

石油及沉积有机质中 C₁-和 C₂-烷基二苯并噻吩鉴定及分布

师生宝^{1,2}, 李美俊^{1,2}, 朱雷^{1,2}

(1. 中国石油大学 油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油大学 地球科学学院, 北京 102249)

摘要: 根据标样共注实验、保留指数对比、结合化合物结构及性质, 对石油和沉积有机质中二苯并噻吩类含硫多环芳烃化合物的 C₁-和 C₂-烷基取代的二苯并噻吩化合物进行了鉴定, 确定了其在 HP-5MS 色谱柱上的保留指数。研究结果纠正了多个前人鉴定有误的异构体, 完整、系统地确定了 4 个 C₁-和 14 个 C₂-烷基取代二苯并噻吩系列化合物的保留指数和色谱质谱出峰顺序, 初步探讨了石油及沉积有机质中烷基二苯并噻吩化合物的分布特征。

关键词: 二苯并噻吩; 标样; 保留指数; 色谱质谱; 沉积有机质

中图分类号: TE122.1⁺13

文献标识码: A

Identification and distribution of C₁-and C₂-alkylated dibenzothiophenes in petroleum and sedimentary organic matter

Shi Shengbao^{1,2}, Li Meijun^{1,2}, Zhu Lei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Based on internal standards co-elution, retention indices comparison and molecular structure and chemical properties, a series of C₁-and C₂-alkylated dibenzothiophene isomers in oils and related sedimentary organic matters were firmly identified in this paper. The corresponding retention indices were also determined. This study corrected several compound peaks on mass chromatograms which were wrongly identified in previous publications. The elution order of all C₁ and C₂-dibenzothiophene isomers on GC column (HP-5MS) was systematically determined, and the distribution patterns of C₁-and C₂-alkylated dibenzothiophenes in petroleum and sedimentary organic matters were preliminarily discussed.

Key words: dibenzothiophene; internal standard; retention index; GC-MS; sedimentary organic matter

二苯并噻吩(DBT)及其烷基取代系列是石油和沉积有机质中重要的含硫杂原子多环芳烃化合物(PASHs)。尽管对 PASHs 的生物先质、形成的化学机理和动力学特征等方面的认识尚存争议,但这些化合物相关的地球化学参数已被广泛用于研究石油及相关烃源岩有机质的沉积环境^[1-5]、成熟度判识^[5-11]。近些年来,研究成果还表明,石油中甲基和二甲基二苯并噻吩类的总量以及甲基二苯并噻吩异构体的相对丰度还可作为示踪油气运移方向的地球化学指标^[12-13]。对石油和沉积有机质中化合物的准确鉴定是研究这些化合物地球化学意义的前提,早期的研究曾对其中 2 个甲基二苯并

噻吩、3 个二甲基二苯并噻吩异构体进行了鉴定^[2,7,14],部分二甲基二苯并噻吩异构体在不同色谱柱上的保留时间也得到了确定^[15],一些研究者还根据分子结构和性质,从理论上计算了烷基二苯并噻吩的标准保留指数^[16]。但由于前人的研究中缺乏系统的标样,尚未对多甲基取代的二苯并噻吩进行系统准确的鉴定。已发表的成果中,对部分二甲基二苯并噻吩异构体的鉴定还不一致^[15-17]。本文采用标样共注的方法,对石油和沉积有机质中 4 个甲基二苯并噻吩异构体、2 个乙基和 12 个二甲基二苯并噻吩异构体进行了系统、准确的鉴定,纠正了多个以前鉴定错误的化合物,确定了这些化合

物在 HP5-MS 色谱柱上的标准保留指数,可用于其他实验室对比和参考。

1 实验和方法

1.1 实验

按如下方法对原油和抽提物样品族组分进行分离:取约 50 mg 原油(抽提物)样品,用正己烷脱去沥青质,在硅胶/氧化铝的层析柱上依次用正己烷、正己烷+二氯甲烷(1:1)混合试剂、二氯甲烷洗脱出饱和烃、芳烃和非烃馏分,饱和烃和芳烃组分用样品瓶保存,以备色谱—质谱分析使用。

