molecular markers and NSO heterocyclic NSO compounds in condensate oils from the Fushan Depression, Beibuwan Basin. A new indicator relative to the NSO compounds obtained by FT-ICR MS analysis was proposed to trace the oil migration orientations and factors controlling the relative concentrations of these compounds along the potential migration pathways were also investigated. The results reveal that the crude oils in the Fushan Depression belong to one single genetic family, containing six types of NSO compounds: N_1 , N_1O_1 , N_1S_1 , O_1S_1 , S_1 , and

收稿日期: 2025-01-08; 改回日期: 2025-03-24

项目资助: 国家自然科学基金项目(42202134)资助。

第一作者简介: 郑依依(2001-), 女, 博士研究生, 油气地球化学专业。E-mail: 2023310008@student.cup.edu.cn

通讯作者: 李美俊(1972-), 男, 教授, 主要从事油气地球化学分子模拟、油藏地球化学研究。E-mail: meijunli@cup.edu.cn

S₂, with the predominance of N₁ and S₁ classes. Compounds with high condensation, such as naphthacridines and acridines (benzoquinoxalines), with DBE values of 10 and 12, are primarily present in the N₁ class. The S₁ class exhibits distinct advantages in DBE values of 6, 9, and 12, with DBE₉-S₁ (alkyl dibenzothiophenes) being the predominant type due to their higher thermal stability. The carbon number is concentrated in the low carbon range, possibly indicating the fragmentation of alkyl side chains at a high maturity level. The N₁O₁ and O₁S₁ classes have low abundances in the crude oils, with N₁O₁ compounds showing uniform carbon number and DBE distributions, while O₁S₁ compounds exhibiting overall low abundance, with a notable preference for DBE_{7, 13}-O₁S₁, suggesting a good correlation with DBE₆-S₁ and DBE₁₂-S₁ compounds. Based on the response of DBE-S₁ compounds to the thermal evolution and the principle of maturity gradient, this paper proposes a new geochemical parameter for tracing hydrocarbon migration direction: the S₁-DBE>9/DBE<9 compound ratio. The migration directions of oil and gas in the Fushan Depression traced by this parameter are consistent with that indicated by those parameters relative to the carbazole and dibenzofuran compounds, confirming its viability as a migration-direction indicator. Based on the variations in compounds distributions along migration pathways and differences in migration fractionation effects suggest that the ratios of N₁ to S₁ compounds(N₁/S₁) or specific compound pairs may also serve as supplementary proxies, though practical implementation could exhibit inherent limitations due to structural disparities among compounds. A multi-proxy approach integrating these parameters may significantly enhance the reliability of the migration pathway, thereby offering a more accurate and rapid option for the migration tracing of light crude oil, condensate oil, and other crude oils with lower contents of other conventional molecular markers.

Key words: Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry; heteroatom compounds; migration fractionation effect; Fushan Depression

0 引言

油气运移是烃类自烃源岩向储集层迁移的动态过程,是油气成藏研究中至关重要的环节,其基本原理为成熟度梯度原理和地色层分馏效应(England et al., 1987; Larter and Aplin, 1995; 王铁冠等, 2005; 李美俊等, 2008; Li et al., 2008b; Yang et al., 2016; Han et al., 2020; 严刚等, 2023)。自 Seifert and Moldowan (1978)尝试运用原油中甾萜类生物标志化合物异构化参数评估油气运移距离以来,学者们根据原油物性特征、成熟度和地球化学特征等因素在油藏范围内的变化规律,构建了如高低碳数正构烷烃比值、Pr/*n*-C₁₇、低碳数三环萜烷/高碳数五环萜烷、甾烷 $\alpha\alpha\alpha$ C₂₉-20S/(20S+20R)、C₂₉- $\alpha\alpha$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$)等饱和烃分子地球化学示踪指标,并得到广泛应用(黄福堂和冯子辉, 1998; 吴楠等, 2007; 纪红和陈湘飞, 2020; 刘春等, 2020)。与饱和烃相比,原油中含氮、硫、氧的杂原子(NSO)芳烃、非烃化合物同样蕴含母质来源、沉积环境和热成熟度等丰富的地球化学信息(李素梅等, 2013a; 邓硕等, 2024),极性更大更易在运移过程中吸附在输导介质表面,稳定性更强。前人据此构建一系列有效的杂原子化合物相关的地球化学参数和指标,用以示踪油气运移的方向和路径,确定油藏充注点的位置,预测原油烃源岩灶的方位。

Li et al. (1995)探究加拿大阿尔伯塔盆地原油中不同异构体结构的卟啉类化合物的分布特征与油气运移间的关系,认为运移距离越远,卟啉类化合物的地色层分馏效应越明显。李素梅等(1999a)对我国不同盆地不同沉积环境原油中卟啉类化合物的分布特征及其可能的控制因素的分析指出,油气运移是其重要的控制作用之一。王铁冠等(2000)进一步探讨卟啉和烷基卟啉类含氮化合物运移示踪参数的有效性,运用氢键形成机理及地色层分馏效应,对松辽盆地新站油田原油的充注过程进行了详细解释。Han et al. (2020)计算烷基卟啉异构体的极性及其与水 and 石英的吸附能,在量子化学和分子模拟的基础上验证了烷基卟啉类化合物相关参数的运移示踪有效性,认为运移作用是主要的控制因素,为运移分馏效应提供了原子尺度上的理论支撑。王铁冠等(2005)在珠江口盆地西江凹陷和塔里木盆地塔河油田探索运用烷基二苯并噻吩类化合物(DBTs)参数示踪原油运移路径,基于运移分馏效应机理认为 4-/1-MDBT, 2,4-/1,4-DMDBT 是有效的运移指标。李美俊等(2008)将上述 DBTs 参数成功运用于北部湾盆地福山凹陷,并创新探索了 DBTs 绝对总量和具有类似分子结构的含氧杂环化合物-烷基二苯并呋喃类化合物(DBFs)的绝对总量示踪凝析油藏充注途径的适用性,同样具有良好指示意义(李美俊等, 2011; Li et al., 2008b; Yang et al., 2016; Fang et al., 2017)。

然而对原油杂原子 NSO 化合物的精确检测是运用相关地球化学参数和指标的前提。李素梅等(1999b)详细介绍了原油中吡咯类化合物的传统分离检测方法及其定性结果, 实验步骤多、试剂用量大, 检测到的化合物链长及质量低, 对如 C_3 - C_7 呋唑等相对长链的系列化合物不能很好分离定性。对于轻质油、凝析油等非烃化合物含量低的原油而言, 传统的色谱-质谱(GC-MS)分析对于含量较低的非烃化合物的检测鉴定能力有限, 在分离、定性定量等方面不仅操作复杂, 结果还具有较大不确定性, 导致相关的示踪参数值误差较大(李美俊等, 2011; Li et al., 2011)。傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)具有超高的分辨率和精度, 分辨率高达几十万甚至上百万, 可以极大地提高对非烃化合物的检测精度, 拓宽对杂原子化合物的检测范围, 且实验操作简单, 获取的化合物种类更多, 有助于推进烃源岩和原油中含 NSO 化合物的认识和应用(Qian et al., 2001a; 史权等, 2008b; Shi et al., 2010a; Li et al., 2011; 李素梅等, 2013a; 柯昌炜, 2022; Wang et al., 2025)。目前基于 FT-ICR MS 在油气勘探方面的研究主要集中在成熟度评价、沉积环境及次生作用判别等领域, 对于油气运移研究较少(Wan et al., 2017; Ji et al., 2018; Ke et al., 2018; 李素梅等, 2019; 徐田武等, 2019; 纪红, 2018; Martins et al., 2021; 柯昌炜, 2022)。Wan et al. (2017)分析了不同沉积环境来源、不同成熟度的原油中含氮含氧化合物的分子组成, 据此提出了评价原油热成熟度的杂原子化合物指标。Liu et al. (2015)探究加拿大同源油中酸性含氧化合物和中性含氮化合物的分布特征沿油气运移距离的变化, 发现随运移距离的增大, 不同类型的化合物相对丰度分布、DBE 与碳数分布呈现一定的规律变化。Han et al. (2018)研究了 Barnett 页岩初次运移对原油吡咯含氮化合物的影响, 发现运移石油中双吡咯类化合物相对于呋唑类化合物更为富集, 认为具有分离环体系的芳香族化合物在烃源岩中的保留强度更低。本文以北部湾盆地福山凹陷的凝析油样品为研究对象, 利用 FT-ICR MS 分析原油中杂原子 NSO 化合物的组成与分布特征, 并尝试构建可能的基于高分辨率质谱的运移示踪参数。

福山凹陷地处海南省北部, 位于北部湾盆地东南缘, 其基底为古生代地层和中生代中、酸性火成岩, 受燕山运动影响, 自晚白垩世开始逐渐发育成为现今的箕状断陷盆地(李美俊等, 2007; 赵鑫, 2023)。凹陷南部以安定断裂与海南隆起相邻, 西、北部以临高断裂与临高凸起相接, 东以长流断裂为界紧邻云龙凸起, 受临高断裂、长流断裂和安定断裂的控制, 向上超覆于海南隆起之上(图 1)。福山凹陷先后经历了神狐运动、琼琼运动与南海运动等多期构造活动, 使得凹陷断裂呈现近 NEE 向展布, 整体表现为“东西向隆凹相间、北断南超、南北分带”的构造格局(罗群和庞雄奇, 2008; 石彦民等, 2007; 齐振国等, 2024)。福山凹陷自北向南依次分为北部断阶带、中部凹陷带、中部构造带和南部斜坡带四个次一级构造单元, 除北部的浅海环境外, 陆上部分由南部斜坡带、博厚断阶、皇桐次凹、花场次凸和白莲次凹组成, 凹陷总面积 2880 km²(于俊吉等, 2004; 张景茹等, 2012; 王观宏等, 2014; 赵迎冬等, 2014; 陈善斌等, 2014)。

图 1 北部濟盆地福山凹陷位置及构造(据齐振国等, 2024 修改)

