中国科学: 地球科学 2014 年 第 44 卷 第 5 期: 864 ~ 871
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

晋县凹陷高硫重质稠油中含硫甾烷的检出及其形成机制探讨

卢鸿[①*], 王庆涛[①], 江林香[①], 张辉[①②], 刘金钟[①], 盛国英[①], 彭平安[①†]

① 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;
② 中石油长庆油田勘探开发研究院, 西安 710018
* 联系人, E-mail: luhong@gig.ac.cn
† 联系人, E-mail: pinganp@gig.ac.cn

收稿日期: 2013-01-23; 接受日期: 2013-05-27; 网络版发表日期: 2014-04-11
国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2012CB214706)、国家科技重大专项项目(编号: 2011ZX05008-002-33)、国家自然科学基金项目(批准号: 40873048, 41173053)和南海水合物调查专项基金项目(编号: GZH2011003-05-04-01)资助

摘要 晋县凹陷高硫重质稠油饱和烃馏分中检出了异常丰富的含硫甾烷化合物. 从结构上看, 这些含硫甾烷是以噻吩形式并入到甾核 D 环上或者结合到侧链 C-22 位上的. 结合文献中甲硫基甾烷和分子内含硫甾烷的报道, 提出了含硫甾烷的四种形成机制和富硫沉积中甾类的成岩演化途径. 甾类侧链上的烯键同时存在氢化作用和硫化作用两种过程: H_2S 或 HS^-的非生物化学氢化作用形成长链甾烷; 硫化过程成功形成侧链含硫甾烷; 环化或者硫化的不成功, 则形成短链甾烷. 这种侧链氢化/硫化机制, 为晋县凹陷原油和烃源岩中高丰度短链甾烷(峰高超过规则甾烷和植烷以及正构烷烃)的发育提供了可能的成因线索.

关键词
含硫甾烷
短链甾烷
硫化
氢化
C-S 键
H_2S
晋县凹陷

晋县凹陷北部地区原油非常特殊, 物性上具有高密度(0.98~1.08 g cm^{-3})、高粘度(1879 mPa S, 50℃)、高胶质+沥青质和高含硫(6.5%~15%)等特征, 常常伴生有 H_2S 气体(秦建中等, 1997; 崔永谦等, 1998); 化学组成上具有高丰度的规则甾烷(盛国英等, 1988)、短链甾烷(潘志清等, 1991)、孕甾烷(秦建中等, 1997; 张文龙等, 2000; 包建平等, 2006)(又称之为地芰烷(王建等, 2009))和单芳甾烷(梁狄刚等, 2001; 包建平等, 2006)发育以及甾烷高异构化程度(秦建中等, 1997; 张文龙等, 2000)等特征. 特别是短链甾烷异常高丰度: "原油中地芰烷含量比常规甾烷、姥鲛烷和植烷以及正构烷烃都高(王建等, 2009)", "晋县凹陷盐湖相大部分烃源岩以富含孕甾烷系列而有别于江汉盆地烃源岩(包建平等, 2006)". 针对上述特征, 前人提出未熟油(秦建中等, 1997)、未熟-低熟油(梁狄刚等, 2001)和低熟油(包建平等, 2006)以及生物残留烃(王静和秦建中, 1994; 秦建中等, 1997; 崔永谦等, 1998; 张文龙等, 2000)等不同成因来进行解释. 其中, 生物残留烃观点认为: "强还原、高盐度、高含硫的生油岩在未成熟至低成熟阶段, 靠浮游水生生物等残留下来的烃类"腌"下来而形成的, 并不是靠生油岩中的干酪根热降解而形成的原油"(秦建中等, 1997). 这是从母源非干酪根降解机理(彭平安等, 1998)角度阐述的, 细化而言, "在成岩阶段早期, 可溶有机质主要以

中文引用格式: 卢鸿, 王庆涛, 江林香, 等. 2014. 晋县凹陷高硫重质稠油中含硫甾烷的检出及其形成机制探讨. 中国科学: 地球科学, 44: 864–871
英文引用格式: Lu H, Wang Q T, Jiang L X, et al. 2013. Identification and formation of sulfur-containing steroids in sulfur-rich heavy oils in the Jinxian Sag, Bohai Bay Basin, North China. Science China: Earth Sciences, 56: 1953–1961, doi: 10.1007/s11430-013-4651-0

非烃或沥青质形式存在于泥岩中, 经过低温低压生物化学反应和脱官能团作用, 或化合物中 C-S 键的断裂等形成烃类(秦建中等, 1997)"; 或者"咸化程度较高的沉积水体往往出现层状, 水体表层含盐度高, 氧气较充分, 浮游水生生物较发育, 外来陆生植物较少; 水体底层为极强还原或 H_2S 环境, 厌氧菌发育, 沉积的死亡浮游水生生物经厌氧细菌的作用, 使稳定的可溶生物残留烃类保存下来(张文龙等, 2000)".