芳烃馏分和标样的组成分析使用 Agilent 6890 GC-5975i MS 气质联用仪,配置 HP-5MS(5%的苯基甲基聚硅氧烷)弹性石英毛细柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。色谱分离采用程序升温,初温为 80 °C,恒温 1 min,以 3 °C/min 速率升至 310 °C,恒温 16 min;载气为 He,流量为 1 mL/min,平均柱流速为 26 cm/s;进样方式采用不分流进样,进样口温度保持在 300 °C。质谱分析中离子源采用电子轰击(EI)方式,电离电压 70 eV,离子源温度 230 °C,质量扫描范围 $m/z = 50 \sim 600$,数据采集方式为全扫描(SCAN)+选择离子(SIM)同时采集。

1.2 保留指数系统

同一个有机化合物在不同色谱柱和不同实验条件下的流出时间不同,为了便于比较某个化合物在不同色谱柱上的出峰顺序和保留时间,常采用保留指数系统^[18-19]。对芳烃化合物,常用的程序升温色谱条件下的保留指数系统主要以一系列芳烃化合物为参考标准。这些参考的保留标志物(retention marker)包括苯(单环)、萘(双环)、菲(三环)、蒽(四环)、苝(五环,picene),规定这些化合物的保留指数分别为 100.00, 200.00, 300.00, 400.00, 500.00。对某个化合物的标准保留指数(I),可以根据公式(1)进行准确计算^[20]。

$$I = 100 \times \frac{t_{R_x} - t_{R_z}}{t_{R_{z+1}} - t_{R_z}} + 100 \times Z \quad (1)$$

式中: t_R 是化合物在色谱柱上的保留时间, x 指目标化合物, z 和 $z+1$ 分别指紧邻目标化合物之前和之后的保留指数标准化合物的环数。例如二苯并噻吩在程序升温色谱柱上的化合物峰前后紧邻的保留指数标志物分别为萘(双环)和菲(三环),保留时间 t_R 为 39.790 min,萘($z=2$)和菲($z=3$)的保留时间分别为 17.134 min(t_{R2})和 40.684 min(t_{R3}) (表 1),所以二苯并噻吩的标准保留指数为:

$$I = 100 \times 2 + [(39.790 - 17.134) / (40.684 - 17.134)] \times 100 = 295.91 \quad (2)$$

为了更准确地鉴定含硫二苯并噻吩类多环芳烃化合物,有研究者^[16,21]提出了一套专门针对噻吩类化合物的参数,类似于前述保留指数系统,并定义为 I_s ,将前述基于多环芳烃的保留指数系统定义为 I_c 。该系统主要基于不同的含硫噻吩保留标志物,它们分别是噻吩(单环, $I_s = 100.00$)、苯并噻吩(双环, $I_s = 200.00$)、二苯并噻吩(三环, $I_s = 300.00$)、苯并菲并[2,1-d]噻吩(四环, $I_s = 400.00$)、苯并菲并[2,1-d]噻吩(五环, $I_s = 500.00$)。采用公式(1),可得到噻吩类含硫化合物的保留指数 I_s 值。

1.3 标样

采用标样共注是准确鉴定石油和沉积有机质中有机化合物的最可靠的方法,理论上共有 4 个甲基二苯并噻吩异构体,20 个 C₂-烷基取代二苯并噻吩异构体(包括 4 个乙基二苯并噻吩(EDBT)和 16 个二甲基二苯并噻吩(DMDBT))。为了尽可能系统、准确地鉴定甲基和 C₂-二苯并噻吩异构体,本次研究从国际著名的 Chiron、Sigma 化学标准品公司和德国明斯特大学分析化学实验室购置了共 12 个 C₂-烷基取代二苯并噻吩异构体(4-EDBT, 2-EDBT, 4,6-, 2,4-, 2,6-, 3,6-, 2,7-, 2,8-, 1,4-, 1,3-, 2,3-, 1,2-DMDBT)商业化产品,其中标样 2,6-和 3,6-二甲基二苯并噻吩为浓度不同的混合标样,标样 2-乙基二苯并噻吩的纯度为 54%。明斯特大学分析化学实验室的 Anderson 教授为本实验室赠送了自己合成的 1,7-和 3,7-二甲基二苯并噻吩混合标样。前人对二苯并噻吩和甲基二苯并噻吩的鉴定已非常可靠,本次研究只选取其中一个 4-甲基二苯并噻吩作为校正。除缺少个别的二甲基二苯并噻吩异构体外,本次分析的标样涵盖了石油和沉积有机质中能检测出的绝大多数二甲基二苯并噻吩异构体。