福山凹陷主要成盆期自下至上发育长流组(E_1c)、流沙港组(E_2l)和涠洲组地层(E_3w)，神狐、珠琼和南海运动分别控制着三套地层的沉积。长流组和涠洲组主要发育河流和冲积扇沉积，流沙港组主要是湖相-辫状河三角洲-扇三角洲相沉积，是主力的生油层和储层(Li et al., 2008a; 赵迎冬等, 2014; 林正良等, 2015; 卢政环等, 2016)。流沙港组由老到新划分为流三段(E_{2l_1})、流二段(E_{2l_2})和流一段(E_{2l_3})三个层序，其中流一段和流三段是主要的储油层段，油气主要富集在凹陷中部的花场地区(李美俊等, 2007; 熊绍云等, 2013; 傅宁等, 2019)。

2 样品与试验

选取北部湾盆地福山凹陷花场油气田流沙港组三段(E_{2l_3})的轻质油、凝析油，开展饱和烃、芳烃色谱-质谱及全油电喷雾电离-傅里叶变换离子回旋共振质谱分析。

2.1 原油族组分分离及色谱分析

采用正己烷脱去原油沥青质，再依次用正己烷、二氯甲烷+正己烷(2:1)混合试剂，在硅胶、氧化铝层析柱上先后冲洗出饱和烃、芳烃馏分，以备色谱-质谱(GC-MS)分析使用。使用配备 SE-54 弹性熔融硅胶色谱柱(25 m×0.25 mm)的 Agilent 6890 气相色谱仪，联用 Agilent 5975 质谱选择性检测仪对原油饱和烃、芳香烃组分进行 GC-MS 分析。饱和烃组分的色谱分析条件为：初始 50 °C 恒温 1 min 后，第一阶段以 20 °C/min 速率，程序升温至 120 °C，在第二阶段以 3 °C/min 的速度程序升温至 310 °C，恒温 20 min，载气为氦气(纯度>99.999%)；芳香烃组分色谱分析条件为：初始 80 °C，恒温 1 min 后，以 3 °C/min 的速率程序升温至 310 °C，恒温 20 min。质谱分析条件为：采用电子轰击(EI)电离源，电离电压 70 eV，发射电流 300 μ A，质量扫描范围为 50~600 Da，采用全扫描和多离子检测模式。以上实验在中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室完成。

2.2 原油傅里叶变换离子回旋共振质谱分析

傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)分析在配备 9.4 T 超导磁体的 Apex-Ultra FT-ICR 质谱仪上进行。成熟度较高的凝析油中极性和酸性含氧化合物的含量较低(Wang et al., 2024)，因此采用正离子模式对样品开展高分辨率质谱分析。分析前对原油进行甲基衍生化处理以提高原油中中性或弱极性化合物的离子化效率。取 100 mg 原油样品溶解于 1 mL 二氯甲烷中，加入 2 mg 碘化银和 200 μ L 四氢呋喃，混合均匀后在室温避光条件下静置 72 h，取上清液上机作高分辨率质谱分析。采用正离子电喷雾(+ESI)电离源，进样速度 250 μ L/h，极化电压 4.0 kV，毛细管柱入口和出口的电势分别为-4.5 kV、320 V，离子储集时间 0.1 s，离子扫描范围 200~1000 Da。质量误差设置为 $\pm 1 \times 10^{-6}$ ，在 200~1000 Da 的质量范围内，相对丰度大于基线噪声标准偏差 5 倍的化合物将会被导出至表格中进行后续的数据分析，Shi et al. (2010a)详细介绍了质量校准和数据分析的误差及流程。选择质谱中丰度最高的化合物峰两侧扩展分析，对每个化合物进行详细的鉴定，根据元素组成和等效双键数(DBE)对检测到的主要杂原子化合物进行分类。以上实验在中国石油大学(北京)重质油全国重点实验室完成。

3 结果与讨论

3.1 原油物化特征及族群划分

福山凹陷原油样品密度相近且普遍较低，介于 0.77~0.80 g/cm³ 之间(表 1)，平均仅为 0.79 g/cm³，为凝析油。这些凝析油中饱和烃含量高，可达 64.84%~92.50%，芳香烃次之，其相对含量为 7.48%~31.25%，非烃、沥青质含量低，为 0.61%~12.30%，平均相对含量仅为 3.74%。

表 1 福山凹陷流沙港组流三段原油样品基础物理及地球化学特征

Table 1 Basic physical and geochemical characteristics of crude oil samples from the third member of Liushagang

Formation in Fushan Depression									
井号	密度 (g/cm ³)	饱和烃 (%)	芳烃(%)	非烃+沥 青质(%)	Ts /(Ts+Tm)	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	ADBT /ADBF
H1-2X	0.79	70.40	17.30	12.30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H2-1	0.78	73.53	22.55	3.92	0.85	3.80	0.52	0.16	0.39
H2-2	0.80	64.84	31.25	3.91	0.77	3.57	0.52	0.16	0.33
H2-3	0.78	81.25	14.90	3.85	0.77	3.51	0.41	0.13	0.71
H2-17x	0.77	83.90	11.90	4.20	0.80	2.86	0.45	0.16	0.60
H2-18a	n.d.	92.50	5.80	1.70	0.60	4.00	0.39	0.10	0.56
H3-1	0.80	69.86	26.41	3.73	0.86	3.22	0.40	0.14	0.37
H3-2	0.79	76.97	21.21	1.82	0.81	3.41	0.45	0.15	0.36
H3-3	0.79	75.00	18.60	6.40	0.81	3.14	0.39	0.15	0.38
H3-6	0.77	85.50	11.90	2.60	0.80	2.65	0.37	0.15	0.50
H3-12x	0.79	87.90	8.38	3.72	0.80	3.25	0.33	0.11	0.58
HX4	0.83	83.69	12.63	3.68	0.72	4.19	0.50	0.13	0.42
H4-1	0.77	90.65	7.48	1.87	0.73	2.91	0.37	0.14	0.26
H5(02)	0.77	91.07	8.04	0.89	0.79	3.26	0.44	0.14	0.43
H7(01)	0.81	87.19	12.20	0.61	0.85	2.97	0.34	0.12	0.63
Hd1	0.79	68.60	26.80	4.60	0.88	3.16	0.50	0.18	0.59

注: Ts/(Ts+Tm). 18α(H)-三降新藿烷/(18α(H)-三降新藿烷+17α(H)-三降藿烷); Pr/Ph. 姥鲛烷/植烷; Pr/n-C₁₇. 姥鲛烷/C₁₇正构烷烃; Ph/n-C₁₈. 植烷/C₁₈正构烷烃; ADBT/ADBF. 烷基二苯并噻吩总量/烷基二苯并呋喃总量; n.d. 无数据。

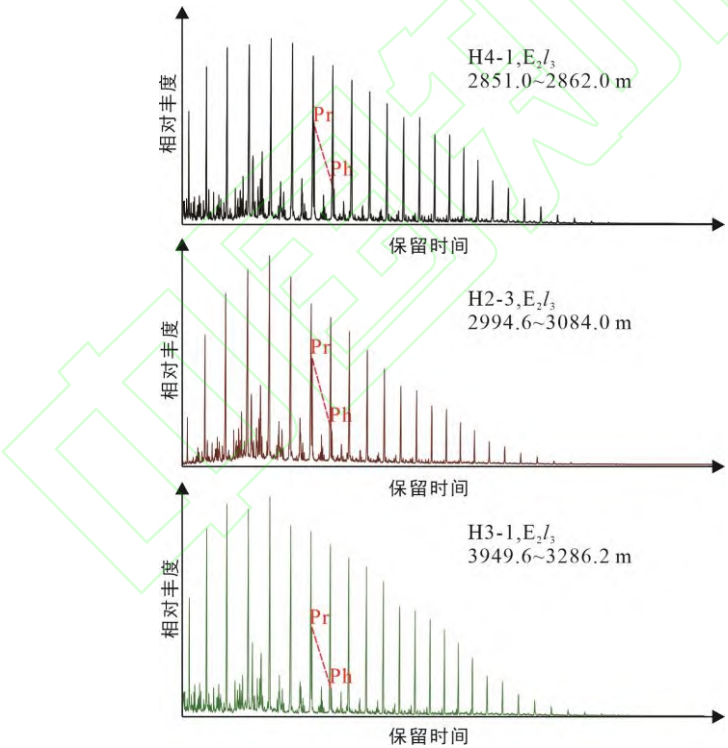
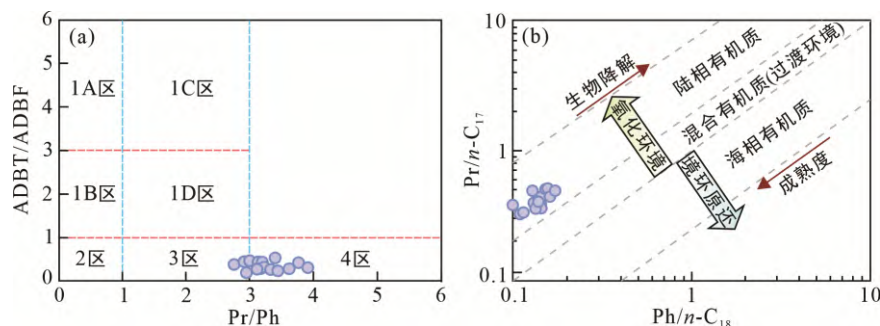


图 2 福山凹陷部分凝析油饱和烃总离子流图

Fig.2 Total ion chromatograms (TIC) of saturate from partial condensates in the Fushan Depression



1A 区. 海相碳酸盐岩环境; 1B 区. 海相泥灰岩、湖相富硫环境; 1C 和 1D 区. 湖沼环境中成熟泥岩和高阶煤; 2 区. 湖相贫硫环境; 3 区. 海相页岩和其他湖泊; 4 区. 河流和三角洲环境。

图 3 ADBT/ADBF 与 Pr/Ph(a; 底图据 Radke et al., 2000)和 Pr/n-C₁₇ 与 Ph/n-C₁₈(b)交会图

Fig.3 Cross plots of ADBT/ADBF vs. Pr/Ph (a) and Pr/n-C₁₇ vs. Ph/n-C₁₈ (b)