规则甾烷(C_{27}–C_{29})的前身物 C_{27}–C_{29} 甾醇在生物体、地质体中多有报道, 已有良好的成因机理解释. 但是, 晋县凹陷原油和烃源岩中高丰度发育的短链甾烷, 却一直未见有合理的成因解释. 大分子间的 C–S 键桥键断裂可以解释高硫重质稠油的早期生油, 但是并不能用来解释单体化合物的成因, 因为单体含硫甾烷化合物噻吩环中的 C–S 键断裂是较困难的(芳香族中 C–S 键能是 539 kJ mol^{-1}, 远大于脂肪族中 C–S 键能 276 kJ mol^{-1}). 其他几种短链甾烷的成因解释或多或少地存在缺憾, 缺少直接的证据, 如: (1) 孕甾烷可来自热演化过程中规则甾烷的侧链断裂(黄第藩等, 1989; Wingert 和 Pomerantz, 1986; Huang 等, 1994; Requejo 等, 1997), 这明显不适用于含有单芳甾烷等低熟油的成因解释, 因为饱和的规则甾烷侧链断裂成孕甾烷需要更高的能量; (2) "很可能是来源于低等生物特别是喜盐细菌中孕甾酮和孕甾醇(潘志清等, 1991; 张文龙等, 2000)", 生物激素应该来源于动物, 而且短链甾醇在地质体中报道较少, 与规则甾烷分布不符; (3) 来自成岩早期的细菌降解作用(张文龙等, 2000; 宋一涛等, 2007), 这一解释较为笼统, 缺乏直接的相关证据; (4) 从贫铁、硫过剩的沉积环境, 来解释地芰烷的发育成因(王建等, 2009), 这只是一个重要影响因素, 仍未能从短链角度解释其成因.

笔者在晋县凹陷高硫重质稠油饱和烃馏分中检测到了丰富的含硫甾烷化合物. 这些化合物未经任何前处理直接出现在饱和烃馏分中, 甚至出现在尿素络合异构烷烃产物中, 足见其丰度之高, 与原油含硫量相吻合. 这类化合物对晋县凹陷短链甾烷乃至高硫重质稠油的形成机理具有重要的成因指示意义.

1 样品与分析

样品取自晋县凹陷赵 7 井(2280 m, Es^4~Ek^1)和赵 9 井(2360.6~2390.0 m, Es^4~Ek^1). 赵 7 井和赵 9 井原油的物性分别是: 密度 1.0830 和 0.9953 g cm^{-3}, 50℃下粘度为 1879 和 1690 mPa S, 硫含量 14.69%和 8.93%, 胶质+沥青质含量为 34.55%和 48.70%, 属高硫重质稠油. 原油中 H_2S 气体含量较高, 具有明显的臭鸡蛋气味.

原油样品用石油醚沉淀过夜脱沥青质后, 用氧化铝/硅胶柱层析进行族组分分离, 分别用石油醚、苯和乙醇冲脱饱和烃、芳烃和非烃组分. 饱和烃和芳烃馏分进行色谱和色谱-质谱分析. 饱和烃馏分采用尿素络合后, 正构烷烃和支链烷烃部分再进行色谱-质谱分析.

色谱-质谱分析使用美国 Agilent 公司 5973 GC/MS 进行分析. 分析条件: 采用 EI(70 ev)电子轰击方式, 发射电流 200 μA, 光电倍增电压 500 V, 扫描范围 *m/z* 50~600. 扫描时间 1.8 s. 色谱柱为 J&W DB-5 石英毛细柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm). 饱和烃和芳烃分析均采用全扫描检测方式, 升温程序从 40℃保留 1 min, 以 3℃/min 升温到 300℃, 恒温 30 min.

2 含硫甾烷化合物的检出与鉴定

2.1 饱和烃馏分中的含硫甾烷

如图 1 所示, 在原油支链/环烷烃馏分中, 用 *m/z* 191, *m/z* 167, *m/z* 341, *m/z* 369 和 *m/z* 383 可展示一系列含硫甾烷主要分布在 C_{30}–C_{33} 藿烷之间. 其中, *m/z* 167 质量色谱图(图 1(b))展示的是一系列在 C-22 位连接有噻吩骨架的含硫甾烷(C_{29}–C_{30})(图 2(a)). 由于甾核和噻吩骨架之间的不平衡, 在 C-17 和 C-20 碳位之间键容易断裂形成很强的 *m/z* 167 基峰, 特征峰 *m/z* 341 和 355 以及 383 和 397 之间的变化说明了烷基基团位置的变化.

在 *m/z* 341 质量色谱图(图 1(c))中, 则展示了噻吩环并在甾核 D 环 C-16 和 C-17 碳位上的一系列含硫甾烷(C_{28}–C_{29})(图 2(b)). 该系列较为常见, Schmid (1986)通过 C_{27}-5α(H), 14α(H)和 5α(H), 14β(H)合成标样, 在意大利 Rozel Point 油苗中鉴定出了该系列化合物, 在我国江汉高硫稠油(盛国英等, 1986)以及济阳坳陷高硫稠油(宋一涛等, 2007)中也有所检出.

在 *m/z* 369 质量色谱图中(图 1(d)), 则展示了噻吩环直接连在 C-22 位上的情形(图 2(c)). 该系列化合物只在 Schmid(1986)博士论文中出现, 也是采用合成标样获得结构证实的.

