

二甲基二苯并噻吩生成实验及地球化学意义

吴嘉^{1,2}, 齐雯^{3,4}, 罗情勇^{1,2}, 陈泉^{1,2}, 师生宝^{1,2}, 李美俊^{1,2}, 钟宁宁^{1,2}

(1. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国石油勘探开发研究院西北分院, 兰州 730020)

摘要:二苯并噻吩类化合物(DBTs)是当前油气地球化学研究中常用的一类分子标志化合物,但因其地质成因机理尚存争论,导致与之相关的地化参数大多源自经验,缺乏理论基础。在 10 MPa 和 200~500 °C 下,对 3,3'-二甲基联苯和单质硫混合物进行封闭体系热模拟实验。结果表明,在无催化条件下由联苯类化合物生成 DBTs 具有特定的空间选择性。在地质条件下该反应所需的温度可低于 200 °C,因为体系压力的增加可降低反应门限温度。与实际地质样品相似,随着温度的升高,产物中不同甲基取代位的 DBTs 相对含量会发生变化,进而导致热成熟度参数 MDR(4-/1-MDBT)先升高后降低。因此,MDR 作为成熟度参数时需要结合实际地质条件,在合适的成熟度范围内使用。

关键词:二苯并噻吩;生成机理;热模拟实验;成熟度

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Experiments on the generation of dimethyldibenzothiophene and its geochemical implications

WU Jia^{1,2}, QI Wen^{3,4}, LUO Qingyong^{1,2}, CHEN Quan^{1,2}, SHI Shengbao^{1,2}, LI Meijun^{1,2}, ZHONG Ningning^{1,2}

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

2. College of Geoscience, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

3. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China;

4. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development-Northwest, Lanzhou, Gansu 730020, China)

Abstract: Dibenzothiophene (DBT) and its homologues are important molecular markers in petroleum geochemistry. However, DBT-related geochemical indicators were derived mainly based on empirical observations due to insufficient understanding of the mechanisms through which these organosulfur compounds were generated in sedimentary environments. Thermal simulation experiments with 3,3'-dimethylbiphenyl and sulfur in closed gold tubes at 200–500 °C and 10 MPa afforded three main dimethyldibenzothiophene isomers (DMDBTs). Importantly, DBTs could be generated at a temperature as moderate as 200 °C under geological conditions, because the temperature threshold of the reaction could be reduced by increasing the system pressure. Further investigations revealed that the regioselectivity of the thiophene formation reaction was strongly influenced by temperature. This is similar to the process that occurs in natural geological systems. It should also be noted that the maturity index 4-/1-MDBT (MDR) reaches a maximum around 1.5% (Easy% R_0). It indicates that MDR index should be used in a suitable maturity regions combined with the given geological setting.

Key words: dibenzothiophene; generation mechanism; thermal simulation; maturity

二苯并噻吩类化合物(dibenzothiophene, DBTs)是原油和沉积有机质中一类重要的含硫杂环芳烃化合物,具有良好的热稳定性^[1]。自 20 世纪 80 年代中期以来,地球化学家陆续检测和鉴定了原油芳烃族组分中的 DBT 及其 C₁~C₃-取代物^[2-4],与之相关的地球化学参数已被广泛用于指

示烃源岩的沉积环境^[2,5-7]、原油的成熟度判识^[8-12]、油气运移方向示踪和油源对比等方面^[13-16]。然而,DBTs 系列参数在实际应用中也有一定的局限性。比如,使用“三芴”指标判断烃源岩或原油形成的沉积环境时,如果将“三芴”系列甲基取代同系物纳入统计,则二苯并噻吩(DBF)与

收稿日期:2018-08-17;修订日期:2019-01-25。

作者简介:吴嘉(1984—),男,博士,副教授,从事油气地球化学和实验地球化学研究。E-mail:jia.wu@cup.edu.cn。

基金项目:国家重点研发计划“超深层环境油气生成与烃源灶有效性评价”(2017YFC0603102)、国家自然科学基金青年项目“含水体系中二苯并噻吩热稳定性的实验研究”(41403049)和油气资源与探测国家重点实验室自主课题“沥青质次级结构与中小分子的相互作用”(PRP/indep-3-1715)联合资助。

DBT 的比值会增高,从而影响该指标的判断结果^[17]。对于过渡沉积环境而言,“三芴”化合物在图版中的分布过于分散,无法准确判断其沉积环境^[18]。因此,厘清 DBTs 的地球化学成因对理解该指标的适用性和局限性甚为关键。

