

顶空悬滴液相微萃取技术在油气化探中的应用

赵 静^{1,2} 梁前勇^{1,2} 熊永强² 李 芸² 房忱琛³

(1. 广州海洋地质调查局, 广州 510760; 2. 中国科学院 广州地球化学研究所
有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 3. 中国石油勘探开发研究院 北京 100083)

摘要: 油气化探的理论基础是地下油气藏中的烃类向上渗漏, 在近地表形成一系列可被检测的有规律的地球化学响应, 而油气化探通常以 $C_1 - C_5$ 烃类为检测对象。如果说土壤或沉积物中的 $C_1 - C_4$ 烃类还有可能是细菌作用形成的, 那么 $C_6 - C_{12}$ 的烃组分则应该完全为热成因的。因此, 检测土壤或海底沉积物中的 $C_6 - C_{12}$ 的烃组分, 可以为油气藏预测提供最直接的证据。由于汽油烃组分在土壤和海底沉积物中含量低及检测手段和技术的缺乏, 导致汽油烃组分在油气化探中很少被关注。以分析完罐顶气后的钻井岩屑液体为对象, 采用顶空悬滴液相微萃取技术(HS-SDME)对某钻井中不同深度的汽油烃($C_6 - C_{12}$)组分进行定量分析。研究结果显示, 通过 HS-SDME 法可以很好地检测钻井岩屑液体中的汽油烃组分, 且利用这些汽油烃组分含量判别的钻井油气储层深度与实际储层深度一致, 表明 HS-SDME 法可用于井中化探及地表油气化探。

关键词: 汽油烃; 烃渗漏; 地球化学响应; 钻井岩屑液; 顶空悬滴液相微萃取法; 油气化探

中图分类号: TE132.4

文献标识码: A

Application of headspace single-drop microextraction (HS-SDME) technique in geochemical exploration for petroleum

Zhao Jing^{1,2}, Liang Qianrong^{1,2}, Xiong Yongqiang², Li Yun², Fang Chenchen³

(1. *Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou, Guangdong 510760, China*; 2. *State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China*; 3. *Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China*)

Abstract: All surface geochemical exploration methods for oil and gas are based on the theory that hydrocarbons generated and trapped at depth seep in varying but detectable quantities to the surface, and the main components detected are usually $C_1 - C_5$ hydrocarbons. The $C_1 - C_4$ hydrocarbons could come from degradation of organic matter by microbial organisms, while the gasoline range hydrocarbons are totally sourced from thermogenic processes. Therefore, the detection of gasoline range hydrocarbons in soils or sediments could be the most direct evidence for hydrocarbon seepage and the method used to detect the $C_6 - C_{12}$ range hydrocarbons could be a useful technique for surface geochemical exploration method for petroleum. However, because the concentration of gasoline range hydrocarbons in the soils or sediments are usually very low, and the present techniques for detecting those hydrocarbons are not adequate, the gasoline range hydrocarbons have seldom been used in surface geochemical exploration for oil and gas. In this study, the headspace single-drop microextraction (HS-SDME) technique coupled with gas chromatography-flame ionization detection (GC-FID) was employed to determine $C_6 - C_{12}$ gasoline range hydrocarbons in well drilling mud sample. The results show that the $C_6 - C_{12}$ hydrocarbons in the samples could be detected by HS-SDME, and the reservoir depth determined by the concentration of $C_6 - C_{12}$ hydrocarbons was the same with the actual petroleum reservoir depth, which indicated further that the HS-SDME method could be used in geochemical exploration for petroleum.

Key words: gasoline range hydrocarbons; hydrocarbon seepage; geochemical response; drilling mud sample; headspace single-drop microextraction technique (HS-SDME); geochemical exploration for petroleum

收稿日期: 2013 - 12 - 04; 修订日期: 2015 - 01 - 06。

作者简介: 赵静(1983—)女, 工程师, 从事有机地球化学研究。E-mail: zhaojing_0315@163.com。

通讯作者: 熊永强(1967—)男, 研究员, 从事有机地球化学研究。E-mail: xiongyq@gig.ac.cn。

基金项目: 国家自然科学基金(41302099)和国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA0611401)联合资助。

