



烷基二苯并噻吩总量示踪福山凹陷凝析油藏充注途径

李美俊^{①*}, 王铁冠^①, 刘菊^②, 张梅珠^②, 卢鸿^③, 马庆林^②, 高黎惠^②

①中国石油大学(北京)资源与信息学院, 油气资源与探测国家重点实验室(中国石油大学(北京)), 北京 102249;

②中国石油南方石油勘探开发公司, 广州 510240;

③中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

* E-mail: meijunli2008@yahoo.com

收稿日期: 2007-04-20; 接受日期: 2008-03-18

国家自然科学基金项目(批准号: 40672093)和中国石油天然气集团公司创新基金项目(编号: 07E1001)资助

摘要 凝析油普遍具有成熟度高、甾萜类生物标志化合物浓度低、非烃馏分含量低等特点, 常用的甾萜类生物标志物和卟啉类含氮化合物相关的示踪参数在凝析油藏充注途径研究中受到了限制. 基于硫原子氢键形成机理, 原油中的烷基二苯并噻吩类化合物(DBTs)在运移过程中产生分馏效应, 与卟啉类含氮化合物类似, 随着运移距离增加, 其绝对含量逐渐降低, 所以石油中 DBTs 总量降低的方向可以指示石油运移方向和油藏充注途径. 本文以氘原子取代的二苯并噻吩为标样, 获得原油中 DBTs 的总量, 除少数非烃馏分含量极低的样品外, 该值与卟啉类含氮化合物总量具有良好的正相关性. 与卟啉类含氮化合物总量相比, 该参数在凝析油藏充注途径研究中更优越, 它弥补了凝析油中卟啉类含氮化合物含量低, 分离和定量不准确而导致参数值误差较大的缺点. 以北部湾盆地福山凹陷花场凝析油藏为实例的示踪结果表明, DBTs 总量可以有效地示踪凝析油藏充注途径, 结合 4-/1-甲基二苯并噻吩、2,4-/1,4-二甲基二苯并噻吩和 4,6-/1,4-二甲基二苯并噻吩等示踪参数, 确定福山凹陷花场凝析油藏的运移方向和充注途径为: 沿北东到南西方向往花场凸起充注成藏, 推测其烃源灶是位于其北东方向的白莲次凹. 结果初步表明 DBTs 总量是示踪凝析油藏充注途径的有效参数.

关键词

二苯并噻吩
甲基二苯并噻吩
凝析油藏
充注途径
分子标志物
福山凹陷

在油藏范围内, 可以根据石油的成熟度、气油比以及原油物性等变化规律, 利用多种地球化学指标或参数, 重建与示踪成藏过程中石油充注的方向和途径, 从而确定油藏充注点的位置, 预测烃源灶与“卫星油藏”的方位^[1,2], 这就是油藏地球化学应用于油气成藏研究的基本原理和思路.

油藏地球化学在油气勘探中取得了成功的应用, 但在凝析油藏中, 也遇到了一些困难. 和正常原油相

比, 凝析油具有如下显著不同的地球化学特征: (i) 原油成熟度普遍高; (ii) 原油密度低、非烃及沥青质含量少; (iii) 甾萜类生物标志化合物含量低. 在常规的色谱质谱分析中, 由于低的信噪比^[3], 而不能准确地鉴定各化合物以及对各化合物峰面积进行积分, 导致地球化学参数值产生较大的误差. 由于许多甾萜类成熟度参数在生油窗开始到早期就达到了平衡点, 对成熟度高的凝析油而言, 不能提供原油之间成

熟度差异的信息^[4]。而且由于凝析油中非烃馏分含量低, 咪唑类含氮化合物的分离、定量可能出现较大的误差, 而影响咪唑类含氮化合物总量的准确性, 所以一些常用的地球化学指标或参数在凝析油藏充注途径示踪研究中受到了限制。

作为杂环化合物, 二苯并噻吩类化合物已在沉积环境、原油成熟度判识等方面得到了成功的应用^[5~16]。基于分子结构的热稳定性以及氢键形成机理, 王铁冠等^[17,18]认为烷基取代的二苯并噻吩类化合物具有类似于咪唑类含氮化合物的分子结构特征, 指出烷基二苯并噻吩类参数 4-/1-甲基二苯并噻吩(4-/1-MDBT)、2,4-/1,4-二甲基二苯并噻吩(2,4-/1,4-DMDBT)和 4,6-/1,4-二甲基二苯并噻吩(4,6-/1,4-DMDBT), 兼有表征有机质成熟度以及油气运移分馏效应的属性, 可以作为有效示踪油藏充注途径的分子参数。这些参数在珠江口盆地上第三系砂岩孔隙型油藏与塔里木盆地塔河油田奥陶系碳酸盐岩岩溶缝洞网络型油藏充注途径的示踪研究中取得了良好的效果^[17,18]。