近年来,DBTs 的地球化学形成机制仍存在诸多争议。由于石油中的硫含量要远高于生物有机体本身的含硫量,而且硫元素在二者中的赋存状态有显著差异,因此在未熟和低熟阶段,脂类化合物可与还原态硫(S 或 H₂S)相结合,形成复杂多样的噻吩类化合物^[19-20]。WHITE 等^[21]在研究煤中的芳烃化合物时提出噻吩类有机硫化物可以由芳烃与单质硫反应所生成。夏燕青等^[22]与 ASIF 等^[23]通过热模拟实验发现联苯类化合物(BPs)是一种潜在的 DBTs 前身物。辽河盆地烃源岩抽提物里 3,3'-二甲基联苯(3,3'-DMBP)丰度与 3 种对应的二甲基二苯并噻吩(4,6-、2,6-和 2,8-DMDBT)的丰度总和之间具有良好的正相关性,表明 DMBPs 可能是某些 DMDBTs 的前身物^[24]。但上述认识主要基于化学反应原理的推测和地质样品的对比,还缺乏实验室模拟结果的直接证据。为了验证烷基联苯和烷基二苯并噻吩之间的关系,并更好地理解 DBTs 的形成机制等地球化学行为,本文以 3,3'-DMBP 和单质硫为研究对象,运用封闭体系热模拟实验,研究沉积盆地条件下 DBTs 形成过程中的地球化学特征,如 DBTs 生成所需的门限温度、形成机理以及热演化行为等,研究结果能够更好地理解和应用与 DBTs 相关的地球化学参数。

1 实验

1.1 实验样品和试剂

实验样品包括 3,3'-DMBP (C₁₄H₁₄, 分子量 182, 纯度大于 98%, 日本东京化成工业株式会社(Tokyo Chemical Industry)), 硫粉(纯度 99.5%, 325 目, 阿法埃莎公司(Alfa Aesar)), 4-甲基联苯(4-MBP, C₁₃H₁₂, 分子量 168, 纯度 98%, 阿法埃莎公司), 联苯(BP, C₁₂H₁₀, 分子量 154, 纯度 99%, Acros Organics)。溶解所用的溶剂为重蒸二氯甲烷(CH₂Cl₂, 纯度高于 99%)。分别称取 0.608 g 硫粉和 0.616 g 3,3'-DMBP 于 5 mL 烧杯中,用玻璃棒搅拌 15 min,使之充分混合,密封保存作为热模拟实验反应物。

1.2 热模拟实验

封闭体系黄金管热模拟实验在油气资源与探测国家重点实验室的生烃动力学实验室完成。设

备型号为黄金管热模拟实验装置 ST-120-II 型。将黄金管(长约 30 mm, 内径 5.5 mm, 管壁厚度 0.25 mm)用大约 800 °C 的丁烷-空气焰灼烧 3 min。冷却后,用显微氩弧焊机(PUKU4, 兰珀特威克技术有限公司(Lampert Werktechnik GmbH))焊封一端。称取样品约 50 mg, 装入金管底部。密封前,向管内连续吹扫氩气 3~5 min, 后将金管开口端夹扁闭合,用氩弧焊机密封,称取焊封后的总质量。每个温度点设置 2 个平行样。将密封好的金管放入对应的釜中,用 10 min 由室温升至 125 °C, 保持 5 min 后,以 10 °C/min 升至目标温度,恒温 24 h, 停止加热,自然冷却至室温。实验压力 10 MPa, 实验温度分别为 200, 300, 400, 500 °C。实验结束后,取出金管称重,对比实验前后金管总质量,判断其密封性(表 1)。

1.3 实验产物后处理

热模拟实验结束后,需要对封闭体系中的产物进行分离回收。后处理实验在油气资源与探测国家重点实验室的沥青化学实验室完成。具体步骤如下:

(1)用二氯甲烷清洁金管表面,并待其完全挥发;

(2)将金管置于封闭管路中,抽真空至内压 5 kPa;

(3)扎破金管,释放管内气体,等待半分钟使管路内部的气体扩散均匀,用注射器从中抽取一部分气体样品;

(4)用润湿的醋酸铅试纸检测气体产物中是否含有 H₂S;

(5)从管路中取出金管,将其剪开并使内表面彻底暴露,再将金管放入洁净的玻璃瓶中,并用二氯甲烷溶剂将其整体浸没,超声震荡 15 min,使

表 1 实验样品质量和金管反应前后的总质量

Table 1 Quantities of samples and total masses of gold tubes before and after annealing