C₂₇ 17 α (H)-三降藿烷(Tm)及其异构体 C₂₇ 18 α (H)-三降新藿烷(Ts)的相对含量受成熟度的影响, 且 Ts 的稳定性更强, Ts/(Ts+Tm)三降藿烷异构体参数可以很好地反映同源样品成熟度的变化(Moldowan et al., 1991; 王崇敬等, 2018)。福山凹陷凝析油样品 Ts/(Ts+Tm)最低 0.60, 最高 0.88, 指示原油具有较高的成熟度。

福山凹陷凝析油正构烷烃主要为单峰态前峰型分布, 部分样品正构烷烃具有轻微双峰型特征(图 2), 可能指示菌藻类等低等水生生物和陆生高等植物的混合生源贡献(Hughes et al., 1995)。饱和烃总离子流图显示原油姥鲛烷丰度高, 姥植比(Pr/Ph)分布范围为 2.86~4.19(均值 3.33)。ADBT/ADBF 与 Pr/Ph 关系图(图 3a)显示, 福山凹陷凝析油样品均具有较高的 Pr/Ph 值和较低的 ADBT/ADBF 值, 数据点落在图版中的 3-4 区, 集中聚于 4 区, 表明原油对应的烃源岩沉积于典型的氧化、河流三角洲的淡水环境。Pr/n-C₁₇ 和 Ph/n-C₁₈ 也常用来反映原油的成熟度高低和母质来源(Peters et al., 1999)。原油样品在 Pr/n-C₁₇ 与 Ph/n-C₁₈ 关系图中聚集于同一个区域(图 3b), 指示原油对应烃源岩的母质均为陆相有机质, 与正构烷烃分布样式所指示的母质来源一致, 沉积于氧化环境, 同样指示原油成熟度高。原油的物性特征、族组分组成和基础地球化学特征的高度一致性, 反映福山凹陷花场油气田原油样品属于同一族群, 本质来自于同一套烃源岩。

3.2 原油高分辨率质谱特征

基于甲基化正离子模式下的+ESI FT-ICR MS 主要用于检测原油中的含硫化合物和碱性含氮化合物(Qian et al., 2001b; Hughey et al., 2001, 2002; Klein et al., 2006; 史权等, 2008a; 胡秋玲等, 2010; 刘鹏, 2010)。高分辨率质谱检测到福山凹陷原油样品杂原子化合物分布样式相近, 主要包括 N₁、N₁O₁、N₁S₁、O₁S₁、S₁、S₂ 共 6 种类型(图 4)。其中 N₁ 和 S₁ 类化合物丰度最高, 其相对丰度的分布范围分别介于 32.24%~54.07%和 36.07%~60.89%之间(表 2); 其次是 N₁O₁、O₁S₁ 类化合物, 相较于上述两种系列化合物而言其丰度很低, N₁O₁ 类化合物的相对丰度分布范围为 1.10%~8.30%, O₁S₁ 类化合物的相对丰度与之相当, 介于 1.12%~4.16%之间; N₁S₁ 和 S₂ 类化合物在原油中的相对丰度极低平均值均未超过 1%, N₁S₁ 类化合物的平均相对丰度约为 0.36%, S₂ 系列化合物的含量最低, 其相对丰度值平均仅有 0.11%, 绝大多数原油样品中甚至未检测到 S₂ 类化合物。二硫化物易受热分解, 原油较高的成熟度及其对应烃源岩的沉积环境属于氧化环境是 S₂ 类化合物含量低的可能原因。

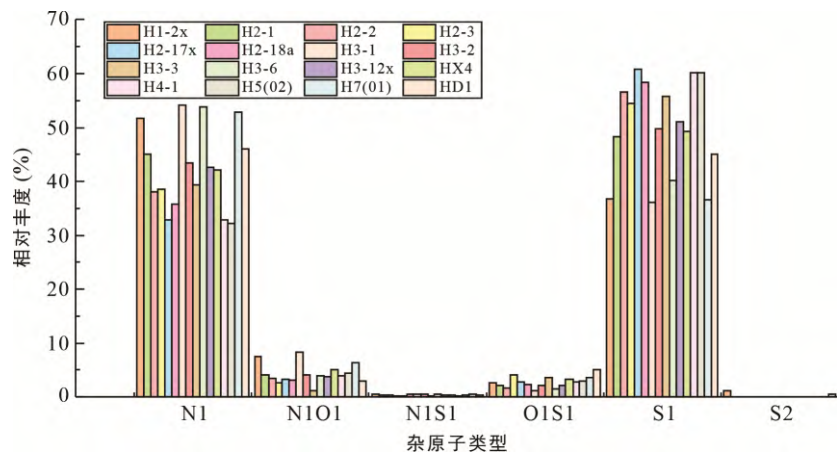


图 4 福山凹陷凝析油样品中原油杂原子化合物类型及其相对丰度

Fig.4 Types and relative abundances of heteroatomic compounds in condensate samples from Fushan Depression

表 2 福山凹陷凝析油样品 ESI FT-ICR MS 基本参数

Table 2 Basic parameters of ESI FT-ICR MS of condensate samples from Fushan Depression

井号	深度(m)	N ₁ (%)	N ₁ O ₁ (%)	N ₁ S ₁ (%)	O ₁ S ₁ (%)	S ₁ (%)	S ₂ (%)	S ₁ - DBE>9/DBE<9
H1-2x	2795.0~2823.4	51.65	7.42	0.52	2.63	36.71	1.08	2.00
H2-1	2909.8~2954.6	45.04	4.11	0.32	2.21	48.31	0.00	3.22
H2-2	2973.0~3021.0	38.01	3.41	0.35	1.57	56.66	0.00	2.59
H2-3	2994.6~3084.0	38.49	2.68	0.19	4.16	54.48	0.00	1.89
H2-17x	2998.6~3020.0	32.84	3.21	0.27	2.78	60.89	0.00	1.26
H2-18a	3151.6~3160.0	35.71	3.10	0.49	2.35	58.36	0.00	1.00
H3-1	3949.6~3286.2	54.07	8.30	0.44	1.12	36.07	0.00	5.44
H3-2	3087.0~3144.6	43.49	4.06	0.50	2.20	49.75	0.00	2.83
H3-3	3158.6~3221.0	39.38	1.10	0.21	3.54	55.76	0.00	2.40
H3-6	3114.4~3148.2	53.86	3.96	0.51	1.45	40.22	0.00	2.23
H3-12x	3194.4~3238.8	42.61	3.78	0.42	2.06	51.13	0.00	1.37
HX4	3253.0~3259.6	42.10	5.07	0.31	3.24	49.29	0.00	2.43
H4-1	2851.0~2862.0	32.90	3.94	0.13	2.83	60.19	0.00	1.77
H5(O2)	2715.8~2731.0	32.24	4.44	0.28	2.91	60.13	0.00	2.79
H7(O1)	3516.6~3521.0	52.81	6.37	0.56	3.66	36.52	0.09	6.67
Hd1	3329.4~3372.8	46.07	2.97	0.33	5.12	44.98	0.53	2.32

3.2.1 N₁ 和 S₁ 类化合物组成与分布特征

含氮化合物在原油中含量丰富, 正离子 ESI 模式下检测到的主要为碱性 N₁ 类化合物, 以吡啶环为核心结构。DBE(Double band equivalence)等效双键数, 即分子结构中环数和双键个数之和, 常用来指示化合物的缩合程度(史权等, 2008a; 吴艳等, 2019; 王琦等, 2020)。福山凹陷原油 N₁ 类化合物碳数分布范围为 11~42, DBE 介于 4~29 之间。既含有缩合度较低的如 DBE=4 的吡啶、DBE=5 的环烷吡啶或四氢喹啉类化合物, DBE=6 的八氢吲哚或菲啶化合物, DBE=7 的喹啉、异喹啉类化合物, 也存在 DBE 介于 15~27 缩合程度较高的对应含有 5 个以上芳环的碱性含氮化合物。主要为碳数分布于 11~30、DBE=7~15 的 N₁ 类化合物, 大致呈现 DBE=10 和 DBE=12 双峰型分布特征(图 5a)。DBE=10 的 N₁ 类碱性氮化物可能主要为吲哚、菲啶或苯并喹啉类化合物(Shi et al., 2010b), 碳数分布介于 13~40 之间, 具有 C₁₅ 和 C₂₁ 左右两个碳数重心, 最长烷基侧链可达 C₃₀ 左右(图 6)。DBE=12 的 N₁ 类化合物则可能是以多环烷并吲哚为母核的系列化合物, 当 DBE>12 时, 随着缩合程度的增加, 化合物相对丰度逐渐减小。整体上原油 N₁ 类化合物的缩合度和芳构化程度较高。