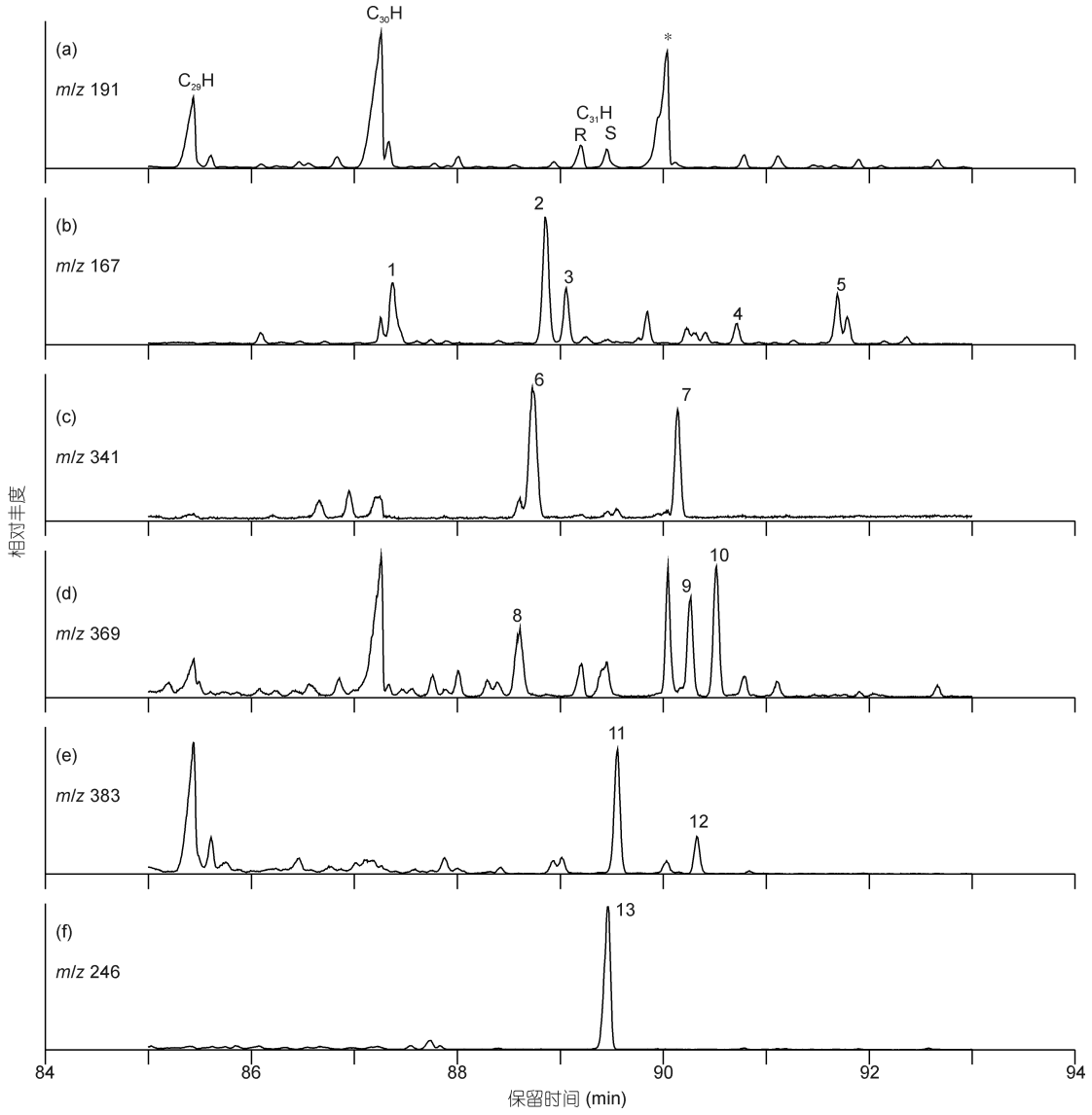

图 1　晋县凹陷原油支链烷烃/环烷烃馏分中含硫甾烷分布图

*为一含硫藿烷化合物

在 *m/z* 383 质量色谱图(图 1(e))中, 展示的是在 C-20 碳位上连接有噻吩骨架的含硫甾烷系列(C_{29}–C_{30})(图2(d)). 与 *m/z* 369 系列化合物相比较, 基峰383来自噻吩环上异丙基的断裂, 也可能来自甾烷骨架 C-4 位上具有一个甲基基团(Schmid, 1986).

值得指出的是, *m/z* 191 质量色谱图中 C_{31} 藿烷双峰后的大峰, 与常规的伽马蜡烷保留时间相差较大, 仔细检查发现有共溢出的高峰质谱图(图 2(e))具有明显的 *m/z* 231 和 *m/z* 246 特征峰. 该谱图与前人采用合成标样获得结构证实的含硫藿烷(Adam 等, 1991; Poinsot 等, 1995)相吻合.

2.2　芳烃馏分中的含硫甾烷

芳烃馏分中主体有机含硫化合物是 *m/z* 147, 161 和 175 为基峰的苯并噻吩系列化合物, 以 *m/z* 184, 198, 212, 226 和 240 为基峰的二苯并噻吩系列化合物以及以 *m/z* 240, 254, 268, 282 和 296 为基峰的苯并萘并噻吩系列化合物. 在芳烃馏分中出现的含硫甾烷, 主要是基峰为 *m/z* 331, 分子量为 402 的四氢噻吩甾烷(甾体硫戊烷, 图 2(f)), 而且主要以四氢噻吩环并在甾核