烷基二苯并噻吩类化合物(DBTs)作为油藏充注途径示踪的理论基础在于分子热稳定性和氢键造成的运移分馏效应的一致性, 所以参数值的变化是两种作用叠加的结果。目前为止, 专门针对氢键作用导致该类化合物运移分馏效应的研究还未见报道。本文将在以前工作^[17,18]的基础上, 以北部湾盆地福山凹陷凝析油藏为实例, 首次在色谱质谱实验分析中加入八个氘原子取代的二苯并噻吩标样, 获得原油中DBTs总量(绝对浓度), 并与咪唑类含氮化合物总量进行对比, 以确定其运移分馏效应, 并对福山凹陷凝析油藏充注途径进行示踪, 旨在初步建立类似于咪唑类含氮化合物总量的油藏充注途径示踪参数。

1 实验与方法

原油样品的前处理, 按照常规分析流程, 采用正己烷脱去原油的沥青质, 再在硅胶、氧化铝层析柱上作族组分分离, 依次用正己烷、二氯甲烷+正己烷(2:1)混合试剂, 先后冲洗出饱和烃、芳烃馏分, 以备色谱-质谱(GC/MS)分析使用。

芳烃馏分的 GC/MS 分析, 使用一台美国产 Finnigan SSQ710 型四极杆分析系统, 配置 DB-5 熔硅

弹性毛细柱(30m×0.32mm i.d.)和 IAIS 数据处理系统。色谱分析条件: 程序升温从 80℃恒温 1 min 后, 以 3℃/min 速率, 升至 300℃, 再恒温 15 min; 采用氦气作为载气, 气化室保持 300℃。质谱分析条件: 离子源采用电子轰击(EI)方式, 电离电压 70 eV, 发射电流 300 μ A, 信号倍增电压 1000 V, 质量扫描范围 m/z 50~600。

二苯并噻吩(DBT)、甲基二苯并噻吩(MDBTs)、二甲基二苯并噻吩(DMDBTs)、三甲基二苯并噻吩(TMDBTs)的检测及其异构体的确认, 依据 m/z 184, m/z 198, m/z 212, m/z 226 质量色谱图, 并对照 Budzinski 等^[7]、Chakhmakhchev 等^[8]和 Stephanie 等^[19]所发表谱图上的相对保留位置, 可分别鉴别出烷基二苯并噻吩的异构体(见图 1)。在芳烃馏分中加入定量的氘代二苯并噻吩($C_{12}D_8S$), 其分子离子峰为 192, 依据 m/z 192 质量色谱图(恰好为甲基菲质量色谱图, 见图 1), 可以求得二苯并噻吩及烷基二苯并噻吩系列在原油中的绝对含量($mg \cdot g^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 分子结构特征及化学属性

二苯并噻吩类分子系由两个苯环间夹一个五员的噻吩环所组成(图 1), 对称性的分子结构, 使其分子的环系具有很高的热稳定性与抗生物降解性。根据分子热稳定性机理, 在苯环 C-4 位(β 位)烷基取代的异构体最稳定; C-1 位(α 位)烷基取代的异构体最不稳定, 烷基二苯并噻吩类异构体热稳定性的递降序列表现为: C-4>C-2>C-3>C-1^[8]。随着成熟度的增高, 由于热稳定性的异构体数量相对增多, 烷基二苯并噻吩类参数“4-/1-MDBT”相应增大^[8,9]。Chakhmakhchev^[8]提出了 2,4-/1,4-DMDBT 和 4,6-/1,4-DMDBT 两个成熟度参数, 其作为评价原油与烃源岩成熟度的有效分子地球化学参数已得到公认。Richard^[20]计算了各种二甲基二苯并噻吩异构体的生成焓(ΔH), 发现 2,4-DMDBT 和 4,6-DMDBT 的 ΔH 都低于 1,4-DMDBT, 表明 2,4-DMDBT 和 4,6-DMDBT 的热稳定性都高于 1,4-DMDBT, 也证实上述两个参数符合基本的化学原理。