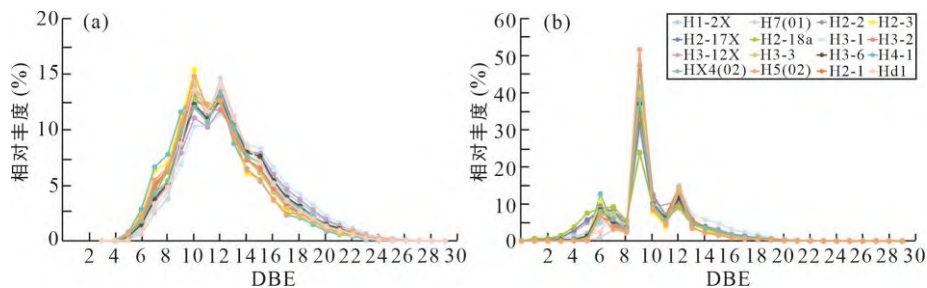


图 5 原油 N_1 (a)和 S_1 (b)类化合物 DBE 分布特征

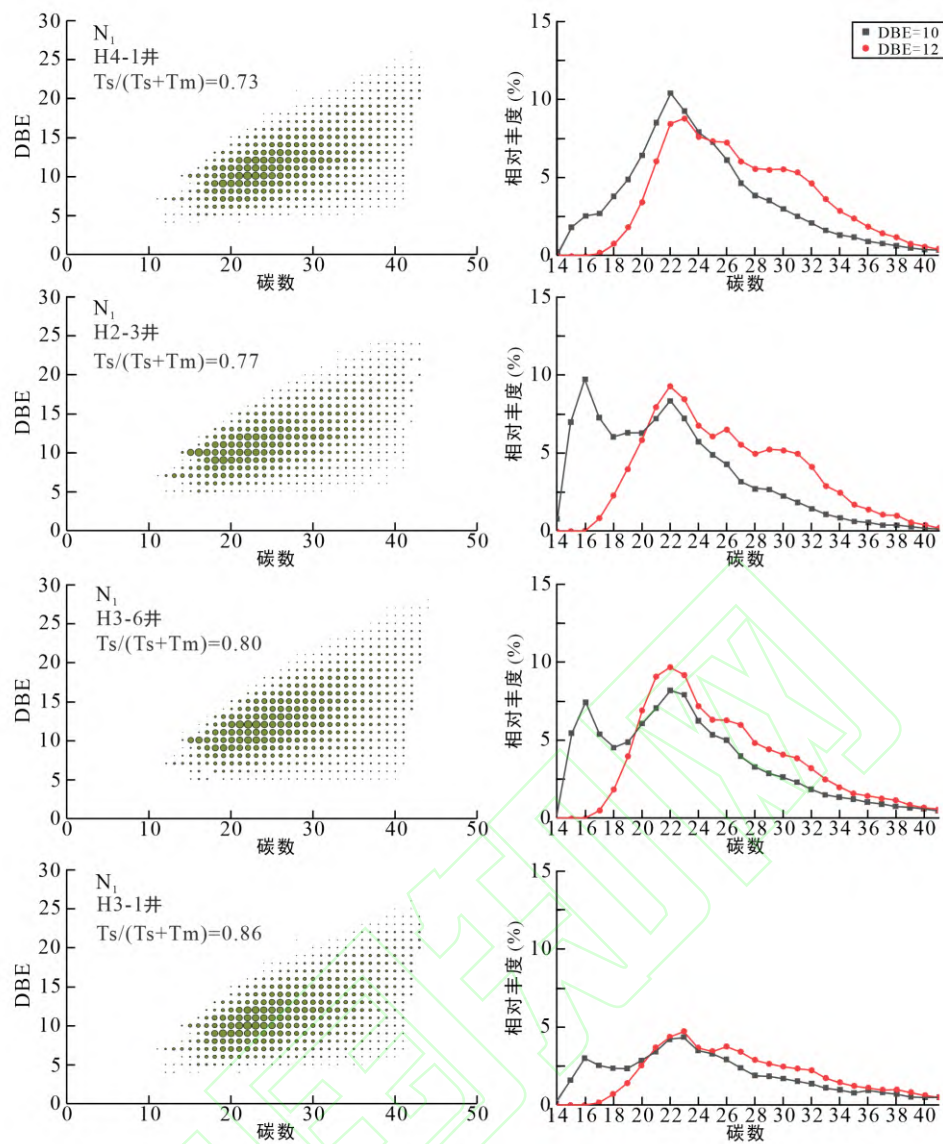
Fig.5 DBE distribution characteristics of N_1 (a) and S_1 (b) compounds in crude oil

S_1 类化合物是福山凹陷原油中丰度最高的一类(图 4), 其碳数分布范围为 10~41, 集中分布在 13~22(图 7)。表现出 DBE=6、9 和 12 的苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并萘并噻吩类多环芳烃硫化物的显著优势, 以 DBE₉- S_1 为主(图 5b), 其在原油 S_1 类化合物中的平均相对含量高达 37.69%。不同缩合度的 S_1 类化合物的碳数分布存在一定差异, 碳数峰值随缩合程度的降低逐渐减小, 但均集中分布在低碳数范围(图 7), 可能的原因是随着热演化程度的升高烷基侧链的断裂。缩合程度较高的低碳数 S_1 类化合物的富集与原油较高的成熟度相符(徐田武等, 2019; 吴建勋, 2020; Wang et al., 2025)。

3.2.2 N_1O_1 和 O_1S_1 类化合物组成与分布特征

N_1O_1 和 O_1S_1 类化合物相较于 N_1 和 S_1 类化合物而言在福山凹陷凝析油中占比较低(图 4), 平均相对丰度分别为 4.25%和 2.74%。 N_1O_1 类化合物的 DBE 分布在 3~27 之间, 不同 DBE 的 N_1O_1 类化合物分布均匀, 集中 DBE=7~18 左右的化合物(图 8a), 与 N_1 类化合物 DBE 分布范围相近。碳数范围介于 14~41, 相对碳数重心介于 21~31 之间(图 9)。碱性 N_1O_1 类化合物的母核主要为吡啶环并入含氧官能团结构, 其中 DBE₇- N_1O_1 类化合物主要集中在 C_{20-30} , 其母核结构很可能是具有 C_{10+} 烷基侧链的羟基喹啉类化合物; DBE₁₀- N_1O_1 类化合物可能是羟基苯并喹啉类(图 9; 赵渊, 2024)。

原油 O_1S_1 类化合物 DBE 范围分布介于 3~20, 含量明显较低, 具有显著的 DBE₇- O_1S_1 和 DBE₁₃- O_1S_1 优势(图 8b), 以平均相对丰度约为 32.50%的 DBE=7 的 O_1S_1 类化合物为主。各原油样品中不同 DBE 的 O_1S_1 类化合物的碳数分布范围相近, 介于 12~40 之间。含量丰富的 DBE₇- O_1S_1 化合物其碳数分布范围低, 几乎全部集中在 C_{15} 。DBE=13 的 O_1S_1 类化合物的碳数则由于较复杂的缩合程度而分布靠后(图 10)。其可能的结构为极性亚砷类化合物, 其在正离子 ESI 模式下易被电离, 推测苯并噻吩亚砷和苯并萘并噻吩亚砷与 DBE=6 和 DBE=12 的 S_1 类化合物具有良好对应关系(钱倩, 2018; 刘美等, 2017; Moustafa and Mahmoud, 2017; Shen et al., 2022)。



因甲基衍生化前处理影响，图中化合物的碳数比实际碳数高一个碳(下同)。

图 6 N_1 类化合物 DBE 与碳数气泡图和 DBE_{10} 和 DBE_{12} - N_1 化合物碳数分布特征

Fig.6 The bubble diagram of DBE versus carbon number of N_1 compounds and the distribution characteristics of carbon number of DBE_{10} & DBE_{12} - N_1 compounds

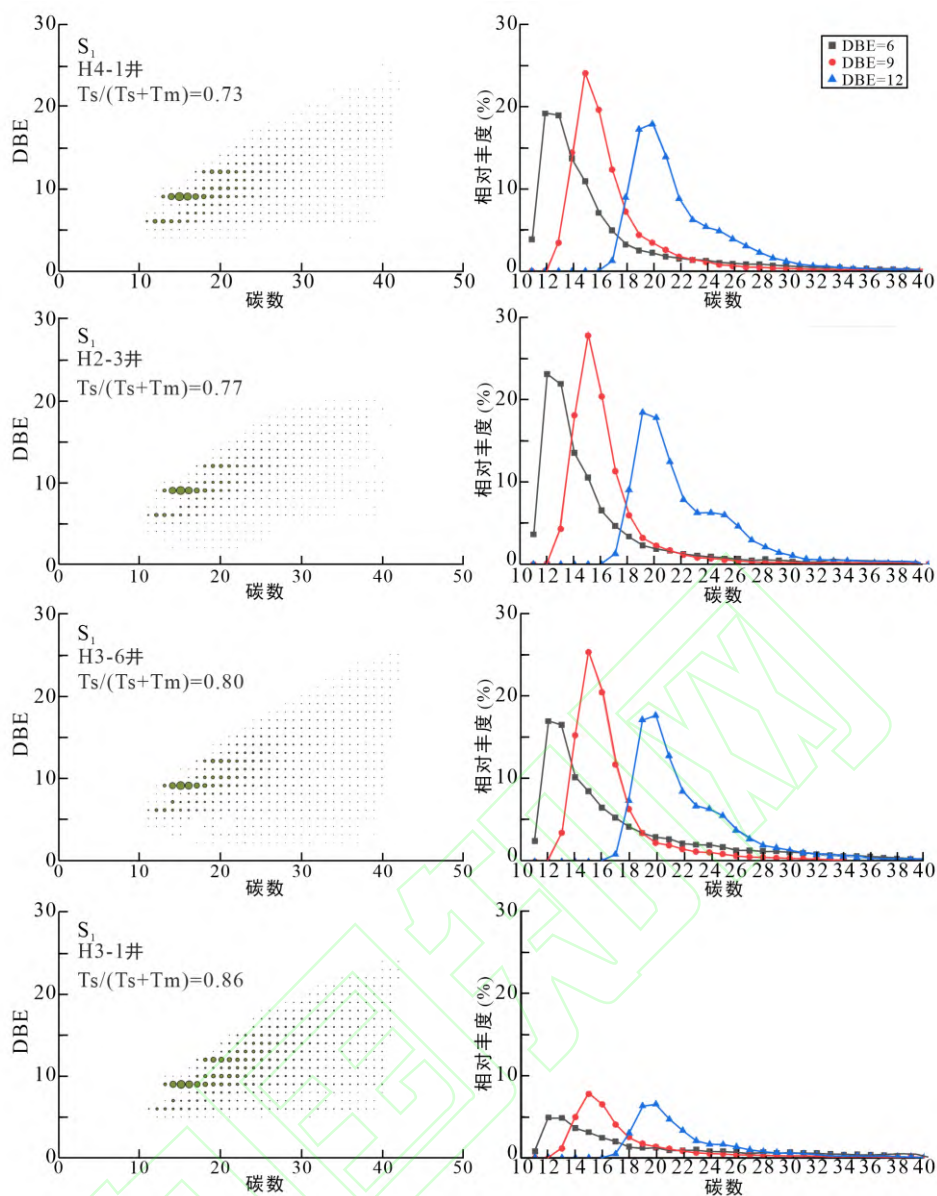


图 7 S₁类化合物 DBE 与碳数气泡图和 DBE_{6, 9, 12}-S₁ 化合物碳数分布特征

Fig.7 The bubble diagram of DBE versus carbon number of S₁ compounds and distribution characteristics of carbon number of DBE_{6, 9, 12}-S₁ compounds