2 结果与讨论

2.1 二苯并噻吩和甲基二苯并噻吩的鉴定与分布特征

用芳烃馏分中的 m/z 184 质量色谱图可检测二苯并噻吩。沉积于海相碳酸盐岩环境有机质和相关原油中的二苯并噻吩含量高于陆源有机质^[3,13]。前人的研究成果已准确鉴定了该化合物。本文研究中,二苯并噻吩的保留指数为 298.91,与文献值 298.84 一致^[20]。同时该化合物也是噻吩类化

表 1 C_1 -和 C_2 -烷基取代二苯并噻吩异构体鉴定及色谱保留指数(I_s 和 I_c)
Table 1 Identification and retention indices of C_1 -and C_2 -alkylated dibenzothiophenes

| 序号 | 化合物 | 文献值 ^[16] | | 标样 | | TP12 井原油样品 | | | 鉴定结果 | |
|----|---------------|--|--|-----------|--------|------------|-----------|--------|--------|---------------------|
| | | I_s | I_c | t_R/min | I_s | I_c | t_R/min | I_s | | I_c |
| | 萘 | | 200.00 | 17.134 | | | 17.150 | 200.00 | 萘 | |
| | 菲 | | 300.00 | 40.684 | | | 40.677 | 300.00 | 菲 | |
| 1 | 苯并[b]噻吩 | 200.00 | 201.47 | 17.482 | 200.00 | 201.48 | 17.502 | 200.00 | 201.50 | 苯并[b]噻吩 |
| 2 | 二苯并噻吩 | 300.00 | 295.81 ^a | 39.729 | 300.00 | 295.94 | 39.714 | 300.00 | 295.91 | 二苯并噻吩 |
| 3 | 4-甲基二苯并噻吩 | 317.67 | 311.92 | 43.223 | 317.96 | 312.30 | 43.212 | 317.98 | 312.30 | 4-甲基二苯并噻吩 |
| 4 | 2-甲基二苯并噻吩 | 321.13 | 315.11 | | | | 43.836 | 321.18 | 315.33 | 2-甲基二苯并噻吩 |
| 5 | 3-甲基二苯并噻吩 | 321.65 | 315.51 | | | | 43.896 | 321.49 | 315.62 | 3-甲基二苯并噻吩 |
| 6 | 1-甲基二苯并噻吩 | 324.87 | 318.65 | | | | 44.677 | 325.50 | 319.41 | 1-甲基二苯并噻吩 |
| 7 | 4-乙基二苯并噻吩 | 333.06 | 326.52 | 46.284 | 333.70 | 327.12 | 46.260 | 333.64 | 327.10 | 4-乙基二苯并噻吩 |
| 8 | 4,6-二甲基二苯并噻吩 | 334.25 | 327.55 | 46.563 | 335.13 | 328.47 | 46.541 | 335.08 | 328.46 | 4,6-二甲基二苯并噻吩 |
| 9 | 2,4-二甲基二苯并噻吩 | 337.76 | 329.92 | 47.023 | 337.50 | 330.70 | 46.993 | 337.41 | 330.65 | 2,4-二甲基二苯并噻吩 |
| 10 | 2,6-二甲基二苯并噻吩 | 337.36 338.26 ^b | 330.12 331.28 ^c | 47.186 | 338.33 | 331.49 | 47.175 | 338.34 | 331.54 | 2,6-二甲基二苯并噻吩 |
| 11 | 3,6-二甲基二苯并噻吩 | 337.99 338.38 ^b | 330.69 331.49 ^c | 47.266 | 338.74 | 331.88 | 47.252 | 338.74 | 331.91 | 3,6-二甲基二苯并噻吩 |
| 12 | 2,8-二甲基二苯并噻吩 | 341.08 | 333.19 | 47.763 | 341.30 | 334.28 | 47.734 | 341.21 | 334.25 | 2,8-二甲基二苯并噻吩 |
| 13 | 2,7-二甲基二苯并噻吩 | 341.13 | 333.15 | 47.859 | 341.79 | 334.75 | 47.829 | 341.70 | 334.71 | 2,7- + 3,7-二甲基二苯并噻吩 |
| 14 | 3,7-二甲基二苯并噻吩 | 341.20 | 333.38 | 47.859 | 341.79 | 334.75 | | | | |
| 15 | 1,6-二甲基二苯并噻吩 | 340.81 ^c 339.74 ^d | 333.71 ^d 332.80 ^e | | | | | | | |
| 16 | 1,4-二甲基二苯并噻吩 | 341.85 | 334.66 | 48.029 | 342.67 | 335.57 | 48.052 | 342.85 | 335.79 | 1,6- + 1,4-二甲基二苯并噻吩 |
| 17 | 1,8-二甲基二苯并噻吩 | 343.79 342.81 ^b | 336.47 335.65 ^c | | | | | | | |
| 18 | 1,3-二甲基二苯并噻吩 | 343.98 | 336.55 | 48.505 | 345.11 | 337.88 | 48.471 | 345.00 | 337.83 | 1,3- + 3,4-二甲基二苯并噻吩 |
| 19 | 3,4-二甲基二苯并噻吩 | 344.00 | 336.34 | | | | | | | |
| 20 | 1,7-二甲基二苯并噻吩 | 344.59 | 337.21 | 48.652 | 345.87 | 338.59 | 48.599 | 345.66 | 338.45 | 1,7-二甲基二苯并噻吩 |
| 21 | 2,3-二甲基二苯并噻吩 | 347.11 | 339.70 | 49.031 | 347.82 | 340.43 | 48.998 | 347.71 | 340.38 | 2,3- + 1,9-二甲基二苯并噻吩 |
| 22 | 1,9-二甲基二苯并噻吩 | 347.24 346.79 ^b | 340.04 339.49 ^c | | | | | | | |
| 23 | 1,2-二甲基二苯并噻吩 | 349.57 ^c 348.92 ^d | 342.05 ^d 341.29 ^e | 49.875 | 352.16 | 344.51 | 49.855 | 352.11 | 344.54 | 1,2-二甲基二苯并噻吩 |
| 24 | 苯并萘并[2,1-d]噻吩 | 400.00 | 389.37 | 59.182 | 400.00 | 389.59 | 59.173 | 400.00 | 389.76 | 苯并萘并[2,1-d]噻吩 |
| | 蒽 | | 400.00 | 61.332 | | | 61.282 | 400.00 | | |