1 实验方法

传统的油气化探方法主要是以 $C_1 - C_5$ 烃类为研究对象,因为这部分烃类为气态烃,从油气微渗漏理论方面来讲,它们更容易从油气藏中向上运移到地表或近地表土壤或海底沉积物中。然而,由于 $C_6 - C_{12}$ 部分的烃组分属于挥发或半挥发烃类,它们也能沿着含油气盆地的一些关键的油气运移通道向上渗漏到近地表的土壤或海底沉积物中^[1-3]。如果说土壤或沉积物中的 $C_1 - C_4$ 烃类还有可能是细菌作用形成的^[4],那么 $C_6 - C_{12}$ 的烃组分则应该完全为热成因的^[5]。因此,检测土壤或海底沉积物中的汽油烃组分,可以为油气藏预测提供最直接的证据。

由于汽油烃组分的高沸点和低蒸气压等特征(相对气态烃),在常温状态下又处于挥发一半挥发态,加之其在土壤和海底沉积物中含量低的特点,检测手段和技术的不足,导致汽油烃组分在油气化探中很少被关注。Abrams 等^[5]在 Harris 等^[6]的固相微萃取法(SPME)基础上,应用顶空固相微萃取法(HS-SPME),成功地将 $C_5 - C_{12}$ 的烃组分的测量引入油气地球化学勘探。Abrams 等^[5]用已知原油样品、处理过的海底沉积物样品、以及一系列的 $C_5 - C_{12}$ 的烃组分标准化合物,确定 HS-SPME 法萃取沉积物中烃组分的可行性以及最优实验条件,然后用于实际化探样品的烃组分的测定。通过对 200 多个海底沉积物的 HS-SPME 分析发现,虽然这些样品中的 $C_5 - C_{12}$ 的烃组分含量都很低,但是其结果呈 2 个主要的分布特征。在第一类样品的色谱图中,只能检测到少许几种烃组分,且含量很少(面积小于 10)。而另一类样品的色谱图有如下特点:随着取样深度的增加,样品中的烃含量增加;大部分样品都缺少轻组分端元(碳数较小的汽油烃组分);碳数较高的汽油烃组分呈鼓包状(UCM)。利用这些样品 $C_5 - C_{12}$ 的烃组分含量,可以很好地区分背景区域和异常区域。因此, Abrams 等^[5]认为 HS-SPME 可以用来检测样品中的汽油烃组分,并具有很大的应用前景。

胡斌等^[7]通过比较 SPME 技术与吸附丝法不同之处,并总结该技术在油气相关有机物(如烷烃、苯系物、酚、多环芳烃等)分析中的应用后认为, SPME 技术在油气化探中具有很好的应用前景。研究表明^[8], SPME 技术与气相色谱-质谱(GC-MS)联用,可以准确地定量检测 $C_5 - C_{15}$ 烃类化合物,且该法在河南南阳凹陷、四川盆地川中地区和鄂尔多斯盆地西峰油田的应用效果较好。

虽然 HS-SPME 法可以用来检测沉积物样品中的汽油烃组分,但是 Abrams 等^[5]同时指出,用该法测得的海底沉积物中的汽油烃组分分布特征与正常原油中的汽油烃组分的分布特征有着很大的差异。这些海底沉积物中的烃组分中缺少正常的烷烃($n - C_5$, $n - C_6$, $n - C_7$, $n - C_8$)、单甲基烷烃以及单环芳烃(如苯、甲苯、二甲苯等);其环烷烃以及单甲基环烷烃的含量也比正常原油中的少很多;而异构烷烃和环烷烃则比正常原油中的多得多。海底沉积物中烃组分的这种独特的分布特征与生物降解油的分布特征^[9]相似,表明沉积物中的汽油烃组分经历了水洗作用和生物降解作用而被改变^[5]。

SPME 技术将萃取、富集和进样合并为一个步骤而降低了样品制备过程中的汽油烃损失,并且提高了效率,节省了时间^[10]。由此法发展而来的 HS-SPME 排除了复杂样品基质的干扰^[11-12]。但是,该方法仍有一些缺陷,如萃取头的选择比较局限,而且萃取头较脆弱且寿命短(每个萃取头只能应用 50~100 次分析),这就大大增加了分析成本。另外,分析过程中存在交叉污染。