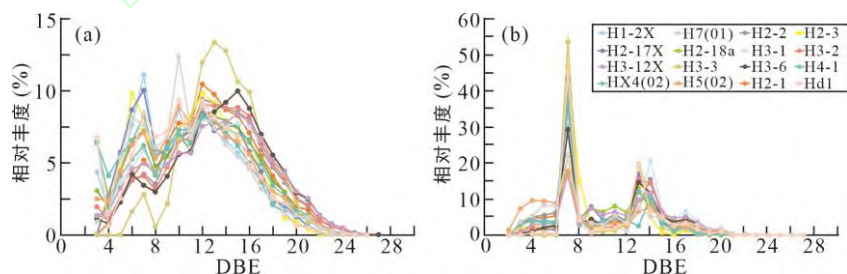


图 8 原油 N₁O₁(a)和 O₁S₁(b)类化合物 DBE 分布特征

Fig.8 DBE distribution characteristics of N₁O₁ (a) and O₁S₁ (b) compounds in crude oil

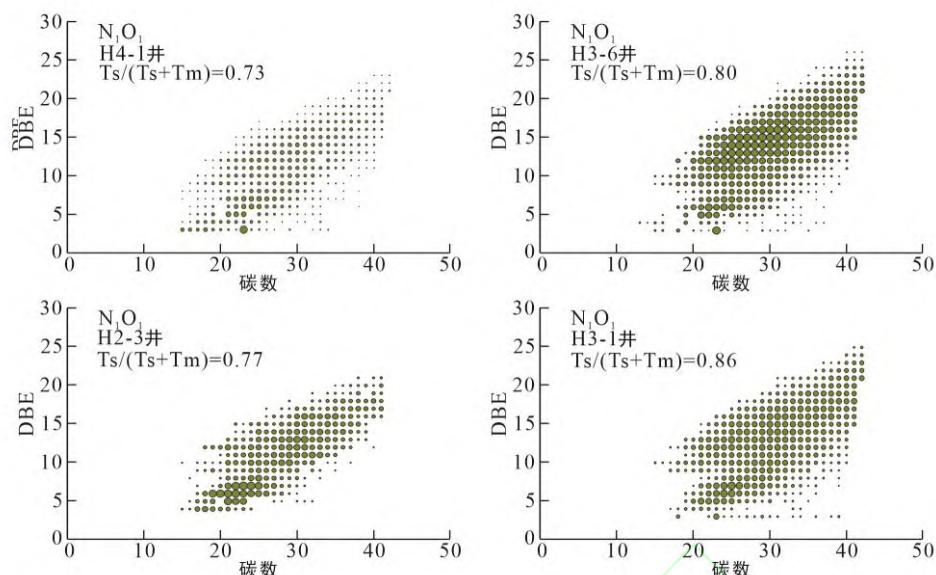


图9 原油 N_1O_1 类化合物 DBE 与碳数气泡图

Fig.9 Bubble diagram of DBE and carbon number of N_1O_1 compounds in crude oil

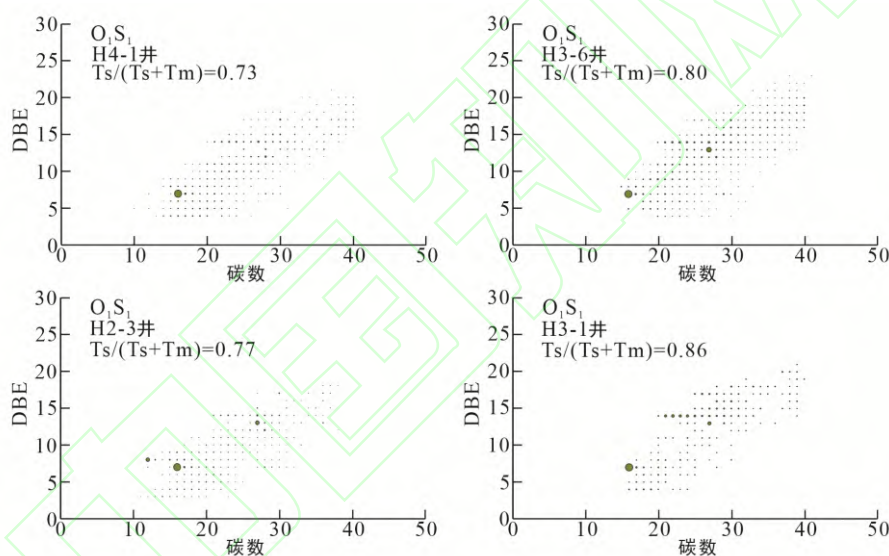


图10 原油 O_1S_1 类化合物 DBE 与碳数气泡图

Fig.10 Bubble diagram of DBE and carbon number of O_1S_1 compounds in crude oil

3.3 $S_1\text{-DBE}>9/\text{DBE}<9$ ——示踪原油运移方向的潜在参数

基于正离子模式的 FT-ICR MS 检测的原油中 S_1 类化合物丰度最高(图 4)。进一步探究 S_1 类化合物的组成与分布特征发现, 对于不同成熟度的原油, 随着原油成熟度的升高, 低缩合度的 $\text{DBE}<9$ 的 S_1 类化合物丰度逐渐降低, 高缩合度的 $\text{DBE}>9$ 的 S_1 类化合物的丰度逐渐升高(图 11)。 $\text{DBE}>9$ 和 $\text{DBE}<9$ 的 S_1 类化合物相对丰度的比值($S_1\text{-DBE}>9/\text{DBE}<9$)与原油成熟度参数 $Ts/(Ts+Tm)$ 具有一定良好的正相关关系(图 12)。可能的原因是随着成熟度的不断升高, 原油中含硫化物随之不断缩聚, 进而表现为高 DBE 化合物的逐渐富集。结合成熟度梯度原理, 早期生成充注的原油运移距离远成熟度较低, 晚期生成的原油运移距离短成熟度较高, 沿运移充注路径, $\text{DBE}<9$ 的 S_1 类化合物更为富集, $S_1\text{-DBE}>9/\text{DBE}<9$ 比值随运移距离的增加逐渐减小, 减小的方向可指示原油运移充注的方向。

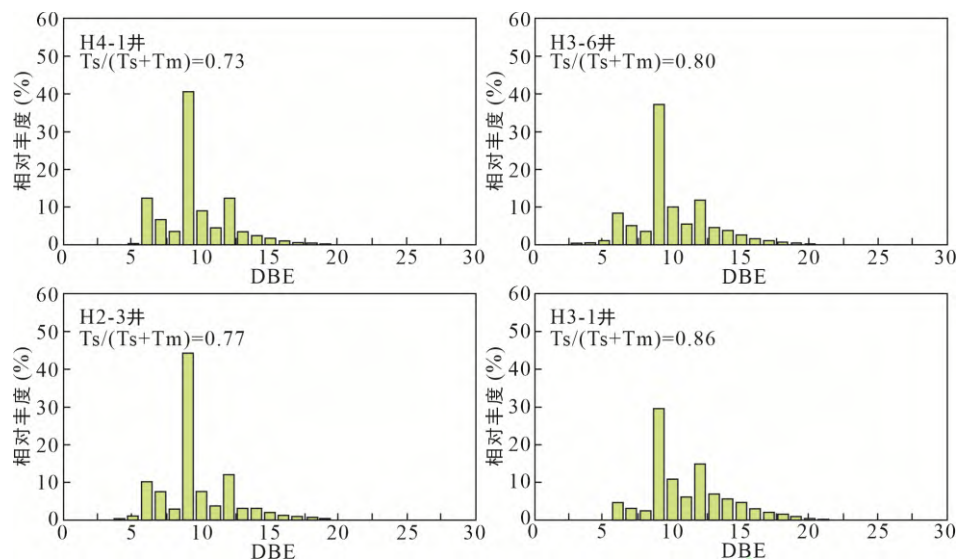


图 11 不同成熟度原油中不同 DBE-S₁ 类化合物相对丰度图

Fig.11 Relative abundances of different DBE-S₁ compounds in crude oils of different maturity

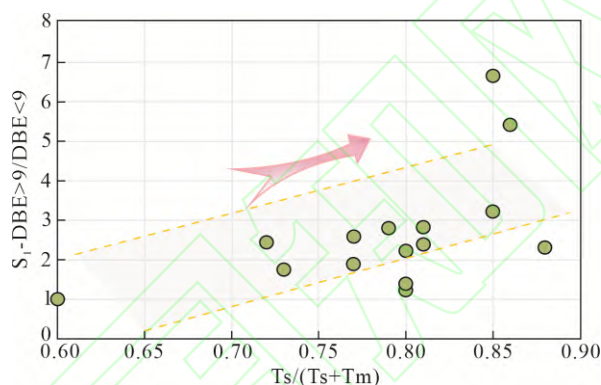


图 12 成熟度与原油 S₁-DBE>9/DBE<9 化合物比值关系图

Fig.12 The relationship between maturity and ratio of crude oil S₁-DBE>9/DBE<9 compounds