基于 England 等^[1]建立的油藏充注模式, 依据油藏内部原油成熟度的微细变化, 可以表征石油运移与

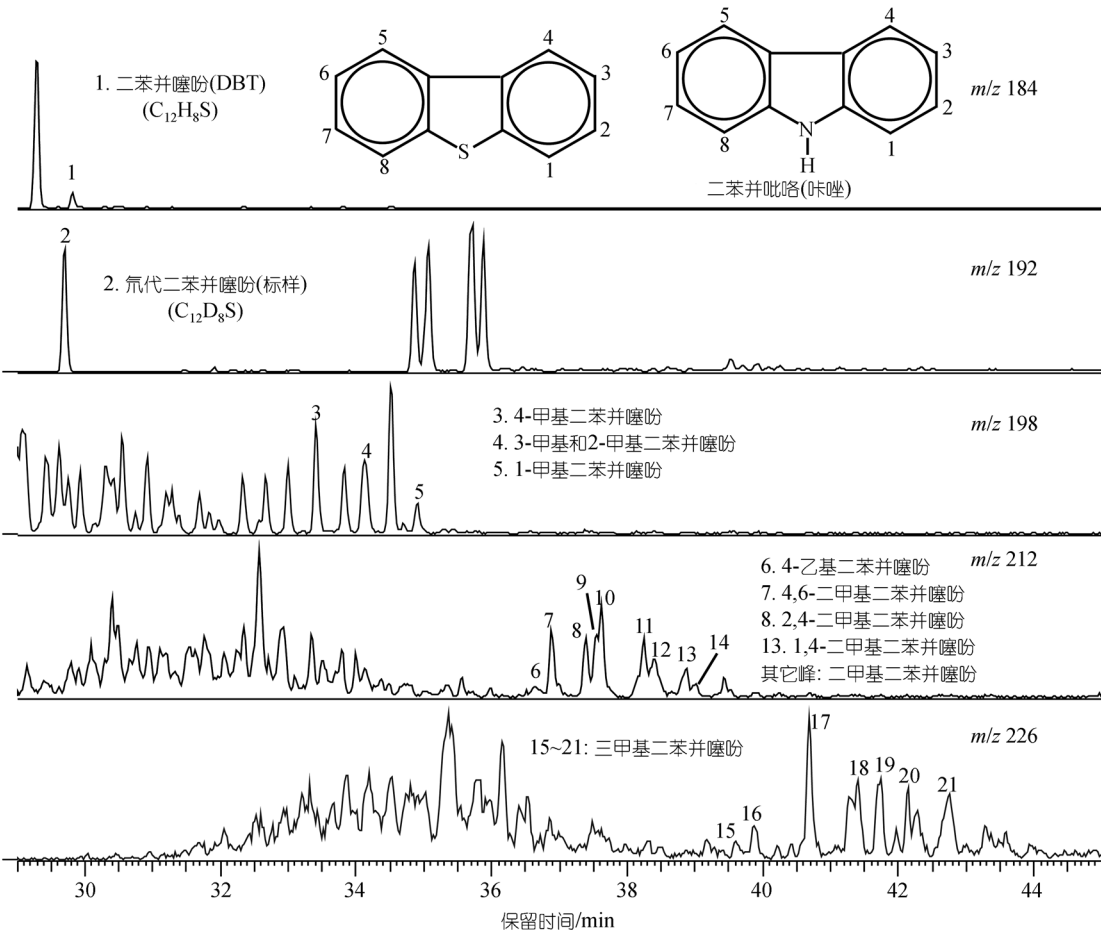


图1 原油中二苯并噻吩类化合物的色谱质谱鉴定及二苯并噻吩分子结构示意图

油藏充注的途径。因为在一个油藏/油田或者一个含油气区带范围内，源自同一烃源灶的原油，成熟度的差异主要反映成藏早晚时间因素的影响，先期充注的石油成熟度较后期充注的石油相对偏低，成熟度相对最高的石油分布在最接近油藏充注点的地带 [1,2]，原油成熟度显著降低的轨迹，可以示踪石油充注的途径。

依据氢键形成而导致分子被吸附的机理，作为含硫芳烃，二苯并噻吩类分子的基本结构与咔唑含氮类化合物相似(图 1)。石油在地质环境运移的过程中，咔唑类分子能够通过N-H官能团上的氢原子，与介质中的负电性原子形成氢键，导致分子被吸附，从而引起咔唑类异构体的分馏效应，而且随着运移距离增加，咔唑类含氮化合物含量呈下降的趋势，据此可以示踪石油充注途径 [2,21~25]。王铁冠等 [17,18]认为，二苯并噻吩类可以借助于噻吩环硫原子的孤对电子，

与周缘介质中的氢原子形成氢键，导致二苯并噻吩类分子被介质吸附，同样引起运移分馏效应，随着运移距离增加，DBTs总量应该呈下降的趋势。与烷基咔唑类的分馏效应相似 [2,21~25]，1-或 8-烷基二苯并噻吩异构体属于屏蔽型分子，氢键相对不易形成。随着运移距离增长，屏蔽型分子的数量也相对增加，导致 4-/1-MDBT、2,4-/1,4-DMDBT 和 4,6-/1,4-DMDBT值下降。

2.2 烷基二苯并噻吩化合物总量：凝析油藏充注方向示踪的有效参数

由于 4-/1-MDBT、2,4-/1,4-DMDBT 和 4,6-/1,4-DMDBT 等参数沿油气充注方向的减小既是成熟度差异造成的，也有运移分馏效应的贡献，所以上述几个参数不能反应运移分馏效应单独的贡献。本文研

究了石油中 DBTs 总量的变化, 可以确定该类化合物在运移过程中是否真正受到了运移分馏效应影响, 以及影响程度的大小, 从而建立起与咔唑类含氮化合物总量类似的运移示踪参数.