样品编号	样品质量/g	焊封后总质量/g	实验后总质量/g
200'-1	0.028(3,3'-DMBP)+0.026(S)	2.976	2.974
200'-2	0.042(3,3'-DMBP)+0.043(S)	2.721	2.725
200-1	0.051	3.000	2.999
200-2	0.053	2.914	2.914
300-1	0.051	3.034	3.035
300-2	0.050	3.136	3.136
400-1	0.053	2.885	2.885
400-2	0.048	2.728	2.729
500-1	0.052	3.192	3.193
500-2	0.051	3.023	3.031

金管中的残留有机物充分溶解;

(6) 往玻璃瓶中加入洁净的铜片 3~5 片, 静置 24 h, 用以除去残留的单质硫;

(7) 将玻璃瓶中所有物质进行过滤、洗脱, 收集全部滤液于样品瓶中, 密封保存, 用于色谱—质谱分析。

1.4 液态产物定性分析

实验产物的化学组成定性分析在油气资源与探测国家重点实验室的生物标志物实验室完成。测试仪器为 Agilent 6890 GC-5975i MS 气质联用仪, 配置的 HP-5MS (5% 的苯基甲基聚硅氧烷) 弹性石英毛细柱 (60 m×250 μm×0.25 μm)。色谱分析采用程序升温, 初始温度为 80 °C, 恒温 1 min, 以 3 °C/min 升温至 260 °C; 载气为氦气, 流量为 1 mL/min, 平均柱流速为 26 cm/s; 采用不分流进样方式进样, 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, 电力电压 70 eV, 质谱扫描范围 $m/z=50\sim 450$, 数据采集方式为全扫描 (SCAN)+选择离子 (SIM) 同时采集。

本研究通过标样共注和保留时间指数对产物中的主要化学成分进行定性鉴定^[25-26]。师生宝等曾针对石油和沉积有机质中 C_1 -和 C_2 -DBT 进行

研究^[27]。GC-MS 测试中选择的离子碎片质荷比为 m/z 154 (BP), m/z 168 (甲基联苯 (MBPs)), m/z 182 (DMBPs), m/z 184 (DBT), m/z 198 (甲基二苯并噻吩 (MDBTs)), 和 m/z 212 (DMDBTs)。

2 结果与讨论

2.1 实验产物定性鉴定

气体产物为具有臭鸡蛋味的刺激性气味, 会使润湿的醋酸铅试纸由白逐渐变黑, 表明产物中含有 H_2S 。反应体系可溶有机质的主要产物通过 GC-MS 均能鉴定 (图 1)。由于后处理期间所用稀释倍数各不相同, 图谱中的峰面积不能用于各产物绝对浓度的横向比较。DBTs (DBT, 4-MDBT, 3-/2-MDBT, 1-MDBT, 4,6-DMDBT, 2,6-DMDBT, 2,8-DMDBT 等) 的鉴定是以萘和菲的保留时间为参照, 与文献值对照它们的保留指数而确定^[27]。BP 系列化合物则是通过标准化合物做外标进行识别。

根据反应物和产物的差异, 可以判断出新生成的主要产物 (BP、3-MBP、DBT、MDBTs 和 DMDBTs) (图 1)。其中, 3,3'-DMBP 在所有图谱中的谱峰非常明显 (保留时间 RT 34~35 min)。反应物 3,3'-DMBP 的 TIC 图中, 还有 3-MBP、4-MBP (RT 30~