注:a. 根据文献[20]; b. 根据文献[26]; c. 文献[16]实测保留指数;d. 根据文献[16]计算得到; e. 根据文献[15]。

合物保留指数系统的保留指数标志物($I_s = 300.00$)。

原油和源岩抽提物芳烃馏分中 m/z 198 质量色谱图可以检测甲基二苯并噻吩,同时还可检测五甲基萘异构体。早期的研究对 4-甲基二苯并噻吩和 1-甲基二苯并噻吩进行了准确鉴定,在 DB-5MS(与 HP-5MS 性能相近)和 SE-52 色谱柱上,另外 2 个异构体 2-和 3-甲基二苯并噻吩峰往往共流出。在本实验室条件下,使用 HP-5MS 色谱柱,2-和 3-甲基二苯并噻吩也共流出,但呈现 2 个小的肩峰,虽然无法对 2 个化合物峰分别进行准确的面积积分(图 1,2),但仍能识别出是 2 个化合物。

不同甲基取代位置的二苯并噻吩分子热力学稳定性随取代位置不同而变化^[22-23]。因此,甲基二

苯并噻吩异构体的分布和相对丰度可以作为原油和烃源岩的热成熟度指标^[23-25],其中 4-/1-MDBT (MDR)是常用的成熟度分子参数,并且已和镜质组反射率(R_o)进行了校准,引入了经验公式用以估算镜质组反射率(R_c)^[11,23]。

不同沉积环境的原油和沉积有机质,其甲基二苯并噻吩分布不同,来自海相碳酸盐岩的原油具有相对较高的甲基二苯并噻吩含量(图 2a),甲基二苯并噻吩含量相对较高,五甲基萘含量很低,几乎检测不到。海相页岩成因的原油和有机质(图 2c,d)也同样具有较高的甲基二苯并噻吩,但同时五甲基萘的含量也较高。浅湖/三角洲相成因原油中甲基二苯并噻吩含量相对较低,低于五甲基萘(图 2b)。