本次研究共采集分析 22 件来自中国南海北部边缘盆地, 北部湾盆地福山凹陷的轻质油、凝析油样品(表 1). 这些样品的密度普遍低于 $0.8000\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 最低只有 $0.7610\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 原油中非烃馏分含量低, 绝大多数样品低于 4.0%, 最低还不到 1.0%. 原油成熟度高, 据甲基菲指数估计原油的成熟度相当于镜质体反射率 0.9%~1.1%(R_c)^[26]. 许多样品, 特别是密度特别低的样品, 如花 7 井和花东 1-1 等井, 其饱和烃色谱质谱分析效果很不理想, 许多常见的生物标志化合物, 特别是甾烷类化合物图谱的信噪比很低, 一些化合物不能鉴别或准确进行面积积分, 所以无法获得准确的甾萜类油藏充注示踪参数值.

原油样品中的 DBTs 总量见表 1, 福山凹陷原油

的二苯并噻吩类化合物总量约为 $0.149\sim0.381\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 而咔唑类含氮化合物总量明显较低, 约为 0.017%~0.149% $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 两类化合物总量之间的关系见图 2(a), 总的来看, DBTs 总量与咔唑类含氮化合物总量基本呈正相关关系. 但有几个样品的数据, 明显偏离了正相关趋势线, 它们分别为花东 1-1, 花 7, 花 5, 花 3-2 井的样品. 与其它具有相近 DBTs 总量的样品相比, 这些样品具有相对低的咔唑类含氮化合物含量. 导致这种异常的原因可能是原油中极低的非烃馏分含量所致, 这些样品中非烃馏分含量普遍低于 2.0%, 最低只有 0.61% (见表 1), 如此低的非烃馏分, 在咔唑类含氮化合物馏分的实验室制备中, 容易造成较大的实验误差, 从而造成总量计算的不准确. 而所有样品的芳烃馏分一般都较高, 大都高于 10%, 最高达到 33.88%, 对 DBTs 总量的影响明显小得多.

图 2(b)为二苯并噻吩类总量与甾萜类成熟度参数的对比, 二者不具备明显的相关性, 表明 Ts/(Ts + Tm)

表 1 福山凹陷原油样品情况及油藏充注示踪参数^{a)}

样品编号	井号	层位	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	S 总量 / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	N 总量 / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[a]/ ([a]+[c])	Ts/ (Ts+Tm)	芳烃/%	非烃/%	MDR	4,6-/1,4-	2,4-/1,4-
FY-H1-(03)	花 1	E ₂ l ₃	0.7918	0.319	0.124	0.63	0.67	14.21	5.46	8.31	2.13	1.81
FY-H1-1-(01)	花 1-1	E ₂ l ₃	0.8297	0.232	0.097	0.63	0.90	16.28	4.65	8.03	2.23	1.55
FY-H2	花 2	E ₂ l ₃	0.7868	0.111	0.049	0.58	0.75	8.47	3.39	7.41	1.89	1.59
FY-H2-1	花 2-1	E ₂ l ₃	0.7828	0.251	0.104	0.61	0.85	22.55	3.92	6.10	1.98	1.37
FY-H2-2	花 2-2	E ₂ l ₃	Na ^{b)}	0.201	0.112	0.62	0.77	31.25	3.91	5.67	1.89	1.50
FY-H2-3	花 2-3	E ₂ l ₃	0.7791	0.101	0.052	0.63	0.77	14.90	3.85	9.26	3.07	2.33
FY-H3	花 3	E ₂ l ₃	0.7789	0.222	0.096	0.63	0.75	13.68	4.25	6.69	1.68	1.41
FY-H3-1	花 3-1	E ₂ l ₃	0.7965	0.298	0.134	0.63	0.86	26.41	3.73	6.93	1.99	1.55
FY-H3-2	花 3-2	E ₂ l ₃	0.7881	0.193	0.145	0.63	0.81	21.21	1.82	6.08	1.52	1.23
FY-H3-3	花 3-3	E ₂ l ₃	0.7896	0.336	0.149	0.63	0.81	18.60	6.40	5.85	1.66	1.46
FY-HX4-(01)	花斜 4	E ₂ l ₃	0.7687	0.171	0.062	0.57	0.73	13.22	8.05	5.04	1.37	1.11
FY-HX4-(02)	花斜 4	E ₂ l ₃	0.8251	0.190	0.084	0.61	0.72	12.63	3.68	5.14	1.27	1.08
FY-HX4-(03)	花斜 4	E ₂ l ₃	0.8128	0.083	0.040	0.61	0.79	18.80	6.02	6.64	1.70	1.41
FY-H4-1	花 4-1	E ₂ l ₃	0.7733	0.136	0.051	0.51	0.73	7.48	1.87	7.55	1.55	1.34
FY-H5-(01)	花 5	E ₂ l ₃	0.8047	0.195	0.069	0.41	0.87	10.06	3.55	4.75	1.40	1.02
FY-H5-(02)	花 5	E ₂ l ₃	0.7661	0.207	0.029	0.60	0.79	8.04	0.89	9.55	2.50	1.92
FY-H6	花 6	E ₂ l ₃	0.8060	0.149	0.105	0.61	0.76	33.88	8.20	3.42	1.17	1.17
FY-H7-(01)	花 7	E ₂ l ₃	0.8105	0.291	0.041	0.63	0.85	12.20	0.61	21.56	5.99	4.42
FY-H7-(02)	花 7	E ₂ l ₃	0.7610	0.297	0.017	0.62	0.41	10.24	1.20	nd	nd	nd
FY-HD1	花东 1	E ₂ l ₃	0.7864	0.192	0.054	0.64	0.88	26.76	4.69	14.57	3.66	2.60
FY-HD1-1	花东 1-1	E ₂ l ₃	0.8023	0.381	0.045	0.65	0.64	10.48	1.80	12.90	4.14	2.78
FY-HD2	花东 2	E ₂ l ₃	0.8251	0.164	0.058	0.58	0.81	16.74	2.09	5.96	2.29	1.67