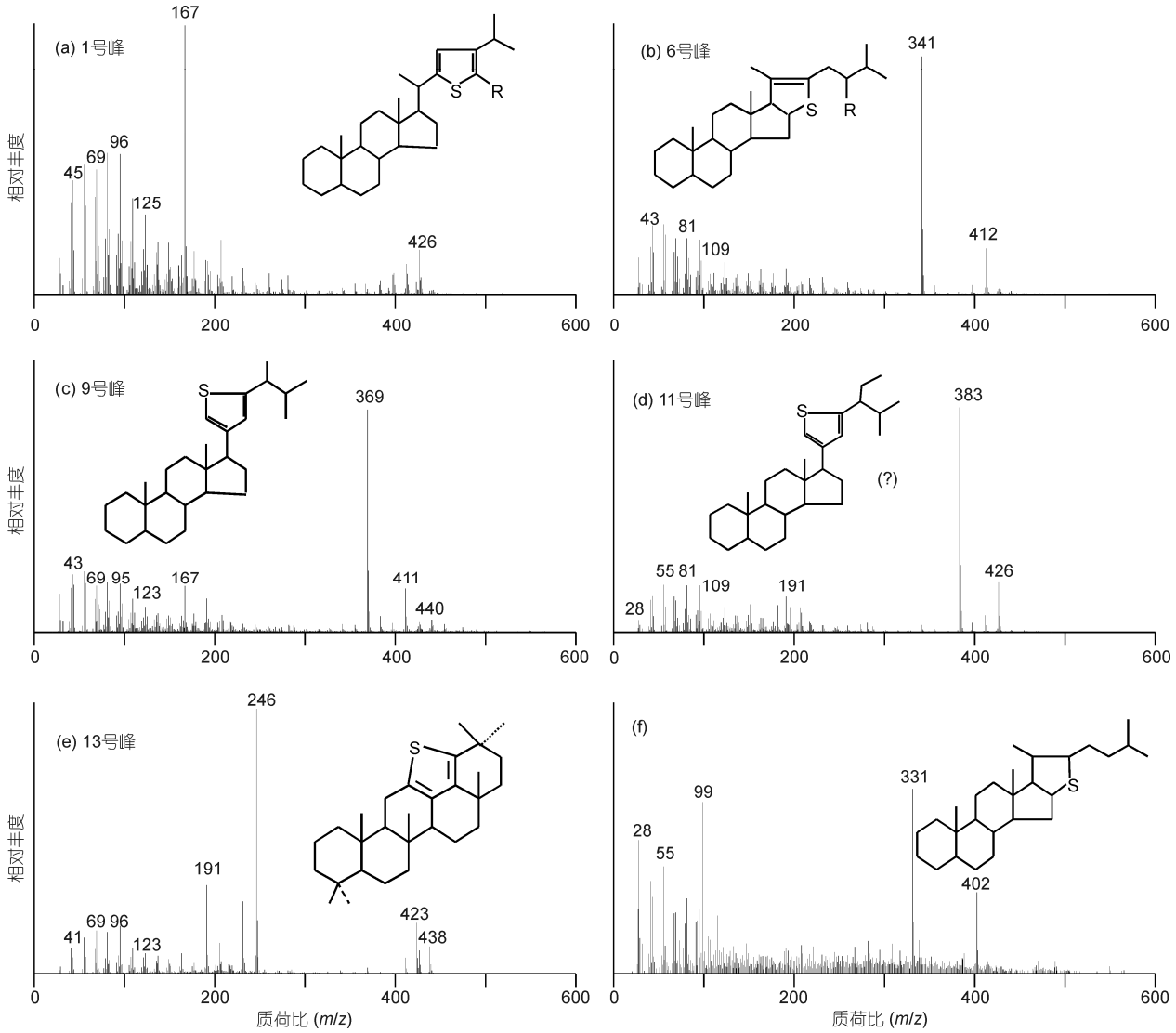

图 2　晋县凹陷原油支链烷烃/环烷烃馏分中含硫甾烷质谱图

D 环 C-16 和 C-17 碳位上为主, 没有检出在烷基侧链上的四氢噻吩甾烷. 从质谱图中的噪音可以看出化合物丰度相对较低, 难以获得非常清晰纯净的质谱图. 在芳烃馏分中还检出一定含量的含硫藿烷, 在此不再赘述.

3　讨论: 含硫甾烷的检出及其意义

3.1　饱和烃馏分中的出现释疑

含硫甾烷一般出现在芳烃馏分中(盛国英等, 1986; 宋一涛等, 2007), 或者来自非烃和沥青质馏分的脱硫处理和化学降解(Sinninghe Damsté 和 de Leeuw, 1990). 本次含硫甾烷出现在饱和烃馏分中, 甚至本文中的分子筛异构烷烃馏分中, 基于"存在即合理"的考虑, 提出如下解释: (1) 考虑到饱和烃馏分含量较低, 在柱层析过程中我们特意增加了溶剂冲洗量; 通过质谱分析、检查发现芳烃馏分中没有饱和烃化合物的出现, 饱和烃馏分中也没有芳烃化合物的出现, 说明饱和烃和芳烃馏分分离得应该比较完全; (2) 理论上应该出现在非烃馏分中的具有含硫杂原子的有机硫化合物通常出现在芳烃馏分中(如本文中的苯并噻吩系列和二苯并噻吩系列化合物), 具有杂原子的类异戊二烯噻吩、高度分支的类异戊二烯噻吩也出现在饱和烃馏分中(Sinninghe Damsté 等,

1986), 这说明含噻吩的化合物洗脱行为是随着分子基核而变化的, 并非遵循简单的杂原子理论. 因此, 具有明显甾核饱和结构的噻吩甾烷出现在饱和烃馏分中也是合理的.