顶空悬滴液相微萃取法(HS-SDME)作为一种快速、简单、少量溶剂且廉价的萃取技术^[13],近些年得到了迅速发展。该方法已经被证实可以用于汽油烃组分含量及其单体烃同位素组成的分析^[14-15]。通过将人工配制的汽油烃样品(含 $C_6 - C_{12}$ 正构烷烃、苯、甲苯、二甲苯、乙苯以及甲基环己烷等 11 个汽油烃化合物)溶于甲醇中,然后抽取一定量的此甲醇溶液至一定体积的超纯水中,模拟地下水溶液,使用 HS-SDME 法对这种水溶液进行萃取,分别用气相色谱分析汽油烃组分的含量;并将此法应用于原油样品和钻井泥浆样品的汽油烃组分的分析,取得了很好的效果^[14]。另外, HS-SDME 法测定的原油中汽油烃组分的单体碳同位素比值,与原油直接进样所得到的各相应化合物的 $\delta^{13}C$ 值非常相近,表明 HS-SDME 法不会对样品造成碳同位素分馏^[15]。因此,该顶空悬滴液相微萃取法在油气化探中具有很好的应用前景。

本研究以分析完罐顶气后的钻井 H(珠江口盆地惠州凹陷)岩屑液体为对象,采用 HS-SDME 法对钻井中不同深度的汽油烃组分进行定量分析,判别此法所测的钻井岩屑中的汽油烃组分含量与油气层的对应关系,以验证汽油烃指标在油气化探中的有效性。

2 试剂与实验过程

2.1 化学试剂

正己烷(99%)、正庚烷(HPLC 级别, 99%+)、正辛烷(98%+)、正壬烷(99%)、正癸烷(99%)、正十一烷(99%)、正十二烷(99%+)、苯(99%)、乙苯(99%)、邻二甲苯(99%)、甲基环己烷(99%)、正十六烷(99%)、氘代邻二甲苯(98%+)和氘代正辛烷(99%)皆购自中国阿法埃莎(天津)化学试剂有限公司。甲醇(ACS/HPLC)来自于Burdick & Jackson。甲苯(99%)和NaCl购自于芊荟化玻有限公司(中国广州)。本次实验中的所有其他试剂皆为分析纯级别。实验用水为超纯水净化系统的纯水并在应用前经过二次沸腾—冷却至室温。

2.2 样品预处理

Fang 等^[14]、Li 等^[15]、李芸^[16]以及房忱琛^[17]对 HS-SDME 方法的实验条件以及技术方法做了详细的介绍,在此仅对此法作简单描述。

如图 1 所示,首先向 10 mL 的样品瓶中加入一颗磁子,用注射器抽取 5 mL 的待测样品溶液,迅速注入样品瓶中,然后迅速盖上丁基橡胶盖并用铝盖进行压盖处理,防止汽油烃组分挥发损失。用一根 10 μ L 的微型进样针吸取 1.0 ~ 1.5 μ L 溶有内标(氘

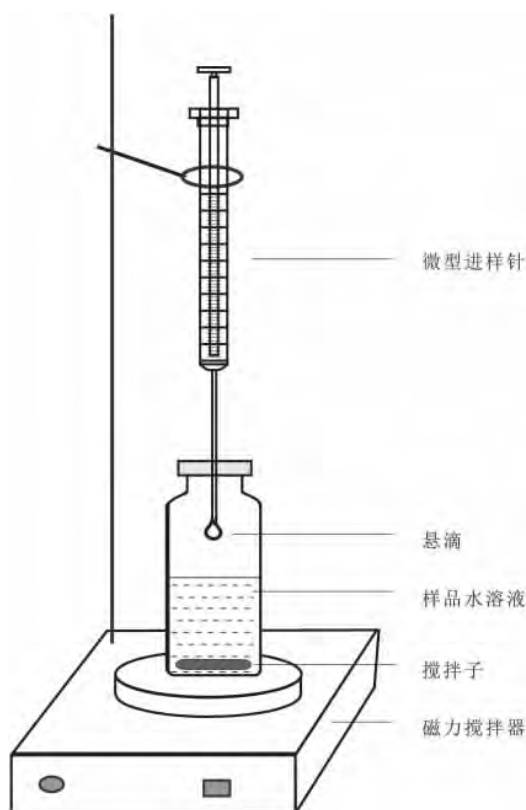


图 1 顶空悬滴液相萃取法(HS-SDME)装置示意
Fig. 1 Schematic diagram of HS-SDME technique

代正辛烷)萃取溶剂(正十六烷);将进样针插过橡皮塞直至针尖离工作溶液液面约 1 cm 处。然后将样品瓶及微型进样针整体置于磁力搅拌器上,固定好萃取针,再缓缓推动进样针针杆,使针管内的萃取溶剂在针尖形成一个小液滴;打开磁力搅拌器,开始萃取。待萃取到设定时间后,将针尖上的小液滴缓慢地吸回至针管中,然后迅速打入气相色谱进行分析。