a) 表内 nd: 没有数据; S 总量: 原油中二苯并噻吩及烷基二苯并噻吩类化合物总量; N 总量: 原油中咔唑类含氮化合物总量; [a]/([a]+[c]): 苯并[a]咔唑/(苯并[a]咔唑+苯并[c]咔唑); MDR: 4-/1-甲基二苯并噻吩; 4,6-/1,4-: 4,6-/1,4-二甲苯二苯并噻吩; 2,4-/1,4-: 2,4-/1,4-二甲苯二苯并噻吩

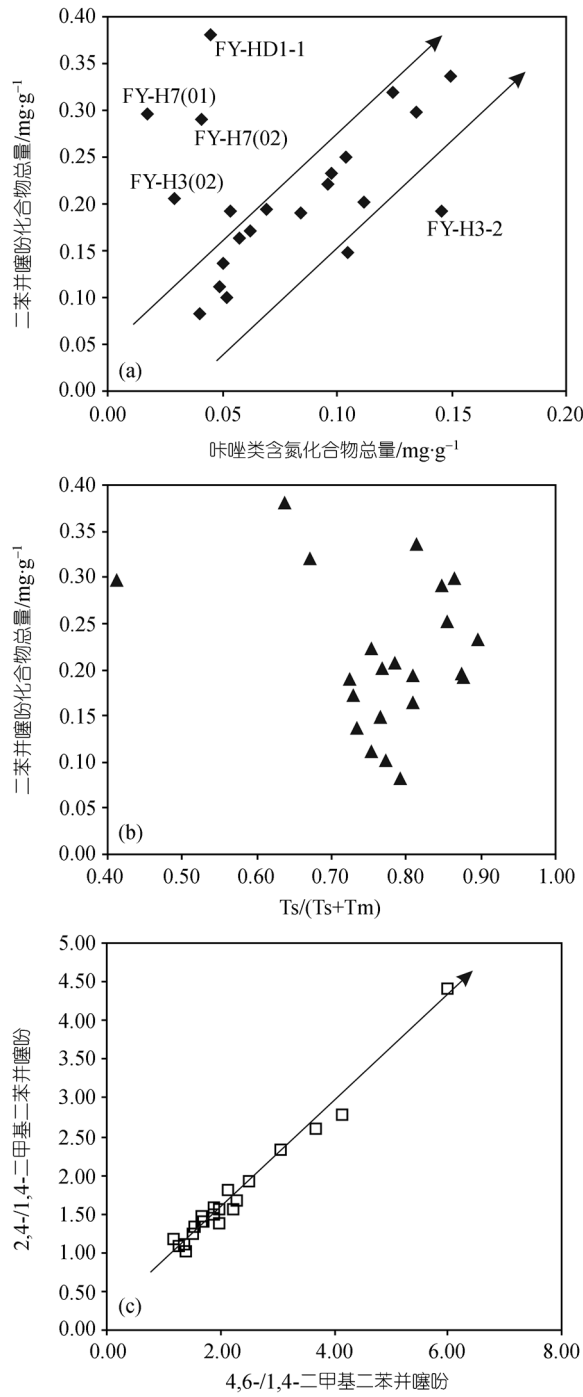


图2 二苯并噻吩类化合物含量与咔唑类含氮化合物含量及相关参数之间的关系图

萘类相关的参数不能作为该地区凝析油藏好的示踪参数. 图2(c)为2,4-/1,4-二苯并噻吩和4,6-/1,4-二苯并噻吩参数相关图, 二者呈很好的正相关性, 表明二苯

并噻吩类成熟度参数可以作为该区有效的运移示踪参数.