事实上, 这一现象的背后隐含了高硫低熟重质稠油的形成机理, 因为能够冲洗到饱和烃馏分中的含硫甾烷等化合物以及能够冲洗到芳烃馏分中的含硫有机质(苯并噻吩、二苯并噻吩等)等杂原子化合物, 本身就说明了这些可溶有机质很容易构成更多的可溶烃(maltene)而非存在于纯粹的沥青质中. 沉积环境处于强还原和富硫条件下, 形成干酪根的缩聚反应受到抑制, 导致烃源岩中可溶物含量主要是胶质和沥青质的超常增加(秦匡宗和郭绍辉, 2002). 因此, 硫化作用的结果, 造成更多的类脂物从干酪根、沥青质中转移到非烃等富硫大分子可溶有机质中, 继而促进了高硫低熟重质稠油的形成和初次运移排烃. 赵 7 井和赵 9 井原油中高含量的胶质+沥青质(34.5%~48.7%)证明了这一现象.

3.2 含硫甾烷的形成与四种途径与侧链硫化、氢化形成短链甾烷

通常生物体不富集硫, 成岩作用早期无机硫(H_2S, HS^-, polysulfides)可以在细菌作用下, 与不饱和羧酸、烯醇和醇等有机官能团分子发生加成反应, 使硫并入分子中形成低分子量有机含硫化合物(LMW-OSC)和硫键合的含硫大分子(ten Haven 等, 1985; Sinninghe Damsté 等, 1988, 1989; Adam 等, 1991; Kohnen 等, 1991, 1993; Schouten 等, 1998). 其中, 甾醇由于含有双键、羟基和羰基使得无机硫很容易与之结合发生天然硫化作用(de Graaf 等, 1992; Schouten 等, 1993; Hartgers 等, 1997), 造成众多化合物中只有甾类是广泛硫化的, 甚至导致含硫甾烷的含量大大超过饱和烃中常规游离甾烷的含量(Schouten 等, 1993; Schaeffer 等, 1995; Hartgers 等, 1997).

C-3 位上的甾醇是生物载体, 甾烯是其早期成岩阶段的地质中间载体, 其转化途径为: ① 5α(H)-甾烯醇经过脱水作用形成Δ^2-甾烯(已被实验证实), 5β(H)-甾醇则被假设形成Δ^3-甾烯; ② Δ^2-甾烯通过异构化作用形成Δ^4-甾烯和Δ^5-甾烯; ③ Δ^4-甾烯和Δ^5-甾烯发生碳骨架重排形成重排甾烯, 也就是 C-10 和 C-13 位上的两个角甲基由于酸催化发生重排作用转移到C-5和C-14位上. 由于碳骨架的重排作用, 导致甾烯的双键位置在演化过程中会逐步转移, 甚至出现在 D 环上, 形成常见的重排胆甾-13(17)-烯和少见的胆甾-16(17)-烯以及胆甾-17(20)-烯(陈腾水等, 2009; Lu 等, 2009); ④ 侧链上的甾烯, 常见的是 C-22 位上的胆甾-22-烯. 通常, 这些烯键的位置也不因甲基的出现而变化, 例如深海钻探计划(DSDP)的一个样品中就发现了丰富的 4,23,24-三甲基胆甾-22-烯(Philp, 1985).

通常地质条件下, 通过加氢还原作用将各种甾烯转变为饱和的甾烷(如甾烯生成甾烷, 重排甾烯生成重排甾烷, 4-甲基重排甾烯生成 4-甲基重排甾烷)(de Leeuw 等, 1989). 加氢作用的广泛发生说明了烯键很容易被加氢还原.

膏盐下的强还原环境对各种饱和烷烃、不饱和的烯烃化合物具有很好的保存作用. 甾醇、甾酮和甾烯等在甾核内和侧链上都不同程度地存在烯烃、双键. Hebting 等(2006)认为富 H_2S 环境下存在氢化作用, 而且这种氢化作用是非生物的、纯化学过程, H_2S 和 HS^-可以直接还原羰基上的双键, 特别是无需双键的最初硫化过程. Hayes(2006)也支持了上述观点. 因此, 膏盐环境下丰富的 H_2S, 同时具有氢化作用和硫化作用两个过程. 其中, 在极端富硫条件下, 当能提供配对电子的 H_2S(HS^-或 polysulfides 等)供应充足时, 就会发生硫化作用, 使得无机硫(S^{2-}、HS^-和 polysulfides)从弱键双键开始进入不饱和甾烯, 形成 C–S 键.

从目前检测出的甾烯中的双键以及含硫甾烷中对应的噻吩环的位置, 可以看出含硫甾烷有如下四种途径形成(图 3).

(1) Δ^2-甾烯, 由于 A 环上存在甾醇, 双键受到攻击后主要形成 A 环 C-2 位或者 C-3 位上具有甲硫基的含硫甾烷(Adam 等, 1991; Kohnen 等, 1991, 1993). 这种低分子量的含硫甾烷已在 Rozel Point 油苗(Schmid, 1986)和意大利泥灰岩样品的非烃馏分中获得检出(Sinninghe Damsté 和 de Leeuw, 1990).

(2) Δ^5-甾烯, 双键受到攻击后使得硫原子可以进入$\Delta^{5,7}$-甾醇分子, 形成AB环分子内硫化合物(Sinninghe Damsté 等, 1999).