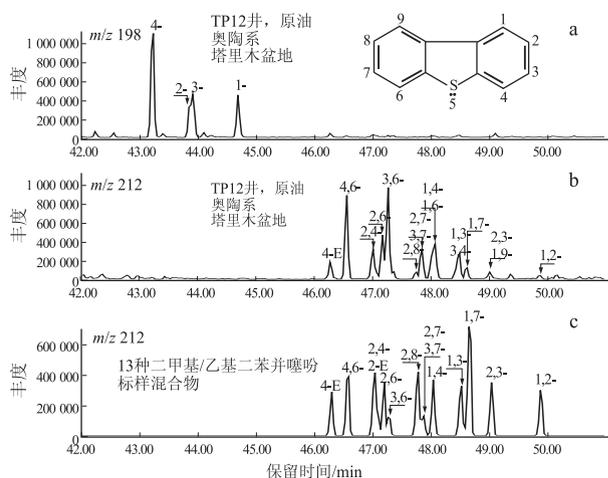


图1 二苯并噻吩分子结构、碳数编号系统及 C₁-和 C₂-烷基取代二苯并噻吩鉴定峰上的数值代表噻吩环上取代基的位置

Fig.1 Molecular structure and carbon numbering system of dibenzothiophene and identification of C₁-and C₂-alkylated dibenzothiophenes in m/z 198 and m/z 212 mass chromatograms

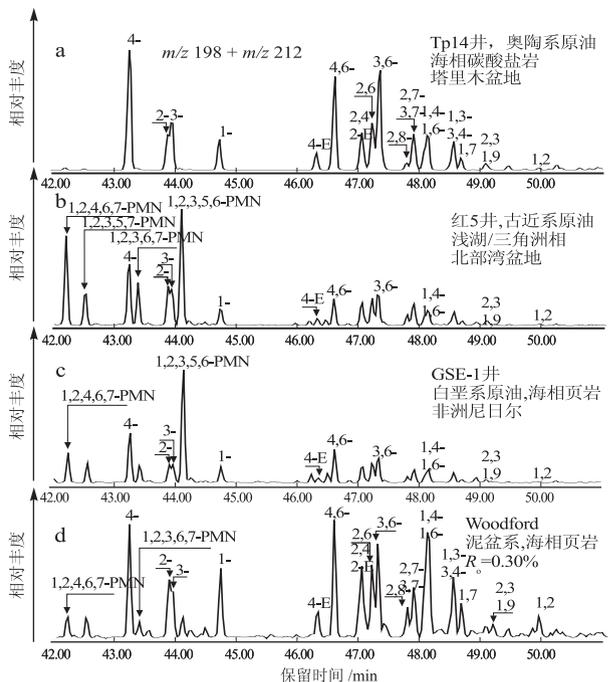


图2 不同沉积环境原油和有机质中甲基、二甲基、乙基二苯并噻吩的分布峰上的数值代表甲基取代位置;PMN表示五甲基萘

Fig.2 Distribution of methyl-, dimethyl- and ethyl-dibenzothiophenes in oils and sedimentary organic matters in various environments

在原油中,1-MDBT 含量明显低于4-MDBT,而在未成熟有机质(北美泥盆系 Woodford 页岩,镜质体反射率 $R_o = 0.30\%$)中,1-MDBT 具有相当的含量(图 2d)。

2.2 C₂-烷基取代二苯并噻吩的鉴定与分布特征

早期研究成果采用标样共注的方法对 3 个二甲基二苯并噻吩异构体,即 1,4-DMDBT,2,4-DMDBT 和 4,6-DMDBT 进行了准确鉴定^[7]。后来的研究者也陆续对部分其他异构体进行了鉴定^[15-17]。

本次研究根据 14 个标样共注实验、已发表的保留指数和化合物分布型式、甲基取代基位置和化学性质的关系,系统准确地对 C₂-烷基取代二苯并噻吩系列进行了鉴定,并纠正了前人多个鉴定有误的化合物。

理论上,共有 4 个乙基二苯并噻吩(EDBT)异构体,即 4-,3-,2-,1-乙基二苯并噻吩。本次研究对 4-乙基二苯并噻吩和 2-乙基二苯并噻吩进行了共注实验,其中 4-乙基二苯并噻吩能准确地鉴定,虽然相对丰度不高,但在各种沉积环境的有机质和相关的石油中都能检测到(图 2)。2-乙基二苯并噻吩的保留时间和 2,4-DMDBT 的保留时间一致,很难分开和准确鉴定。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 位。因而在 4 个乙基二苯并噻吩异构体中,4-乙基二苯并噻吩最稳定,所以推测原油和烃源岩抽提物中其他几个异构体的含量应该很低或者低于检测限,在鉴定为 2,4-DMDBT 和 2-EDBT 的共流出的化合物峰中,主要为 2,4-二甲基二苯并噻吩的贡献。