2.3 示踪效果分析

福山凹陷是中国南海北部边缘盆地北部湾盆地东南缘的一个近NEE向展布的中新生代箕状断陷. 南以安定断裂与海南隆起相接, 西、北以临高断裂与临高凸起相连, 东以长流断裂为界. 凹陷总体呈东西向隆凹相间、北断南超、南北分带的构造格局. 主要成盆期古近纪发生了四期构造运动^[27, 28], 即神狐、琼琼、南海和东沙运动. 这四期运动分别控制了盆地格架、长流组(E_{1c})和流沙港组(E_{2l})以及涠洲组(E_{3w})沉积. E_{1c}和E_{3w}以河流相和冲积扇沉积为主, E_{2l}则主要为湖相沉积, 沉积建造以砂砾岩和泥岩为主.

福山凹陷主要的油气产层为流沙港三段, 为扇三角洲前缘水道或砂坝, 具有很好的储集性能. 主要的烃源岩为流沙港组暗色泥岩, 有机质丰度高, 有机质类型以Ⅱ型为主, 少量Ⅰ和Ⅲ型, 有机质热演化程度也较高, 流二段和流三段大都超过了成烃门限深度^[29, 30], 主要的生烃洼陷为东北部的白莲次凹和西部的皇桐次凹. 目前已发现的最大油气田位于凹陷中部构造带的花场次凸上, 是一个以产轻质油、凝析油和天然气为主的油气田. 由于花场次凸西邻皇桐次凹, 东北邻白莲次凹, 都是可能的供油气洼陷, 所以指出油气运移方向和优势充注途径, 确定烃源灶, 对指导下一步油气勘探工作, 具有重要的意义.

图3(a)为福山凹陷花场凝析油二苯并噻吩类总量(mg·g⁻¹)等值线图及反映的石油运移方向和油藏充注途径. 总的来看, 石油中的二苯并噻吩含量从北东往南西方向降低, 即花7~花东1-1井一线的0.30 mg·g⁻¹左右降至花3-2~花2-1~花5井一线的0.2 mg·g⁻¹, 最低值(0.15 mg·g⁻¹)在花场次凸南部的花6~花4-1~花东2一线. 花3-3井具有较高的二苯并噻吩含量(大于0.30 mg·g⁻¹), 该井位于花场构造西侧, 紧邻皇桐次凹, 推测可能有来自皇桐次凹原油的贡献所致. 从图中可以明显的看出两个充注点, 一是花7~花3-1井一线, 油气自北东方向往花3-2和花斜4井方向充注; 二是花东1-1井, 油气自北东往花东2井方向充注成藏. 图3(b)为2,4-/1,4-DMDBT所反映的油藏充注途径, 总的趋势来看也是从花7~花东1

井一线, 从北东方向往南逐渐降低, 最低值在花 6~花 4-1 井附近. 上述两个二苯并噻吩类相关的参数都表明, 花场凸起凝析油的烃源灶应该是位于其北东方向的白莲次凹. 原油的其它性质, 例如原油密度变化特征、气油比等都反映出同样的油藏充注方向 [29]. 表明凝析油中的 DBTs 总量是一类有效的石油运移方向和油藏充注途径的示踪参数.