(3) 重排的$\Delta^{16,17}$-甾烯或者$\Delta^{17,20}$-甾烯, 双键受到攻击后, 由于存在角碳更容易环化, 因此就以噻吩形式并入 D 环, 结构上形成 D 环噻吩的含硫甾烷(图 2(b)). 这类化合物已在该区原油和油砂样品中有所报道(陈腾水等, 2009; Lu 等, 2009).

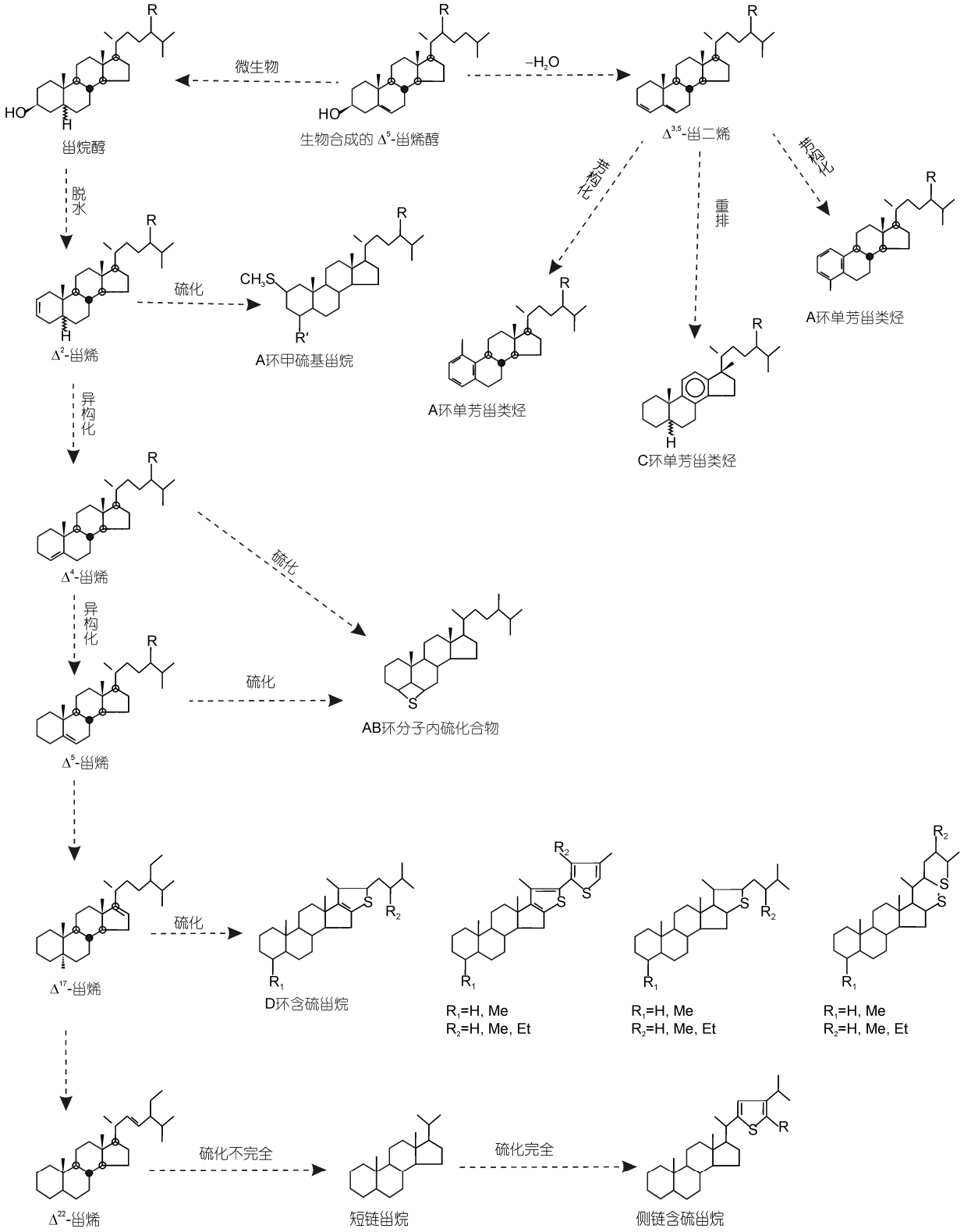

图 3　极端富硫条件下甾类化合物的成岩演化图

(4) Δ^{22}-甾烯, 侧链上的双键受到攻击后, 继续环化形成噻吩环或者直接以噻吩环形式链接(图3), 就形成侧链上的含硫甾烷(图2(a)); 如果噻吩环环化或链接不成功, 则形成本文中高丰度的短链甾烷.

由此, 可以勾画出一个富硫沉积条件下甾类的硫化成岩演化途径. 值得指出的是, 脂肪族中的C-S键很不稳定(键能是275 KJ/mol, 小于C–C键350 KJ/mol), 如果环化不成功或者噻吩环链接不成功, 就会造成侧链断裂的假象形成短链甾烷. 因此, 甾类侧链上烯键的硫化机制可以造成短链甾烷的形成.