3.3.1 S₁-DBE>9/DBE<9 值示踪有效性分析

在已证实分析的原油属于同一族群具有相似的物化性质与杂原子化合物组成的基础上, 对原油 S₁-DBE>9/DBE<9 值的示踪效果进行分析。图 13 是原油 S₁-DBE>9/DBE<9 值等值线图及其所示踪的原油运移充注路径。整体上 S₁-DBE>9/DBE<9 值自北东往南西方向逐渐减小, 原油 S₁-DBE>9/DBE<9 值等值线显示具有两个原油充注点。一是沿 H3-1~H4-1~H3-12X 自北东向南西方向充注, S₁-DBE>9/DBE<9 值从 H3-1 井的 5.44 降低至 H3-12X 井的 1.37; 另一个则是沿 H2-1~H2-18a, S₁-DBE>9/DBE<9 值从 H2-1 井的 3.22 减小至 H2-18 井的 1.00, 自北向南运移充注。这与烷基二苯并呋喃(DBFs)总量和卟啉类含氮化合物等示踪指标在福山凹陷花场次凸的变化规律基本一致, 均指示福山凹陷花场油藏原油运移充注方向为沿北东到南西方向, 往花场凸起充注成藏, 主要烃源岩灶是位于北东方向的白莲次凹(李美俊等, 2011; 李美俊和王铁冠, 2015; 陈善斌等, 2015; Yang et al., 2016; 李友川等, 2019; Gan et al., 2020, Han et al., 2020)。基于高分辨率质谱的 S₁-DBE>9/DBE<9 值是可能的潜在运移指标, 可以较有效地示踪原油的运移充注路径。

3.3.2 化合物的规律性变化及控制因素

进一步探究沿运移充注路径上原油各类杂原子化合物的分布特征时发现, 原油中丰度较高的 N₁ 和 S₁ 类化合物沿所指示的运移充注路径方向具有一定的规律性变化(图 14)。N₁ 类化合物的丰度随着运移距离的增加显著降低, S₁ 类化合物则大致呈现相反的趋势, 随运移距离的增加, S₁ 类化合物的丰度逐渐增大。推测可能的原因是氮原子和硫原子的电负性差异所导致的运移分馏效应差异。N₁ 和 S₁ 类化合物在石油沿输导层向圈闭运移的过程

中会与周围介质中的正电性氢原子形成氢键产生运移分馏效应(Adam et al., 1968; 王铁冠等, 2005; 李美俊等, 2011; 张利文等, 2012; Zhang et al., 2013), 氮原子中的一对孤对电子形成氢键的能力比硫原子更强, 即含氮化合物与周缘介质间的吸附作用更强, 导致随运移距离的增加, S_1 类化合物相对富集。基于运移分馏效应, N_1 和 S_1 类化合物的比值(N_1/S_1)或特定的 N_1 和 S_1 类化合物的比值也可能是潜在的运移示踪指标。部分样品规律性不明显可能是 N_1 、 S_1 类化合物的不同结构及其上烷基位置的差异分布影响了化合物所受到的运移分馏效应, 因此利用 N_1 和 S_1 类化合物整体的相对丰度表征运移方向时可能会存在一定程度的偏差。

除运移分馏效应外, 是否存在其他因素控制福山凹陷原油杂原子化合物的分布? 一般而言, 影响原油化合物的组成与分布的因素主要有母源、沉积环境、成熟度及成藏过程中的运移分馏效应和成藏后的次生作用(任康绪等, 2012; 周树青等, 2008)。图 2 原油饱和烃总离子流图中饱和烃分布样式完整, 未见 UCM 鼓包。遭受 TSR 改造的原油中低 DBE(1~3)的 S_1 类化合物丰富(李素梅等, 2013b), 本文研究的原油中低 DBE- S_1 化合物极低(或无), 指示原油并未遭受 TSR 作用影响, 综合前人研究认为福山凹陷花场原油未遭受任何的次生作用(Wang et al., 2025), 且已证实所研究原油属于同一族群, 其生油母质及烃源岩沉积环境相同, 因此不考虑生油母质、沉积环境、次生作用的影响。

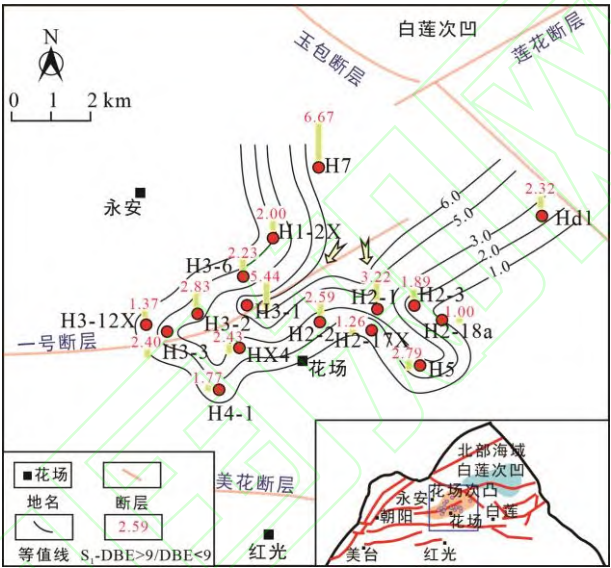
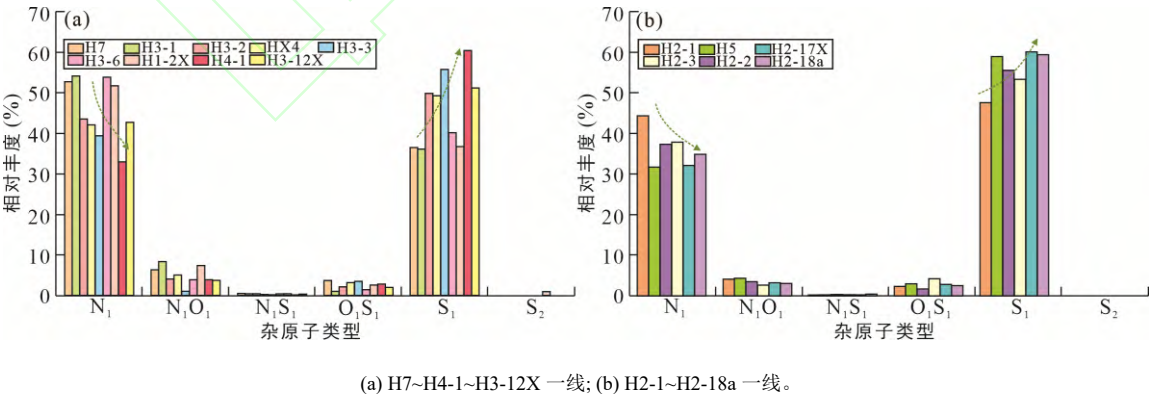


图 13 S_1 -DBE>9/DBE<9 值示踪福山凹陷原油运移充注途径

Fig.13 S_1 -DBE>9/DBE<9 value traces the migration and charging path of crude oil in Fushan Depression



(a) H7~H4-1~H3-12X 一线; (b) H2-1~H2-18a 一线。

图 14 原油运移充注路径上 NSO 化合物丰度变化

Fig.14 Variation of the abundance of NSO compounds along the oil migration and charging path

相关分析显示成熟度与原油 N_1 和 S_1 类化合物比值(N_1/S_1)具有一定相关性(图 15)。随着成熟度的升高, N_1/S_1 值逐渐变大。可能的原因是随热成熟度增加, 烃源岩或(和)产生的原油中含硫化物降解、破坏以及不稳定含杂原子官能团丢失(例如含氧化合物的脱羧等)导致的 N_1 类化合物富集(Hughey et al., 2004; Poetz et al., 2014;

Mahlstedt et al., 2016; Wan et al., 2017; 纪红, 2018; Wang et al., 2024)。杨思博(2019)在探究不同结构的烷基二苯并噻吩的绝对浓度随烃源岩埋藏深度的变化关系时发现, 所有 MDBTs 异构体的绝对浓度在埋藏超过一定深度后均呈现明显减少趋势, 认为在热演化程度达到一定阶段后烷基二苯并噻吩的降解作用是主要的控制因素。纪红(2018)在探究盐湖相原油 NSO 化合物分布主控因素时同样发现了该现象, 并将其解释为 C-S 键解离能较小, 含硫化合物易被破坏(Richard, 2001; Guan et al., 2016; dos Santos Rocha et al., 2018; 郭成波等, 2024)。综合成熟度梯度原理, 成熟度越低, N_1/S_1 值越小, 总的来说, 成熟度和运移分馏效应对原油中 N_1 、 S_1 类杂原子化合物分布的影响可能一致, 二者可能共同控制福山凹陷原油杂原子化合物的分布。

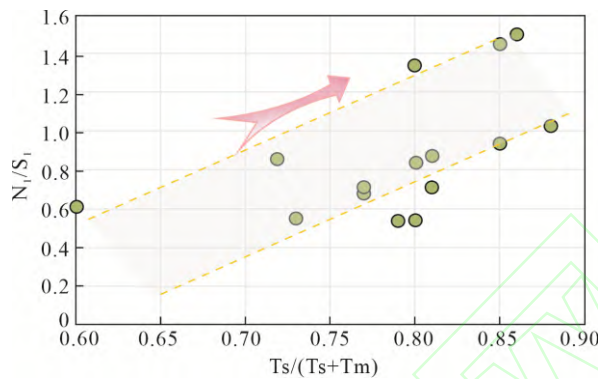


图 15 N_1/S_1 值与 $Ts/(Ts+Tm)$ 关系图
Fig.15 The relationship between N_1/S_1 value and $Ts/(Ts+Tm)$

4 结 论

(1) 利用 GC-MS 结合具有超高分辨率和质量精度的 FT-ICR MS 技术为原油地球化学特征与极性杂原子化合物的分析表征提供了更多的证据。福山凹陷原油属于同一族群, 含有 N_1 、 N_1O_1 、 N_1S_1 、 O_1S_1 、 S_1 、 S_2 共 6 种类型的杂原子化合物, 以 N_1 和 S_1 类化合物为主。化合物整体芳构化程度高。 S_1 类化合物具有 DBE=6、9 和 12 优势, 以热稳定性强的烷基二苯并噻吩类为主。集中分布在低碳数范围, 反映较高成熟度烷基侧链的断裂。 N_1O_1 和 O_1S_1 类化合物在原油中丰度较低。 O_1S_1 类化合物表现出明显的 DBE₇- O_1S_1 和 DBE₁₃- O_1S_1 优势, 与 DBE₆- S_1 和 DBE₁₂- S_1 类化合物具有良好对应关系。

(2) 随着成熟度的升高, 原油 S_1 类化合物不断缩聚, DBE 逐渐升高。结合成熟度梯度原理, S_1 -DBE>9/DBE<9 值是可能的油气运移方向示踪参数, 其示踪的福山凹陷油气运移方向与咪唑类和呋喃类参数示踪的结果一致。

(3) 沿运移充注方向上, 原油中 N_1 和 S_1 类化合物具有规律性变化, 运移距离越远, 成熟度降低, 原油中 N_1 类化合物丰度逐渐降低, S_1 类化合物丰度逐渐升高。运移分馏效应与热成熟度共同控制着原油杂原子化合物的分布, N_1 和 S_1 类化合物的比值(N_1/S_1)或特定的 N_1 和 S_1 类化合物的比值也可能是潜在的运移示踪指标。化合物的不同结构及其上烷基位置的差异分布会影响化合物所受到的运移分馏效应, 因此利用化合物整体的相对丰度比值表征运移方向时可能会存在一定偏差, 多种指标结合使用可以更好地提高原油运移方向示踪的准确性。

致谢: 感谢中国科学院广州地球化学研究所廖玉宏研究员和另一位匿名评审专家提出宝贵修改意见!