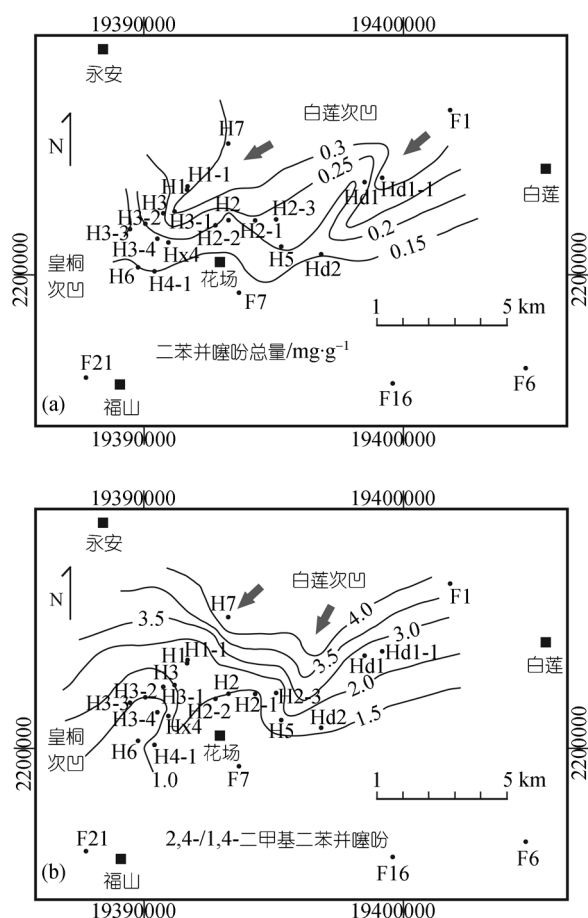


图 3 福山凹陷花场油气田油藏充注方向和途径

(a) 二苯并噻吩总量等值线图; (b) 2,4-/1,4-二甲苯二苯并噻吩等值线图

2.4 讨论

原油中烷基二苯并噻吩类含硫有机化合物具有类似于咔唑类含氮有机化合物的结构和性质, 咔唑类化合物依靠 N—H 键上的氢原子与介质中带的负电性原子(例如, 有机质或黏土矿物表层羟基中的氧原子)形成氢键. 二苯并噻吩类化合物虽然没有类似的 S—H 键, 但它同样可以利用负电性较强的 S 原子

上的未成键孤对电子, 和介质中的 H 原子(例如水和有机酸)形成氢键导致分子被吸附, 造成类似于咔唑类含氮化合物的运移分馏效应.

一些特殊类型油气藏, 例如凝析油藏和遭受严重生物降解的稠油油藏, 常用的甾萜类参数由于在高过成熟阶段的局限性或者遭受生物降解而破坏, 而影响了这些参数在油藏地球化学研究中的应用. 此外, 凝析油非烃馏分含量低, 咔唑类含氮化合物的分离和定量误差较大, 咔唑类参数在凝析油藏充注途径示踪研究中效果也不是很理想. 从北部湾盆地福山凹陷的分析结果看, 在凝析油样品中, 二苯并噻吩化合物总量比咔唑类含氮化合物总量要高出好几倍, 二苯并噻吩总量和其它二苯并噻吩类化合物相关的参数示踪效果较好.

此外, 烷基二苯并噻吩化合物示踪参数比咔唑类含氮化合物的实验分析要简单, 常规的芳烃馏分色谱质谱分析即可, 而且一般原油中的芳烃馏分含量都较高, 实验误差较小. 可以继续研究原油中苯并萘并噻吩, 萘并噻吩等其它含硫多环芳烃化合物, 建立一套系统的油藏充注示踪参数, 将极大地拓宽油藏地球化学的应用领域.

3 结论

(1) 基于烷基二苯并噻吩类化合物热稳定性和氢键的形成机理, 该类化合物的绝对含量及其异构体的相对含量受热成熟作用和运移分馏效应的双重控制. 以氘原子取代的二苯并噻吩为标样, 可以获得石油中二苯并噻吩类化合物的总量, 其值与咔唑类含氮化合物总量呈良好的正相关性, 证明二苯并噻吩类化合物在运移成藏过程中, 受到了运移分馏效应的控制.

(2) 由于凝析油普遍较高的成熟度、低的甾萜类化合物浓度和含氮化合物浓度, 使得在正常油藏中应用效果很好的甾萜类和咔唑含氮化合物示踪参数, 在凝析油藏中受到了限制. 但二苯并噻吩类等芳烃化合物仍具有较高的含量, 二苯并噻吩等化合物总量可以作为凝析油藏充注示踪的有效分子参数.

(3) 由于二苯并噻吩类分子具有热稳定性, 在大多数常规成熟度分子参数失效的情况下, 二苯并噻吩总量及其它该类化合物相关的参数仍不失为一类有效的油藏充注示踪参数.