据热力学计算结果,4,6-,2,4-,2,6-和 3,6-DMDBT 的稳定性较高,在本次分析的原油和成熟烃源岩中,丰度也最高,也最容易准确鉴定。根据 4 个标样的共注实验结果,在质量色谱图上准确鉴定了这 4 个异构体化合物的出峰位置和保留指数,并与发表的成果相一致^[15-17]。

一些成果认为 1,4-,1,6-和 1,8-DMDBT 异构体在色谱上共流出(图 3)^[15,17],因而将 3 个化合物鉴定为一个峰。本次研究只获得 1,4-二甲基二苯并噻吩标样,因而无法用标样共注的方法准确确定 1,6-和 1,8-二甲基二苯并噻吩的出峰顺序和保留指数。根据化学结构和性质计算得到的保留指数^[16],1,4-和 1,6-二甲基二苯并噻吩保留指数相差 1.04(I_s)和 0.85(I_c),1,6-二甲基二苯并噻吩不太可能与 1,4-二甲基二苯并噻吩共流出,1,4-与 1,8-二甲基二苯并噻吩保留指数相差更大(I_s 和 I_c 分别相差 1.84 和 1.81)。但从前人的标样共注实验结果^[15]看,1,4-、1,6-和 1,8-二甲基二苯

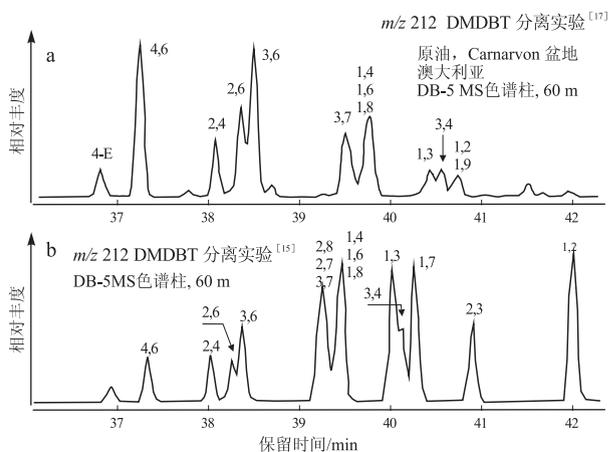


图3 前人对 C_2 -烷基取代二苯并噻吩鉴定结果对比^[15,17]

Fig.3 Identification of C_2 -alkylated dibenzothiophenes in previous publications

并噻吩共流出。根据化学结构,二苯并噻吩具有对称性结构,C-4与C-6位相对称,1,4-和1,6-二甲基二苯并噻吩结构相似,一个甲基位于C-1位,另一个甲基位于C-4或者C-6位,C-4和C-6位甲基位置相似,都紧邻S原子。模拟实验结果也表明,甲基紧邻S原子的异构体更稳定^[17],分子计算结果也表明,这2个异构体具有相同的生成焓^[22],因而1,4-和1,6-二甲基二苯并噻吩的热稳定性相同。考虑到1,8-二甲基二苯并噻吩的保留指数相差较大,本次研究鉴定1,4-和1,6-二甲基二苯并噻吩2个异构体共流出。而像1,8-、1,9-和1,7-位置取代的二甲基二苯并噻吩异构体,热稳定程度较低,在石油和烃源岩有机质中的含量较低,在色谱图上对化合物峰的贡献也不大,可忽略不计。比如1,7-二甲基二苯并噻吩,本文采用标样共注的方法进行了准确鉴定,在所有分析的样品中,该化合物的丰度就非常低(图2)。

4,6-/1,4-二甲基二苯并噻吩(4,6-/1,4-DMBT)和2,4-/1,4-二甲基二苯并噻吩(2,4-/1,4-DMBT)是广泛采用的二甲基二苯并噻吩化合物相关的成熟度参数,其机理就是根据不同二甲基二苯并噻吩异构体热稳定性的差异。在早期定义该参数时,只是根据共注实验确定了1,4-二甲基二苯并噻吩^[7],从后来的成果和本文研究结果看,1,4-二甲基二苯并噻吩峰,实际可能为1,4-和1,6-二甲基二苯并噻吩混合物峰,但因为这2个异构体具有相似的热力学性质,故对该参数的实际应用没有多大的影响。