参考文献(References):

陈善斌, 甘华军, 时阳, 赵迎冬, 王祥. 2015. 北部湾盆地福山凹陷烃源岩地球化学特征及地质意义. 油气地质与采收率, 22(1): 14–19.

陈善斌, 甘华军, 夏存银, 赵迎冬, 王观宏, 王祥. 2014. 北部湾盆地福山凹陷白莲洼陷烃源岩热史及成烃史模拟. 新疆石油地质, 35(6): 672–677.

邓硕, 李素梅, 曹敬涛, 黄太明, 刘佳, 张建淼, 施倩倩. 2024. 辽河西部凹陷低熟油的高分辨质谱特征及其成因机制. 现代地质, 38(5): 1354–1369.

- 傅宁, 王柯, 贾庆军. 2019. “源热共控” 北部湾盆地福山凹陷油气的形成. 石油学报, 40(S2): 38–45.
- 郭成波, 李美俊, 刘晓强, 韩秋雅. 2024. 干酪根热解生烃分子模拟研究进展. 沉积学报, 42(5): 1494–1511.
- 胡秋玲, 刘颖荣, 刘泽龙, 田松柏, 徐振洪. 2010. 电喷雾—傅立叶变换离子回旋共振质谱分析原油中的碱性氮化物. 分析化学, 38(4): 564–568.
- 黄福堂, 冯子辉. 1998. 储层有机地球化学及油气运移特征. 大庆石油地质与开发, 17(1): 4–7.
- 纪红. 2018. 盐湖相原油 NSO 化合物高分辨质谱特征及形成演化机制. 北京: 中国石油大学(北京)博士学位论文: 1–151.
- 纪红, 陈湘飞. 2020. 油气运移地球化学示踪研究进展. 广东石油化工学院学报, 30(6): 19–23.
- 柯昌炜. 2022. 盐湖相原油中 NSO 化合物的地球化学特征及其应用. 北京: 中国石油大学(北京)博士学位论文: 1–154.
- 李美俊, 王铁冠, 刘菊, 张梅珠, 卢鸿, 马庆林, 高黎惠. 2007. 北部湾盆地福山凹陷原油充注方向及成藏特征. 石油实验地质, 29(2): 172–177.
- 李美俊, 王铁冠, 刘菊, 张梅珠, 卢鸿, 马庆林, 高黎惠. 2008. 烷基二苯并噻吩总量示踪福山凹陷凝析油藏充注途径. 中国科学(D 辑), (S1): 122–128.
- 李美俊, 王铁冠. 2015. 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. 地学前缘, 22(1): 215–222.
- 李美俊, 王铁冠, 杨福林, 时阳. 2011. 凝析油藏充注方向示踪分子标志物: 烷基二苯并呋喃. 石油天然气学报, 33(3): 6–11.
- 李素梅, 孟祥兵, 张宝收, 张海祖, 潘娜, 史权. 2013a. 傅里叶变换离子回旋共振质谱的地球化学意义及其在油气勘探中的应用前景. 现代地质, 27(1): 124–132.
- 李素梅, 史权, 张宝收, 张海祖, 潘娜, 赵明, 孟祥兵. 2013b. 用高分辨率质谱揭示塔中 4 油田原油成因机制. 地球科学, 38(1): 94–104.
- 李素梅, 王铁冠, 张爱云. 1999a. 地质体中的有机氮化合物及其在油藏地球化学中的应用. 地质地球化学, 27(1): 100–107.
- 李素梅, 徐田武, 史权, 张云献, 吴建勋, 柯昌炜. 2019. 东濮凹陷盐湖相原油氮/氧化合物分布特征及其应用. 现代地质, 33(6): 1137–1150.
- 李素梅, 张爱云, 王铁冠, 郭绍辉, 史权. 1999b. 原油中吡咯类化合物的分离方法研究. 石油实验地质, 21(3): 278–282.
- 李友川, 兰蕾, 王柯, 杨永才. 2019. 北部湾盆地流沙港组湖相烃源岩的差异. 石油学报, 40(12): 1451–1459.
- 林正良, 王华, 李红敬, 马庆林, 李媛, 赵淑娥. 2015. 北部湾盆地福山凹陷古近系双层结构形成机制. 地球科学, 40(1): 169–178.
- 刘春, 陈世加, 赵继龙, 苏洲, 陈戈, 刘学彦, 高乔. 2020. 库车南斜坡中—新生界油气运移地球化学示踪. 地质学报, 94(11): 3488–3502.
- 刘美, 盖钰钰, 赵德智, 刘金东. 2017. 沙特轻质原油常压渣油中含氮化合物的表征. 石油炼制与化工, 48(5): 101–106.
- 刘鹏. 2010. 电喷雾—傅立叶变换离子回旋共振质谱研究石油中的含硫化合物. 北京: 中国石油大学(北京)博士学位论文: 1–93.
- 卢政环, 甘华军, 时阳, 陈善斌, 王华, 马庆林. 2016. 福山凹陷西部地区原油地化特征与油源对比. 地球科学, 41(11): 1909–1920.
- 罗群, 庞雄奇. 2008. 海南福山凹陷顺向和反向断裂控藏机理及油气聚集模式. 石油学报, 29(3): 363–367.
- 齐振国, 卢政环, 姜福杰, 宋泽章, 陈迪, 张宇琦, 郭婧, 房舟, 王夕榕, 刘一琳. 2024. 福山凹陷油气分布主控因素与源汇集成藏模式. 中国矿业大学学报, 53(4): 777–792.
- 钱倩. 2018. 石油中亚胺类化合物的分离与分析. 北京: 中国石油大学(北京)硕士学位论文: 1–50.
- 任康绪, 黄光辉, 肖中尧, 张敏, 张宝收, 魏红兴, 马志远. 2012. 大宛齐原油金刚烷类化合物及其在油气运移中的应用. 中国石油勘探, 17(2): 27–31.
- 石彦民, 刘菊, 张梅珠, 陈达贤, 马庆林. 2007. 海南福山凹陷油气勘探实践与认识. 华南地震, 27(3): 57–68.
- 史权, 董智勇, 张亚和, 赵锁奇, 徐春明. 2008a. 石油组分高分辨质谱的数据处理. 分析测试学报, 27(S1): 246–248.
- 史权, 赵锁奇, 徐春明, 侯读杰. 2008b. 傅立叶变换离子回旋共振质谱仪在石油组成分析中的应用. 质谱学报, 29(6): 367–378.
- 王崇敬, 张鹤, 李世宇, 文龙. 2018. 基于分子标志物的有机质成熟度评价参数选择及其适用范围分析. 地质科技情报, 37(4): 202–211.
- 王观宏, 黄传炎, 刘恩涛, 李媛, 潘松圻. 2014. 福山凹陷南部缓坡流沙港组坡折带特征及对沉积、油气成藏的控制. 中南大学学报(自然科学版), 45(5): 1531–1541.
- 王琦, 李文博, 毛学锋, 曲思建, 钟金龙. 2020. 煤液化重油芳香分中硫氮化合物的高分辨质谱分析. 煤炭学报, 45(9): 3269–3274.
- 王铁冠, 何发岐, 李美俊, 侯勇, 郭树岐. 2005. 烷基二苯并噻吩类: 示踪油藏充注途径的分子标志物. 科学通报, 50(2): 176–182.
- 王铁冠, 李素梅, 张爱云, 朱雷, 李伯虎, 周永炳. 2000. 利用原油含氮化合物研究油气运移. 石油大学学报(自然科学版), 24(4): 83–86.
- 吴建勋. 2020. 原油有机硫化物分子结构分析及其地球化学意义. 北京: 中国石油大学(北京)博士学位论文: 1–100.
- 吴楠, 刘显凤, 徐涛. 2007. 油气运移路径示踪研究. 特种油气藏, 14(3): 28–31.