参考文献

- 1 England W, Mackenzie A S, Mann D M, et al. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. *J Geol Soc*, 1987, 144: 327—347 [\[DOI\]](#)
- 2 Larter S R, Aplin A C. Reservoir geochemistry: method, application and opportunities. In: Cubitt J M, England W A, eds. *The Geochemistry of Reservoir*. London: The Geological Society, 1995. 5—32
- 3 Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. *The Biomarker Guide*, 2nd edition. New York: Cambridge University Press, 2005. 984
- 4 Peters K E, Moldowan J M. *The Biomarker Guide*, New Jersey: Prentice Hall Inc, 1993. 275
- 5 Hughes W B. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliclastic sources. In: Palacas J B, ed. *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. AAPG Studies in Geology, 1984, 18: 181—196
- 6 Connan J, Bouroulec J, Dessort D, et al. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of Sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach. In: Leythaeuser D, Rullkötter J, eds. *Advances in Organic Geochemistry 1985*. *Org Geochem*, 1986, 10: 29—50 [\[DOI\]](#)
- 7 Budzinski H, Garrigues P, Connan J, et al. Determination of maturity indicators in alkylated aromatic series by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). In: Manning D A C, ed. *Organic Geochemistry: Advances and Applications in Energy and the Natural Environment*. 15th Meeting of the EAOG, poster abstracts. Manchester: Manchester University Press, 1991. 619—623
- 8 Chakhmakhchev A, Suzuki M, Takayama K, et al. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments. *Org Geochem*, 1997, 26(7~8): 483—490 [\[DOI\]](#)
- 9 Santamaria-Orozco D, Horsfield B, Di Primio R, et al. Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico. *Org Geochem*, 1998, 28(7~8): 423—439 [\[DOI\]](#)
- 10 Huang H, Pearson M J. Source rock palaeoenvironments and controls on the distribution of dibenzothiophenes in lacustrine crude oils, Bohai Bay Basin, eastern China. *Org Geochem*, 1999, 30: 1455—1470 [\[DOI\]](#)
- 11 Radke M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Mar Petrol Geol*, 1988, 5: 224—236 [\[DOI\]](#)
- 12 罗健, 程克明, 付立新, 等. 烷基二苯并噻吩——烃源岩热演化新指标. *石油学报*, 2001, 22(3): 27—31
- 13 包建平, 王铁冠, 陈发景. 烃源岩中烷基二苯并噻吩组成及地球化学意义. *石油大学学报(自然科学版)*, 1996, 20(1): 19—23
- 14 李景贵. 海相碳酸盐岩二苯并噻吩化合物成熟度参数研究进展与展望. *沉积学报*, 2000, 18(3): 480—483
- 15 吴治君, 罗斌杰, 王有孝, 等. 塔里木盆地原油中二苯并噻吩的分布及主力油源岩类型判别. *沉积学报*, 1995, 13(3): 98—106
- 16 夏燕青, 王春江, 孟仟祥, 等. 联苯系列化合物与苯并萘系列化合物的形成机制. *中国科学D辑: 地球科学*, 1999, 29(3): 257—262
- 17 王铁冠, 何发岐, 李美俊, 等. 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*, 2005, 50(2): 176—182
- 18 Wang T G, He F Q, Li M J, et al. Alkyl-dibenzothiophenes: molecular tracers for filling pathway in oil reservoirs. *Chin Sci Bull*, 2004, 49(22): 2399—2404
- 19 Stephanie G M, Maria J, Lopez de A, et al. Gas chromatographic retention behavior of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds, (dibenzothiophene, naphtha[b]thiophenes, benzo[b]naphthothiophene and alkyl-substituted derivatives) on stationary phases of different selectivity). *J Chromatog*, 1999, 841: 207—228 [\[DOI\]](#)
- 20 Richard L. Calculation of the standard molal thermodynamic properties as a function of temperature and pressure of some geochemically important organic sulfur compounds. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(21): 3827—3877 [\[DOI\]](#)
- 21 王铁冠, 李素梅, 张爱云, 等. 应用含氮化合物探讨新疆轮南油田油气运移. *地质学报*, 2000, 74(1): 85—93
- 22 Stoddart D P, Hall P B, Larter S R, et al. The reservoir geochemistry of the Eldfisk field, Norwegian North Sea. In: Cubitt J M, England W A, eds. *The Geochemistry of Reservoir*. London: The Geological Society, 1995. 257—280
- 23 Li M, Larter S R, Stoddart D, et al. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: derivation of migration-related geochemical parameters. In: Cubitt J M, England W A, eds. *The Geochemistry of Reservoir*. London: The Geological Society, 1995. 103—124
- 24 Li M, You H, Fowler M G, et al. Geochemical constraints on models for secondary petroleum migration along the Upper Devonian Rimbey-Meadowbrook reef trend in central Alberta, Canada. *Org Geochem*, 1998, 29: 163—182 [\[DOI\]](#)
- 25 Li M, Fowler M G., Obermajor M, et al. Geochemical characterization of Middle Devonian oils in NW Alberta, Canada: possible source and maturity effect on pyrrolic nitrogen compounds. *Org Geochem*, 1999, 30: 1039—1057 [\[DOI\]](#)
- 26 李美俊, 王铁冠, 刘菊, 等. 北部湾盆地福山凹陷天然气成因与来源. *天然气地球科学*, 2007, 18(2): 260—265
- 27 邱中建, 龚再升. *中国油气勘探(第四卷) 近海油气区*. 北京: 地质出版社, 石油工业出版社, 1999
- 28 Li M J, Wang T G, Liu J, et al. Occurrence and origin of carbon dioxide in the Fushan Depression, Beibuwan Basin, South China Sea. *Mar Petrol Geol*, 2008, Dio: 10.1016/j.marpetgeo.2007.07.007 [\[DOI\]](#)
- 29 李美俊, 王铁冠, 刘菊, 等. 福山凹陷花场油气田流沙港组油气成藏特征. *石油试验地质*, 2007, 29(2): 172—177
- 30 丁卫星, 王文军, 马英俊. 北部湾盆地福山凹陷流沙港组合油气系统特征. *海洋石油*, 2003, 23(2): 1—6