前人^[15]报道的2,8-与2,7-和3,7-二甲基二苯并噻吩共流出(图3),本文对2,7-和2,8-二甲

基二苯并噻吩2个异构体进行了标样共注实验,但从结果看,在本实验室条件下,这2个异构体能被分开(图1,2),其保留指数相差0.53(I_S)和0.48(I_C)。因而将这3个化合物共流出的峰,鉴定为2个化合物峰,其一为2,8-二甲基二苯并噻吩,另一个峰为2,7-和3,7-二甲基二苯并噻吩共流出。

关于1,9-、1,2-和2,3-二甲基二苯并噻吩的鉴定,在一些成果中,曾确定1,2-和1,9-二甲基二苯并噻吩共流出^[17]。从分子结构看,1,2-二甲基二苯并噻吩,由于1个甲基位于最不稳定的C-1位置,而另一个甲基位于紧邻C-1位的邻位(图1a);从化学结构分析,在所有的二甲基二苯并噻吩异构体中,热稳定性最低^[22];从 m/z 212质谱色谱图(图1b,c)看,该化合物相对丰度也最低。计算得到的保留指数、共注实验以及本文的研究结果都表明,该化合物峰在所有二甲基二苯并噻吩异构体中具有最大的保留指数,因而1,2-和1,9-二甲基二苯并噻吩不可能共流出,二者的保留指数也相差2.0以上(表1)。而2,3-和1,9-二甲基二苯并噻吩具有非常相近的保留指数,所以将标样共注鉴定的2,3-二甲基二苯并噻吩峰鉴定为2,3-和1,9-二甲基二苯并噻吩2个化合物。

来源于不同沉积环境的原油和沉积有机质, C_2 -烷基取代二苯并噻吩的分布型式存在着差别。图2a为塔里木盆奥陶系碳酸盐岩成因的原油样品,可以看出 C_2 -烷基取代二苯并噻吩含量相对较高;海相页岩成因的原油和有机质(图2c,d)也同样具有较高的 C_2 -烷基取代二苯并噻吩,但略低于海相碳酸盐岩。浅湖或三角洲相成因原油中 C_2 -烷基取代二苯并噻吩相对较低(图2b)。在原油样品中,4,6-二甲基二苯并噻吩丰度最高,其次是2,6-和3,6-二甲基二苯并噻吩,热稳定性较低的2,3-、1,9-和1,2-二甲基二苯并噻吩等异构体丰度最低。而在未成熟有机质(Woodford页岩,镜质体反射率 $R_o=0.30\%$)中,能检测到一定浓度的1,2-二甲基二苯并噻吩异构体(图2d)。

3 结论

采用标样共注、保留指数对比并参考化学结构和性质,对石油和沉积有机质中的4个甲基取代和14个二甲基(乙基)取代的二苯并噻吩类化合物进行了鉴定,系统确定了这些异构体程序升温条件下,在HP-5MS色谱柱上的出峰顺序和保留指数,并纠正了前人鉴定有误的几个二甲基二苯并噻吩异构体,便于今后研究参考和对比。

参考文献:

- [1] Ho T Y, Rogers M A, Drushel H V, et al. Evolution of sulfur compounds in crude oils [J]. AAPG Bulletin, 1974, 58(11): 2338-2348.
- [2] Hughes W B. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliclastic sources [M] // Palacas J B, ed. Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks, AAPG studies in geology. Oklahoma: AAPG Press, 1984: 181-196.
- [3] Hughes W B, Holba A G, Dzou L I P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(17): 3581-3598.
- [4] 包建平, 王铁冠, 陈发景, 等. 烃源岩中烷基二苯并噻吩组成及其地球化学意义 [J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1996, 20(1): 19-23.
Bao Jianping, Wang Tieguan, Chen Fajing, et al. Relative abundance of alkyl dibenzothiophene in the source rocks and their geochemical significances [J]. Journal of the University of Petroleum China, 1996, 20(1): 19-23.
- [5] Shen Ping, Wang Wanchun, Zhang Xiaobao, et al. Differentiating depositional environments and maturity of crude oils using GC-AED benzothiophenic spectra [J]. Science in China: Series D: Earth Sciences, 1998, 41(4): 401-407.
- [6] Huang Haiping, Pearson M J. Source rock palaeoenvironments and controls on the distribution of dibenzothiophenes in lacustrine crude oils, Bohai Bay Basin, eastern China [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30(11): 1455-1470.
- [7] Chakhmakhchev A, Suzuki M, Takayama K, et al. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments [J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(7-8): 483-489.
- [8] 张敏, 张俊. 塔里木盆地原油噻吩类化合物的组成特征及地球化学意义 [J]. 沉积学报, 1999, 17(1): 121-126.
Zhang Min, Zhang Jun. Composition characteristics and geochemical significance of thiophene-type compounds for crude oils in Tarim Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(1): 121-126.
- [9] 李景贵. 海相碳酸盐岩二苯并噻吩类化合物成熟度参数研究进展与展望 [J]. 沉积学报, 2000, 18(3): 480-483.
Li Jinggui. Research development and prospect of maturity parameters of methylated dibenzothiophenes in marine carbonate rocks [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2000, 18(3): 480-483.
- [10] 魏志彬, 张大江, 张传禄, 等. 甲基二苯并噻吩分布指数 (MDBI) 作为烃源岩成熟度标尺的探讨 [J]. 地球化学, 2001, 30(3): 242-247.
Wei Zhibin, Zhang Dajiang, Zhang Chuanlu, et al. Methyl dibenzothiophenes distribution index as a tool for maturity assessments of source rocks [J]. Geochimica, 2001, 30(3): 242-247.
- [11] 罗建, 程克明, 付立新, 等. 烷基二苯并噻吩: 烃源岩热演化新指标 [J]. 石油学报, 2001, 22(3): 27-31.
Luo Jian, Cheng Keming, Fu Lixin, et al. Alkylated dibenzothiophene index: a new method to assess thermal maturity of source rocks [J]. Acta Petroli Sinica, 2001, 22(3): 27-31.
- [12] Wang Tieguan, He Faqi, Li Meijun, et al. Alkyl dibenzothiophenes: molecular tracers for filling pathway in oil reservoirs [J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(22): 2399-2404.
- [13] Li Meijun, Wang Tieguan, Liu Ju, et al. Total alkyl dibenzothiophenes content tracing the filling pathway of condensate reservoir in the Fushan depression, South China Sea [J]. Science in China: Series D: Earth Sciences, 2008, 51(S II): 138-145.
- [14] Connan J, Bouroulec J, Dessort D, et al. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a Sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach [J] // Organic Geochemistry, 1986, 10(1/3): 29-50.
- [15] Mössner S G, De Alda M J L, Sandera L C, et al. Gas chromatographic retention behavior of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds, (dibenzothiophene, naphtho [b] thiophenes, benzo [b] naphthothiophenes and alkyl-substituted derivatives) on stationary phases of different selectivity [J]. Journal of Chromatography A, 1999, 841(2): 207-228.
- [16] Schade T, Andersson J T. Speciation of alkylated dibenzothiophenes through correlation of structure and gas chromatographic retention indexes [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1117(2): 206-213.
- [17] Asif M, Alexander R, Fazeelat T, et al. Geosynthesis of dibenzothiophene and alkyl dibenzothiophenes in crude oils and sediments by carbon catalysis [J]. Organic Geochemistry, 2009, 40(8): 895-901.
- [18] Kováts E. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone [J]. Helvetica Chimica Acta, 1958, 41(7): 1915-1932.
- [19] Van Den Dool H, Dec Kratz P. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas: liquid partition chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1963, 11: 463-471.
- [20] Lee M L, Vassilaros D L, White C M, et al. Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(6): 768-773.
- [21] Andersson J T. Gas chromatographic retention indices for all C_1 - and C_2 -alkylated benzothiophenes and their dioxides on three different stationary phases [J]. Journal of Chromatography A, 1986, 354: 83-98.
- [22] Richard L. Calculation of the standard molal thermodynamic properties as a function of temperature and pressure of some geochemically important organic sulfur compounds [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(21): 3827-3877.
- [23] Radke M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils [J]. Marine and Petroleum Geology, 1988, 5(3): 224-236.
- [24] Radke M, Welte D H, Willsch H. Distribution of alkylated aromatic hydrocarbons and dibenzothiophenes in rocks of the Upper Rhine Graben [J]. Chemical Geology, 1991, 93(3/4): 325-341.
- [25] Radke M, Willsch H. Extractable alkyl dibenzothiophenes in Posidonia Shale (Toarcian) source rocks: Relationship of yields to petroleum formation and expulsion [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(23): 5223-5244.