- 吴艳, 马博文, 钟金龙. 2019. 不同类型重油中碱性氮化合物分子组成及其加氢裂化转化规律. *煤炭学报*, 44(4): 1232–1238.
- 熊绍云, 黄玲, 程刚, 徐政语, 李昌. 2013. 北部湾盆地福山凹陷花东—白莲北部地区流三段砂岩储层致密成因. *地质学报*, 87(10): 1624–1633.
- 徐田武, 李素梅, 张洪安, 张云献, 吴建勋, 史权, 陈湘飞, 纪红, 万中华. 2019. 东濮凹陷原油含硫化合物的分布特征及其应用. *现代地质*, 33(3): 629–642.
- 严刚, 徐耀辉, 刘保磊, 孙砚泽, 李姗姗, 赵守钰, 钟鸣. 2023. 烷基二苯并噻吩类化合物的运移示踪: 基于驱替实验和分子模拟的研究. *石油与天然气地质*, 44(2): 510–520.
- 杨思博. 2019. 沉积岩中控制甲基二苯并噻吩的因素及热演化机理. 北京: 中国石油大学(北京)硕士学位论文: 1–63.
- 于俊吉, 罗群, 张多军, 卢政环, 庞雄奇. 2004. 北部湾盆地海南福山凹陷断裂特征及其对油气成藏的控制作用. *石油实验地质*, 26(3): 241–248.
- 张景茹, 何家雄, 龚晓峰, 张新昌, 黄文. 2012. 南海北部湾盆地福山凹陷含油气系统与油气运聚成藏规律. *海洋地质前沿*, 28(1): 30–37.
- 张利文, 李美俊, 杨福林. 2012. 二苯并呋喃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. *石油与天然气地质*, 33(4): 633–639.
- 赵鑫. 2023. 福山凹陷流沙港组储层控制因素与优质储层预测研究. 北京: 中国石油大学(北京)硕士学位论文: 1–76.
- 赵迎冬, 王华, 甘华军, 陈善斌, 王祥. 2014. 海南福山凹陷盆地形态演化分析. *中国矿业大学学报*, 43(6): 1078–1086.
- 赵渊. 2024. 中低温煤焦油重质馏分的化合物组成及表征. *煤质技术*, 39(3): 13–20.
- 周树青, 黄海平, 徐旭辉, 朱建辉, 刘玉明. 2008. 咔唑、酚类和二苯并噻吩类化合物在油气运移研究中的应用. *石油与天然气地质*, 29(1): 146–150.
- Adam W, Grimison A, Hoffmann R, Zuazaga de Ortiz C. 1968. Hydrogen bonding in pyridine. *Journal of the American Chemical Society*, 90(6): 1509–1516.
- dos Santos Rocha Y, Pereira R C L, Mendonça Filho J G. 2018. Negative electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry determination of the effects on the distribution of acids and nitrogen-containing compounds in the simulated thermal evolution of a Type-I source rock. *Organic Geochemistry*, 115: 32–45.
- England W A, MacKenzie A S, Mann D M, Quigley T M. 1987. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. *Journal of the Geological Society*, 144(2): 327–347.
- Fang R H, Li M J, Wang T G, Liu X Q, Yuan Y, Jiang W D, Wang D W, Shi S B. 2017. Trimethyldibenzothiophenes: Molecular tracers for filling pathways in oil reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 159: 451–460.
- Gan H J, Wang H, Shi Y, Ma Q L, Liu E T, Yan D T, Pan Z J. 2020. Geochemical characteristics and genetic origin of crude oil in the Fushan sag, Beibuwan Basin, South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 112, 104114.
- Guan X H, Wang D, Wang Q, Chi M S, Liu C G. 2016. Estimation of various chemical bond dissociation enthalpies of large-sized kerogen molecules using DFT methods. *Molecular Physics*, 114(11): 1705–1755.
- Han Q Y, Li M J, Liu X Q, Jiang W D, Shi S B, Tang Y J, He D X. 2020. Fractionation of alkylated carbazoles in petroleum during subsurface migration: Evidence from molecular simulation and application in sandstone reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 191, 107308.
- Han Y J, Poetz S, Mahlstedt N, Karger C, Horsfield B. 2018. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds during primary migration of petroleum within the Barnett shale sequence of marathon 1 mesquite well, Texas. *Energy & Fuels*, 32(4): 4638–4650.
- Hughes W B, Holba A G, Dzou L I P. 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3581–3598.
- Hughey C A, Hendrickson C L, Rodgers R P, Marshall A G. 2001. Elemental composition analysis of processed and unprocessed diesel fuel by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 15(5): 1186–1193.
- Hughey C A, Rodgers R P, Marshall A G. 2002. Resolution of 11, 000 compositionally distinct components in a single electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of crude oil. *Analytical Chemistry*, 74(16): 4145–4149.
- Hughey C A, Rodgers R P, Marshall A G, Walters C C, Qian K N, Mankiewicz P. 2004. Acidic and neutral polar NSO compounds in Smackover oils of different thermal maturity revealed by electrospray high field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 35(7): 863–880.
- Ji H, Li S M, Greenwood P, Zhang H A, Pang X Q, Xu T W, He N N, Shi Q. 2018. Geochemical characteristics and significance of heteroatom compounds in lacustrine oils of the Dongpu Depression (Bohai Bay Basin, China) by negative-ion Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Marine and Petroleum Geology*, 97: 568–591.
- Ke C W, Xu Y H, Chang X C, Liu W B. 2018. Composition and distribution of NSO compounds in two different shales at the early maturity stage characterized by negative ion electrospray ionization coupled with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Petroleum Science*, 15(2): 289–296.

- Klein G C, Angström A, Rodgers R P, Marshall A G. 2006. Use of saturates/aromatics/resins/asphaltenes (SARA) fractionation to determine matrix effects in crude oil analysis by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 20(2): 668–672.
- Larter S R, Aplin A C. 1995. Reservoir geochemistry: Methods, applications and opportunities. *Geological Society, London, Special Publications*, 86(1): 5–32.
- Li M J, Wang T G, Liu J, Lu H, Wu W Q, Gao L H. 2008a. Occurrence and origin of carbon dioxide in the Fushan depression, Beibuwan Basin, South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 25(6):500–513.
- Li M J, Wang T G, Liu J, Zhang M Z, Lu H, Ma Q L, Gao L H. 2008b. Total alkyl dibenzothiophenes content tracing the filling pathway of condensate reservoir in the Fushan Depression, South China Sea. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 51(S2): 138–145.
- Li M W, Larter S R, Stoddart D, Bjorøy M. 1995. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: Derivation of migration-related geochemical parameters. *Geological Society, London, Special Publications*, 86(1): 103–123.
- Li S M, Pang X Q, Shi Q, Zhang B S, Zhang H Z, Pan N, Zhao M. 2011. Geochemical characteristics of crude oils from the Tarim Basin by Fourier transform Ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Exploration & Exploitation*, 29(6): 711–741.
- Liu P, Li M W, Jiang Q G, Cao T T, Sun Y G. 2015. Effect of secondary oil migration distance on composition of acidic NSO compounds in crude oils determined by negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 78: 23–31.
- Mahlstedt N, Horsfield B, Wilkes H, Poetz S. 2016. Tracing the impact of fluid retention on bulk petroleum properties using nitrogen-containing compounds. *Energy & Fuels*, 30(8): 6290–6305.
- Martins L L, Schulz H M, Noah M, Poetz S, Severiano Ribeiro H J P, da Cruz G F. 2021. New paleoenvironmental proxies for the Irati black shales (Paraná Basin, Brazil) based on acidic NSO compounds revealed by ultra-high resolution mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 151, 104152.
- Moldowan J M, Fago F J, Carlson R M K, Young D C, an Duvne G, Clardy J, Schoell M, Pillinger C T, Watt D S. 1991. Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11): 3333–3353.
- Moustafa N E, Mahmoud K E K F. 2017. A novel capped Pd nano-particle GC-MS technique for the identification of terpenoid sulfoxides in petroleum condensates. *Fuel Processing Technology*, 156: 376–384.
- Peters K E, Fraser T H, Amris W, Rustanto B, Hermanto E. 1999. Geochemistry of crude oils from eastern Indonesia 1. *AAPG Bulletin*, 83(12): 1927–1942.
- Poetz S, Horsfield B, Wilkes H. 2014. Maturity-driven generation and transformation of acidic compounds in the organic-rich posidonia shale as revealed by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 28(8): 4877–4888.
- Qian K, Rodgers R P, Hendrickson C L, Emmett M R, Marshall A G. 2001b. Reading chemical fine print: resolution and identification of 3000 nitrogen-containing aromatic compounds from a single electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of heavy petroleum crude oil. *Energy & Fuels*, 15(2): 492–498.
- Qian K N, Robbins W K, Hughey C A, Cooper H J, Rodgers R P, Marshall A G. 2001a. Resolution and identification of elemental compositions for more than 3000 crude acids in heavy petroleum by negative-ion microelectrospray high-field fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 15(6): 1505–1511.
- Radke M, Vriend S P, Ramanampisoa L R. 2000. Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: Influence of organic facies and maturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2): 275–286.
- Richard L. 2001. Calculation of the standard molal thermodynamic properties as a function of temperature and pressure of some geochemically important organic sulfur compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21): 3827–3877.
- Seifert W K, Moldowan J M. 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(1): 77–95.
- Shen X Y, Li M, Zhou T P, Huang J R. 2022. Benzo[b]naphtho[1,2-d]thiophene sulfoxides: Biomimetic synthesis, photophysical properties, and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 61(35), e202203908.
- Shi Q, Hou D J, Chung K H, Xu C M, Zhao S Q, Zhang Y H. 2010a. Characterization of heteroatom compounds in a crude oil and its saturates, aromatics, resins, and asphaltenes (SARA) and non-basic nitrogen fractions analyzed by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 24(4): 2545–2553.
- Shi Q, Xu C M, Zhao S Q, Chung K H, Zhang Y H, Gao W. 2010b. Characterization of basic nitrogen species in coker gas oils by positive-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 24(1): 563–569.
- Wan Z H, Li S M, Pang X Q, Dong Y X, Wang Z J, Chen X F, Meng X B, Shi Q. 2017. Characteristics and geochemical significance of heteroatom compounds in terrestrial oils by negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass

spectrometry. *Organic Geochemistry*, 111: 34–55.

Wang D Y, Chen J F, Li M J, Wu J X, Shi Q, Wang W Q, Li S F, Ran Z C, Geng Z A, Wang X, Qin H Q, Zou X L, Ali S. 2025. Molecular characterization of condensates altered by thermochemical sulfate reduction and evaporative fractionation using high-resolution mass spectrometry. *Fuel*, 381, 133732.

Wang D Y, Li M J, Chen J F, Chen H C, Shi Q. 2024. A new ternary diagram to decipher the evolution of maturity and biodegradation of crude oil using ESI FT-ICR MS. *Fuel*, 359, 130499.

Yang L, Li M J, Wang T G, Shi Y. 2016. Dibenzothiophenes and benzonaphthothiophenes in oils, and their application in identifying oil filling pathways in Eocene lacustrine clastic reservoirs in the Beibuwan Basin, South China Sea. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 146: 1026–1036.

Zhang L P, Li M W, Wang Y, Yin Q Z, Zhang W Z. 2013. A novel molecular index for secondary oil migration distance. *Scientific Reports*, 3, 2487.