优化后的萃取条件为: 1.5 μ L 的悬滴萃取溶剂($n-C_{16}$) 在 10 mL 的样品瓶中加入 5 mL 的样品水溶液(不加盐),磁力搅拌器转速为 1 000 转/min,萃取时间为 30 min。

Fang 等^[14]在最优实验条件下,对 HS-SDME 法进行了平行性实验,以检测该法的平行性。5 次平行性实验结果表明,12 种目标标准化合物($n-C_6$ 、 $n-C_7$ 、 $n-C_8$ 、 $n-C_9$ 、 $n-C_{10}$ 、 $n-C_{11}$ 、 $n-C_{12}$ 、苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、甲基环己烷)的相对标准偏差范围为 3.8% ~ 6.1%,表明该法具有良好的重现性;检出限实验结果表明,这 12 种目标标准化化合物的检出限范围为 0.26 ~ 4.33 μ g/L。

2.3 气相色谱(GC)分析

汽油烃组分的分析采用配备有分馏/不分馏进样口和 FID 检测器的 Agilent 7890A 气相色谱仪。所用的色谱柱为 Agilent HP-PONA(50 m \times 0.20 mm \times 0.50 μ m) 进样口和检测器温度都设为 300 $^{\circ}$ C 载气为氮气(纯度为 99.999%)。采用恒流模式,流量为 1.0 mL/min,分馏比为 30:1。样品分析的升温程序为: 35 $^{\circ}$ C 保留 5 min,然后以 1.5 $^{\circ}$ C/min 升温至 50 $^{\circ}$ C,再以 8 $^{\circ}$ C/min 升温至 300 $^{\circ}$ C,保留 5 min。

2.4 汽油烃组分的定性与定量

汽油烃化合物的鉴定主要参考前人的研究成果^[9,18-23]以及结合 12 个标准汽油烃化合物的出峰位置。采用氘代正辛烷和邻二甲苯作为内标分别对汽油烃中的烷烃化合物和芳烃化合物进行定量,不同化合物在 GC 分析中相对内标的相对响应因子通过与其相近的各汽油烃类化合物的标样(正己烷、苯、正庚烷、甲基环己烷、正辛烷、乙苯、邻二甲苯、正壬烷、正癸烷、正十一烷和正十二烷)实测得到。

3 结果与讨论

用悬滴萃取的汽油烃组分的色谱图见图 2,根据标准化合物和前人文献中汽油烃组分各化合物的相对位置确定了 42 个 C_5-C_{12} 部分化合物(表 1)。还有诸多化合物可以定性,由于含量太低,且仅有少量样品中有检出,因此在此不全部列出。

此钻井的 29 个罐顶气岩屑液体中几乎均能检出 $n-C_5 \sim n-C_{12}$ 烷烃、BTEX(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)、萘和 1-甲基萘等 14 种汽油烃化合物。钻井岩屑液体中的 36 种定量的汽油烃化合物总量范围为 28.7 ~ 3 495.7 mg/L, 平均含量为 387.9 mg/L。在 3 750 ~ 3 890 m 深度段, 几乎所有的目标化合物均有检出, 且含量较高, 其总烃($\Sigma C_6 - C_{12}$)含量范围为 264.9 ~ 3 495.7 mg/L, 明显较其他层位要高出很多, 而且 3 750 ~ 3 770 m 段和 3 870 m 段

含量最高。由此可以推断, 该井的 3 750 ~ 3 890 m 段为勘探靶区, 且 3 750 ~ 3 770 m 段和 3 870 m 段为可能的油气储层。

从钻井 H 汽油烃组分中部分化合物($n-C_6 \sim n-C_{12}$ 、MCH、BTEX) 以及总烃($\Sigma C_6 - C_{12}$) 含量剖面图中可以看出(图 3), 钻井岩屑液体中的汽油烃含量在 3 750 ~ 3 890 m 段明显比其他深度的要高, 其总烃含量均大于 250 mg/L; 而 3 750 m 以上深度的总烃含量大部分都小于 100 mg/L, 且仅有部分