前人提出饱和长链甾烷向饱和短链甾烷的热转化机制(Huang 等, 1994)不甚合理, 因为饱和烃的转化需要更高的能量; 有关C–S键的断裂机制, 目前只是笼统地解释为C–S键是弱键, 可以在热成熟作用下或在微生物攻击作用(Larter 等, 2003)下断裂开来. 这需要大量具有C–S键形成之后的含硫甾烷, 而且很难想象具有芳香族特征高键能(539 kJ mol^{-1})的单体含硫甾烷中噻吩环的再次断裂, 因此, 难以解释晋县凹陷本身的高丰度短链甾烷. 本文提出的这种侧链氢化和/或硫化机制, 不需要C–S键的已然形成, 短链甾烷是侧链甾烯硫化/氢化作用的不完全产物, 可以为晋县凹陷原油和烃源岩中高丰度短链甾烷(峰高超过规则甾烷和植烷以及正构烷烃)的发育, 以及高硫低熟重质稠油的早期形成提供合理的成因线索. 原油的高含硫特征以及作者在该区原油和油砂样品中甾烯以及含硫甾烷化合物的鉴定与发现, 为这种硫化/氢化机制提供了良好的证据. 值得指出的是, 硫化也是单体化合物伽马蜡烷的形成机制之一(Sinninghe Damsté 等, 1995).

4 结论

晋县凹陷高硫重质稠油饱和烃馏分中检测出了高丰度、不同结构的含硫甾烷化合物. 从结构上看, 这些含硫甾烷是以噻吩形式并入到甾核D环上或者结合到侧链C-22位上的. 各种文献中的含硫甾烷应该主要存在如下四种形式: ① A环C-2位上或者C-3位上具有甲硫基的含硫甾烷; ② AB环间分子内含硫甾烷; ③ D环具噻吩的含硫甾烷; ④ 侧链上具有噻吩的含硫甾烷. 目前检测出的甾烯主要存在如下几种形式: ① C-2位上的胆甾-2烯; ② C-5位上的胆甾-5烯; ③ C-22位上的胆甾-22烯; ④ 烯键在甾核D环上(包括重排-13(17)-烯、C-16和C-17之间或者C-17和C-20之间的短链甾烯. 显然, 甾烯与含硫甾烷在结构形式上具有很好的对应性, 结构上在甾烯基础上形成的含硫甾烷具有四种形成机制. 由此, 形成一个富硫沉积下甾类化合物的硫化成岩演化途径.

侧链上的烯键, 在通常的富氢还原环境下主要发生加氢作用, 生成长链甾烷; 在H_2S(HS^-或多硫化物)配对电子供给丰富的条件下, 同时存在硫化作用和氢化作用两种过程: H_2S或HS^-的非生物化学氢化作用成功形成长链甾烷, 不成功则形成短链甾烷; 硫化过程成功形成侧链含硫甾烷; 环化或者硫化的不成功, 则形成短链甾烷. 这种侧链氢化和/或硫化机制, 不需要C-S键的已然形成, 可以为晋县凹陷原油和烃源岩中高丰度短链甾烷(峰高超过规则甾烷和植烷以及正构烷烃)的发育以及高硫低熟重质稠油的早期形成提供合理的成因线索.

参考文献

包建平, 马安来, 李贤庆. 2006. 盐湖盆地未熟-低熟油地球化学研究. 北京: 地质出版社. 194

陈腾水, 刘菊, 卢鸿, 等. 2009. 晋县凹陷未熟蒸发岩沉积物中C_{22}–C_{27}甾烯和C_{24}–C_{30}四环萜烷的检出. 地球化学, 38: 289–298

崔永谦, 张峰, 王红. 1998. 晋县凹陷南固庄背斜稠油油藏特征. 特种油气藏, 5: 6–9

黄第藩, 张大江, 李晋超. 1989. 论4-甲基甾烷和孕甾烷的成因. 石油勘探与开发, 3: 8–15

梁狄刚, 曾宪章, 王雪平, 等. 2001. 冀中坳陷油气的生成. 北京: 石油工业出版社. 231

潘志清, 黄第藩, 林壬子. 1991. 原油和生油岩中完整短链甾类系列化合物(C_{20}–C_{26})的发现及其意义. 沉积学报, 9: 106–112

彭平安, 盛国英, 傅家谟, 等. 1998. 高硫未成熟原油非干酪根成因的证据. 科学通报, 43: 636–638

秦建中, 王静, 郭爱明. 1997. 冀中坳陷未熟油研究及勘探前景. 沉积学报, 15: 105–108

秦匡宗, 郭绍辉. 2002. 石油沥青质. 北京: 石油工业出版社. 186

盛国英, 傅家谟, Brassell S C, 等. 1988. 一种特别富含规则甾烷的膏盐相生物标志化合物组合类型. 中国科学院地球化学研究所, 有机地球化学开放研究实验室研究年报, 北京: 科学出版社, 67–79