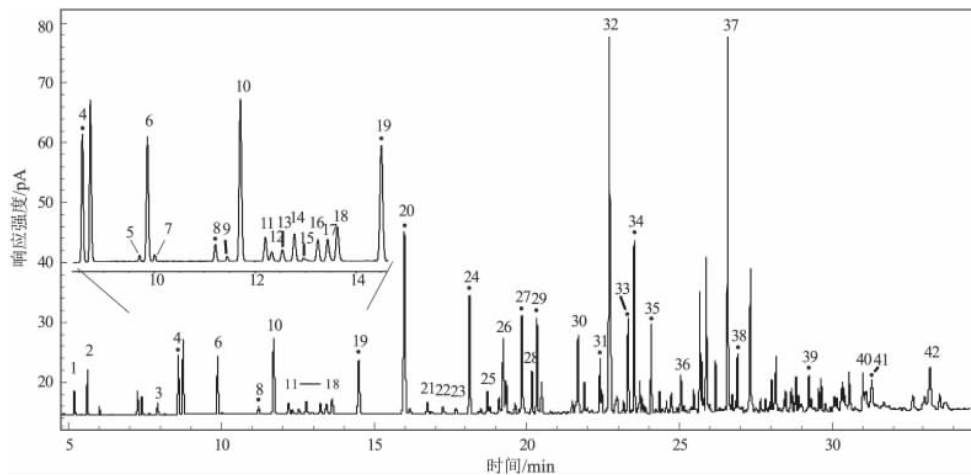


图 2 HS-SDME 法测得的钻井 H 某深度段岩屑样品液体中汽油烃组分数谱

“•”表示用标准化合物校对的出峰位置; 数字代表的化合物名称见表 1

Fig. 2 Gas chromatogram of $C_5 - C_{12}$ hydrocarbons extracted from certain depth of well H by HS-SDME technique

表 1 HS-SDME 法测得的钻井岩屑样品液体中汽油烃组分各化合物名称

Table 1 Peak identifications, formulas and abbreviations of $C_5 - C_{12}$ compounds by HS-SDME technique

峰号	分子式	化合物名称	简式	峰号	分子式	化合物名称	简式
1	C_5H_{12}	异戊烷	$i-C_5$	22	C_8H_{16}	1,2,4-三甲环戊烷	1,2,4-TMCP
2	C_5H_{12}	正戊烷	$n-C_5$	23	C_8H_{16}	1,2,3-三甲环戊烷	1,2,3-TMCP
3	C_6H_{14}	3-甲基戊烷	3-MP	24	C_7H_8	甲苯	Tol
4	C_6H_{14}	正己烷	$n-C_6$	25	C_8H_{18}	2-甲基庚烷	2-MC ₇
5	C_7H_{16}	2,2-二甲基戊烷	2,2-DMP	26	C_8H_{18}	3-甲基庚烷	3-MC ₇
6	C_6H_{12}	甲基环戊烷	MCP	27	C_8D_{18} (I. S.)	氘代正辛烷	$n-C_8D_{18}$
7	C_7H_{16}	2,4-二甲基戊烷	2,4-DMP	28	C_8H_{16}	1,4-二甲基环己烷	1,4-DMCH
8	C_6H_6	苯	Ben	29	C_8H_{18}	正辛烷	$n-C_8$
9	C_7H_{16}	3,3-二甲基戊烷	3,3-DMP	30	C_8H_{18}	乙基环己烷	ECH
10	C_6H_{12}	环己烷	CH	31	C_8H_{10}	乙苯	EB
11	C_7H_{16}	2-甲基己烷	2-MH	32	C_8H_{10}	间+对二甲苯	$m+p-Xy$
12	C_7H_{16}	2,3-二甲基戊烷	2,3-DMP	33	C_8D_{10} (I. S.)	氘代邻二甲苯	$o-Xy-D$
13	C_7H_{14}	1,1-二甲基环戊烷	1,1-DMCP	34	C_8H_{10}	邻二甲苯	$o-Xy$
14	C_7H_{16}	3-甲基己烷	3-MH	35	C_9H_{20}	正壬烷	$n-C_9$
15	C_7H_{14}	1,3-二甲基环戊烷(顺)	c1,3-DMCP	36	C_9H_{18}	丙基环己烷	C_3-CH
16	C_7H_{14}	1,3-二甲基环戊烷(反)	t1,3-DMCP	37	C_9H_{12}	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-TMB
17	C_7H_{16}	3-乙基戊烷	3-EP	38	$C_{10}H_{22}$	正癸烷	$n-C_{10}$
18	C_7H_{14}	1,2-二甲基环戊烷(反)	t1,2-DMCP	39	$C_{11}H_{24}$	正十一烷	$n-C_{11}$
19	C_7H_{16}	正庚烷	$n-C_7$	40	$C_{10}H_8$	萘	N
20	C_7H_{14}	甲基环己烷	MCH	41	$C_{12}H_{26}$	正十二烷	$n-C_{12}$
21	C_7H_{14}	乙基环戊烷	ECP	42	$C_{11}H_{10}$	1-甲基萘	1-MN