盛国英, 傅家谟, 江继刚, 等. 1986. 膏盐盆地高硫原油中的长链烷基噻吩类化合物. 地球化学, 2: 138–146

宋一涛, 廖永胜, 王忠. 2007. 济阳坳陷盐湖沉积环境高硫稠油的特征及成因. 石油学报, 28: 52–58

王建, 徐忠辉, 马顺平, 等. 2009. 晋县凹陷赵 7 井原油中异常高丰度地芰烷化合物的检出及其稳定碳同位素组成. 沉积学报, 27: 372–379
王静, 秦建中. 1994. 晋县凹陷中北部生物残留烃原油的勘探前景. 古潜山, 2: 27–35
张文龙, 秦建中, 田立. 2000. 晋县凹陷下第三系沙四段至孔一段甾烷高异构化程度及未熟油形成机理探讨. 石油勘探与开发, 27: 27–31
Adam P, Schmid J C, Albrecht P. 1991. 2α and 3β steroid thiols from reductive cleavage of macromolecular petroleum fractions. Tetrahedron Lett, 32: 2955–2958
de Graaf W, Sinninghe Damsté J S, de Leeuw J W. 1992. Laboratory simulation of natural sulphurization I. Geochim Cosmochim Acta, 56: 4321–4328
de Leeuw J W, Cox H C, Van Graas G. et al. 1989. Limited double bond isomerisation and selective hydrogenation of sterenes during early diagenesis. Geochim Cosmochim Acta, 53: 903–909
Hartgers W A, Lopez J F, Sinninghe Damsté J S et al. 1997. Sulphur-binding in recent environments. II. Speciation of sulphur and iron and implications for the occurrence of organo-sulphur compounds. Geochim Cosmochim Acta, 61: 4769–4788
Hayes J M. 2006. The pathway of carbon in nature. Science, 312: 1605–1606
Hebting Y, Schaeffer P, Behrens A, et al. 2006. Biomarker evidence for a major preservation pathway of sedimentary organic carbon. Science, 312: 1627–1631
Huang D F, Zhang D J, Li J C. 1994. The origin of 4-methyl steranes and pregnanes from Tertiary strata in the Qaidam Basin, China. Org Geochem, 22: 343–348
Kohnen M E L, Sinninghe Damsté J S, Baas M, et al. 1993. Sulphur-bound steroid and phytane carbon skeletons in geomacromolecules: Implications for the mechanism of incorporation of sulphur into organic matter. Geochim Cosmochim Acta, 57: 2515–2528
Kohnen M E L, Sinninghe Damsté J S, Kock-van Dalen A C et al. 1991. Di- or polysulphide-bound biomarkers in sulphur-rich geomacromolecules as revealed by selective chemolysis. Geochim Cosmochim Acta, 55: 1375–1394
Larter S, Wilhelms A, Heada I, et al. 2003. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface-part 1: Biodegradation rates in petroleum reservoirs. Org Geochem, 34: 601–613
Lu H, Chen T S, Grice K et al. 2009. Distribution and significance of novel low molecular weight sterenes in an immature evaporitic sediment from the Jinxian Sag, North China. Org Geochem, 40: 902–911
Philp R P. 1985. Fossil Fuel Biomarkers: Applications and Spectra. Amsterelam: Elsevier. 294
Poinsot J, Adam P, Trendel J M, et al. 1995. Diagenesis of higher plant triterpenes in evaporitic sediments. Geochim Cosmochim Acta, 59: 4653–4661
Requejo A G, Hieshima G B, Hsu C S, et al. 1997. Short-chain (C_{21} and C_{22}) diasteranes in petroleum and source rocks as indicators of maturity and depositional environment. Geochim Cosmochim Acta, 61: 2653–2667
Schaeffer P, Reiss C, Albrecht P. 1995. Geochemical study of macromolecular organic matter from sulfur-rich sediments of evaporitic origin (Messinian of Sicily) by chemical degradations. Org Geochem, 23: 567–581
Schmid J C, 1986. Marqueurs biologiques soufreś dans les petroleś. Ph.D. Dissertation. Strasbourg: University of Strasbourg. 1–263
Schouten S, Sephton S, Baas M, et al. 1998. Steroid carbon skeletons with unusually branched C-3 alkyl side chains in sulphur-rich sediments. Geochim Cosmochim Acta, 62: 1127–1132
Schouten S, van Driel G B, Sinninghe Damsté, J S et al. 1993. Natural sulphurization of ketones and aldehydes: A key reaction in the formation of organic sulphur compounds. Geochim Cosmochim Acta, 57: 5111–5116
Sinninghe Damsté J S, de Leeuw J W. 1990. Analysis, structures and geochemical significance of organically bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. Org Geochem, 16: 1077–1101
Sinninghe Damsté J S, Kenig F, Koopmans M, et al. 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. Geochim Cosmochim Acta, 59: 1895–1900
Sinninghe Damsté J S, Rijpstra W I C, de Leeuw J W, et al. 1988. Origin of organic sulphur compounds and sulphur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils. Org Geochem, 13: 593–606
Sinninghe Damsté J S, Rijpstra W I C, Kock-van D, et al. 1989. Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis. Geochim Cosmochim Acta, 53: 1343–1355
Sinninghe Damsté J S, Schouten S, de Leeuw J W, et al. 1999. Identification of novel sulfur-containing steroids in sediments and petroleum: Probable incorporation of sulfur into $\delta^{5,7}$-sterols during early diagenesis. Geochim Cosmochim Acta, 63: 31–38
Sinninghe Damsté J S, ten Haven H L, de Leeuw J W, et al. 1986. Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, Northern Apennines (Italy). II: Isoprenoid and n-alkyl thiophenes and thiolanes. Org Geochem, 10: 791–805
ten Haven H L, de Leeuw J W, Schenck P A. 1985. Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy) I: Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. Geochim Cosmochim Acta, 49: 2181–2191
Wingert W S, Pomerantz M. 1986. Structure and significance of some twenty-one and twenty-two carbon petroleum steranes. Geochim Cosmochim Acta, 50: 2763–2769