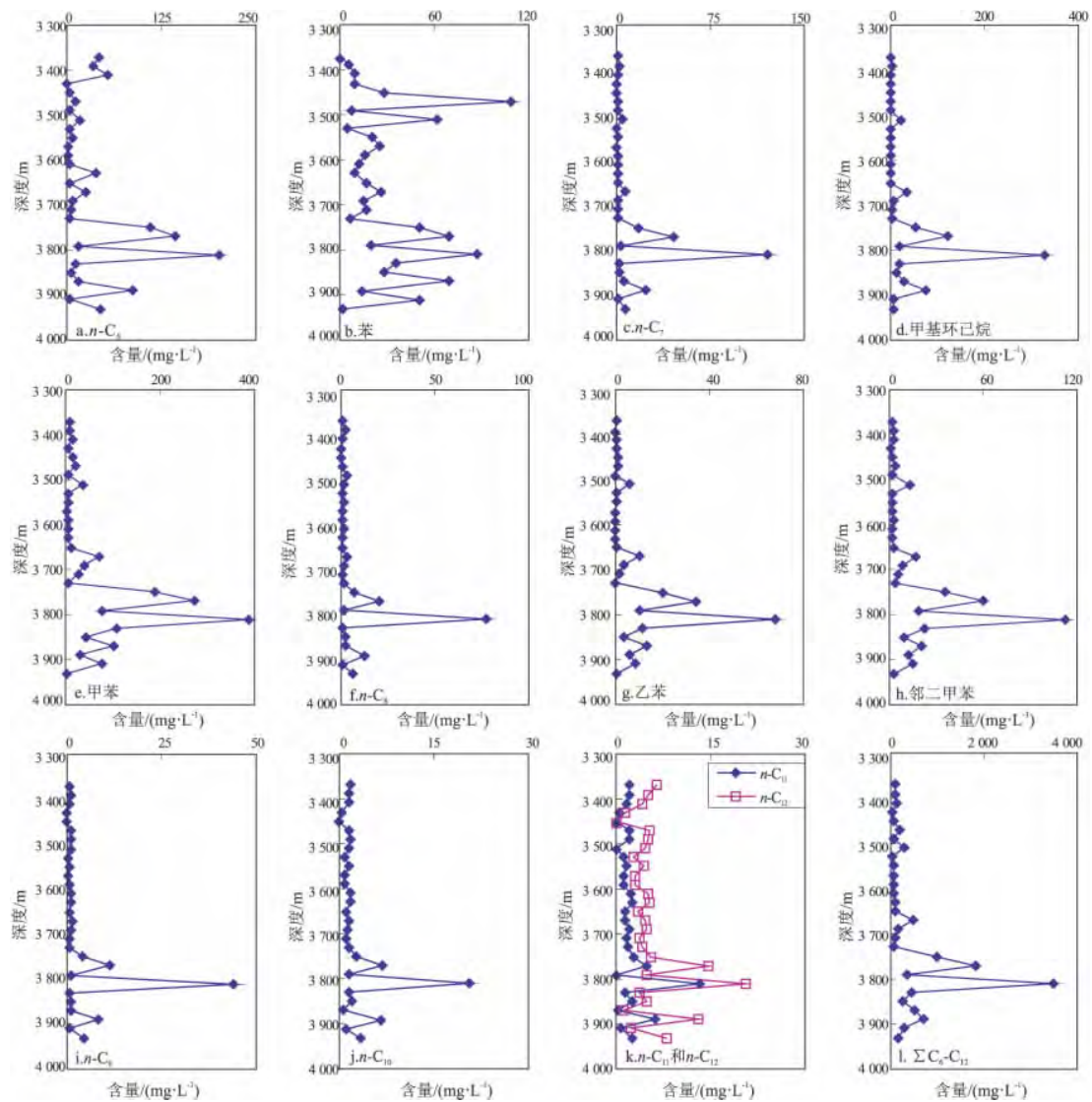


图 3 珠江口盆地惠州凹陷钻井 H 部分典型汽油烃组分含量剖面

Fig. 3 Concentration sections of some typical gasoline range hydrocarbons of well H in Huizhou Sag, Pearl River Mouth Basin

化合物能被检出。

实际勘探结果表明,该钻井 3 750 ~ 3 890 m 段为实际油气藏储层,而岩屑液体中的汽油烃剖面图所反映的钻井油气性的信息与钻井罐顶气所指示的基本一致,表明 HS - SDME 法可以用于井中化探来识别可能的油气储层深度。

HS - SDME 法在钻井泥浆汽油烃组分检测的成功应用,表明该法可用于井中化探;而该法具有较高的富集因子和较低的检出限(这些化合物标准样品的富集倍数为 200 ~ 4 095 倍,检出限为 0.26 ~ 4.33 μg/L)^[14]表明该法可以用来检测油气化探的土壤样品或海底沉积物中低含量的汽油烃组分。

汽油烃组分的意义在于利用汽油烃参数(如 Erdman 汽油烃参数、Philippi 汽油烃参数、Thompson 汽油烃参数、Mango 汽油烃参数、Halpern 汽油烃参数)进行油—油和油—源对比,研究油藏的充注

史,探讨原油和烃源岩的热演化特征等^[24-30]。由于本文重点不在于汽油烃组分参数的地球化学意义上,而在于油气化探中汽油烃组分的检测技术上,因此,在此对此法所得的汽油烃参数未作深入探讨。

4 结论

(1) 利用 HS - SDME 技术可以获得钻井泥浆中汽油烃组分的含量,利用这些汽油烃化合物的含量可以准确地确定钻井油气储层的深度,而且利用汽油烃参数可以进一步研究其地球化学特征及意义。

(2) HS - SDME 技术在钻井中的成功应用,表明该法可以用来检测油气化探的土壤样品或海底沉积物中低含量的汽油烃组分,是一种具有广泛应用前景的油气化探方法。

致谢:感谢广州石油科技发展有限公司深圳岩心实验室提供的钻井岩屑样品。

参考文献:

- [1] Leythaeuser D, Schaefer R G, Pooch H. Diffusion of light hydrocarbons in subsurface sedimentary rocks [J]. AAPG Bulletin, 1983, 67(6): 889–892.
- [2] Kross B M, Leythaeuser D. Molecular diffusion of light hydrocarbons in sedimentary rocks and its role in the migration and dissipation of natural gas [J]. AAPG Memoir, 1996, 66(14): 173–183.
- [3] Conant B H, Gillham R W, Mendoza C A. Vapor transport of trichloroethylene in the unsaturated zone: field and numerical modeling investigations [J]. Water Resources Research, 1996, 32(1): 9–22.
- [4] Whiticar M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane [J]. Chemical Geology, 1999, 161(1–3): 291–314.
- [5] Abrams M A, Dahdah N F, Francu E. Development of methods to collect and analyze gasoline range ($C_5 - C_{12}$) hydrocarbons from seabed sediments as indicators of subsurface hydrocarbon generation and entrapment [J]. Applied Geochemistry, 2009, 24(10): 1951–1970.
- [6] Harris S A, Whiticar M J, Eek M K. Molecular and isotopic analysis of oils by solid phase microextraction of gasoline range hydrocarbons [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30(8): 721–737.
- [7] 胡斌, 李双林, 李广之, 等. 固相微萃取技术及其在油气地球化学探测中的应用 [J]. 海洋地质动态, 2009, 25(12): 8–12, 35. Hu Bin, Li Shuanglin, Li Guangzhi, et al. Solid phase micro-extraction technique and its application in geochemical exploration for oil and gas [J]. Marine Geology Letters, 2009, 25(12): 8–12, 35.
- [8] 袁子艳. 固相微萃取技术在油气化探中的应用 [J]. 物探与化探, 2012, 36(2): 237–241. Yuan Ziyang. The application of solid phase micro-extraction technique to oil and gas geochemical exploration [J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2012, 36(2): 237–241.
- [9] George S C, Boreham C J, Minifie S A, et al. The effect of minor to moderate biodegradation on C_5 to C_9 hydrocarbons in crude oils [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(12): 1293–1317.
- [10] Belardi R G, Pawliszyn J B. The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organic from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns [J]. Water Pollution Research Journal of Canada, 1989, 24: 179–191.
- [11] Rocha S, Ramalheira V, Barros A, et al. Headspace solid phase microextraction (SPME) analysis of flavor compounds in wines. Effect of the matrix volatile composition in relative response factors in a wine model [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(11): 5142–5151.
- [12] Akiyama M, Murakami K, Ohtani N, et al. Analysis of volatile compounds released during the Grinding of Roasted Coffee Beans using solid-phase microextraction [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2003, 51(7): 1961–1969.
- [13] Theis A L, Waldack A J, Hansen S M, et al. Headspace solvent microextraction [J]. Analytical Chemistry, 2001, 73(23): 5651–5654.
- [14] Fang Chenchen, Xiong Yongqiang, Liang Qianrong, et al. Optimization of headspace single-drop microextraction technique for extraction of light hydrocarbons ($C_6 - C_{12}$) and its potential applications [J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(4): 316–322.
- [15] Li Yun, Xiong Yongqiang, Fang Chenchen, et al. A new application of headspace single-drop micro-extraction technique for compound specific carbon isotopic determination of gasoline range hydrocarbons [J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(5): 559–565.
- [16] 李芸. 溢油源鉴别中有机地球化学技术和方法的拓展及应用 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2011. Li Yun. Development and application of organic geochemical techniques and methods in the identification of oil spill sources [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2011.
- [17] 房忱琛. 原油裂解过程中金刚烷类化合物的演化分析与模拟 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2013. Fang Chenchen. Analysis and simulation of diamondoids evolution during oil cracking [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [18] Odden W, Patience R L, van Graas G W. Application of light hydrocarbons ($C_4 - C_{13}$) to oil/source rock correlations: a study of the light hydrocarbon compositions of source rocks and test fluids from offshore Mid-Norway [J]. Organic Geochemistry, 1998, 28(12): 823–847.
- [19] Harris S A, Whiticar M J, Eek M K. Molecular and isotopic analysis of oils by solid phase microextraction of gasoline range hydrocarbons [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30(8): 721–737.
- [20] Wang Yi, Huang Yongsong. Hydrogen isotopic fractionation of low molecular weight n -alkanes during progressive vaporization [J]. Organic Geochemistry, 2001, 32(8): 991–998.
- [21] George S C, Boreham C J, Minifie S A, et al. The effect of minor to moderate biodegradation on C_5 to C_9 hydrocarbons in crude oils [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(12): 1293–1317.
- [22] Smallwood B J, Philp R P, Allen J D. Stable carbon isotopic composition of gasolines determined by isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(2): 149–159.
- [23] Cañipa-Morales N K, Garlón-Vidal C A, Guzmán-Vega M A, et al. Effect of evaporation on C_7 light hydrocarbon parameters [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(6): 813–826.
- [24] Erdman J G, Morris D A. Geochemical correlation of petroleum [J]. AAPG Bulletin, 1974, 58(11): 2326–2337.
- [25] Phillippi G T. The deep subsurface temperature controlled origin of the gaseous and gasoline-range hydrocarbons or petroleum [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1975, 39(10): 1353–1373.
- [26] Thompson K F M. Fractionated aromatic petroleum and the generation of gas-condensates [J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(6): 573–590.
- [27] Thompson K F M. Gas-condensates migration and oil fractionation in deltaic systems [J]. Marine and Petroleum Geology, 1988, 5(3): 237–246.
- [28] Mango F D. An invariance in the isoheptanes of petroleum [J]. Science, 1987, 237(4814): 514–517.
- [29] Mango F D. The light hydrocarbons in petroleum: a critical review [J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(7/8): 417–440.
- [30] Halpern H I. Development and application of light-hydrocarbon-based star diagrams [J]. AAPG Bulletin, 1995, 79(6): 801–815.

(编辑 黄娟)