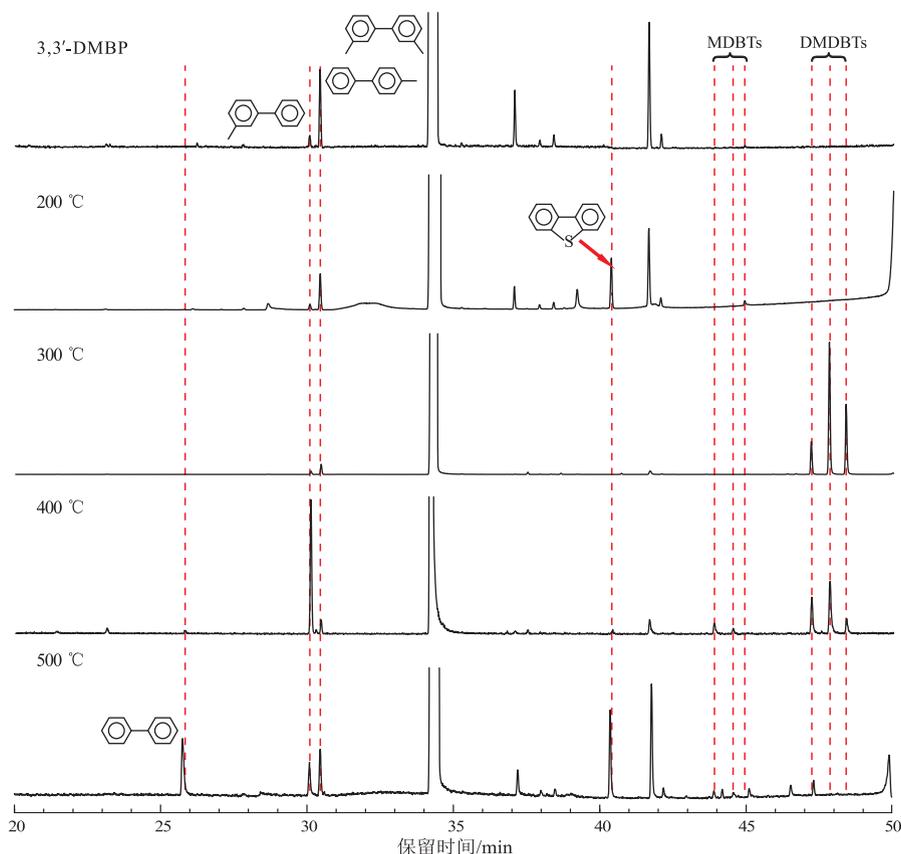


图 1 反应物 3,3'-DMBP 和 200~500 °C 下主要实验产物的 GC-MS 总离子流

Fig.1 Total ions chromatograms of the reactant 3,3'-DMBP and the main experiment products at 200-500 °C

31 min) 以及 5 个无法确定的杂质峰 (RT 37 ~ 42 min)。BP、DBT、MDBTs 和 DMBTs 在反应物中未检出。实验产物中, MDBTs 和 DMBTs 均有检出, 但是在 200 °C 和 500 °C 的实验中, 浓度较低。DBT 的峰面积与 MDBTs 的特征相反, 在 200 °C 和 500 °C 的实验中较 MDBTs 更为突出, 而在 300 °C 和 400 °C 实验中信号微弱。3-MBP 和 4-MBP 在产物中一直存在, 但是相对浓度有变化, 在一定程度上可以反映出 3, 3'-DMBP 的脱甲基反应。500 °C 下, BP 的大量出现, 则表示在高温下 MBPs 和 DMBPs 发生了强烈的脱甲基作用。

2.2 DBT 及其同系物的形成温度

夏燕青等^[22]与 ASIF 等^[23]曾分别研究过 BP 和 MBPs 与硫反应生成 DBT 和 MDBTs 的过程。研究发现 3, 3'-DMBP 和单质硫可以反应并生成 DBT、MDBTs 和 DMBTs (图 1), 表明该反应在 200 °C、10 MPa 下是热力学可行的。值得注意的是, ASIF 等^[23]在 200 °C 无催化剂的实验产物中未检出 DBT (MDBTs), 但在活性炭或亚烟煤作催化剂的对比实验产物中, 检测到了 DBT (MDBTs)。然而, 本研究在无催化剂、200 °C 的实验中即有明显的 DBTs 生成。这种差异很可能是由于压力不同所致。其机理可从 2 个方面解释: (1) 更高的压力 (10 MPa) 会促进化合反应的发生, 所以高压会降低 BPs 与硫之间化合反应所需的活化能; (2) BPs 和硫都是易挥发的物质, 在高温下能以气态形式充满反应容器。高压会增加气态反应物的逸度, 加快反应速率, 其效果比用活性炭增加反应物的接触面积而达到的催化作用更显著。

在普通地质条件下, 10 MPa 对应的静水深度约为 1 000 m, 说明 DMBPs 和硫生成 DBTs 的反应可在较浅的地层发生。RADKE 等^[28]发现未熟的岩心样品中 ($R_o = 0.44\% \sim 0.48\%$) DBTs 的丰度非常低 (10~15 $\mu\text{g/g}$)。在进入“生油窗”之后, 它们的含量迅速增加, Kimmeridge 泥岩的 R_o 从 0.45% 增加到 0.65%, 相应地 DBT 的含量从 2.1 $\mu\text{g/g}$ 增加到 43.0 $\mu\text{g/g}$ 。SCHOU 等^[29]和 LI 等^[30]的研究也报道了相似的情况。尽管上述研究表明 DBTs 的大量生成是在有机质进入“生油窗”之后, 但不能忽略有机质在未熟时就已生成 DBTs。研究中 200 °C 实验对应的等效镜质体反射率 (Easy% R_o) 为 0.30%^[31]。在如此低成熟度的实验产物中检测到了 DBTs (图 1, 2), 说明本实验结果与地质观察的一致性。考虑到地层中各种常见矿物和有机聚合体会对于烃类反应产生催化作用^[32-36], 因此, 由

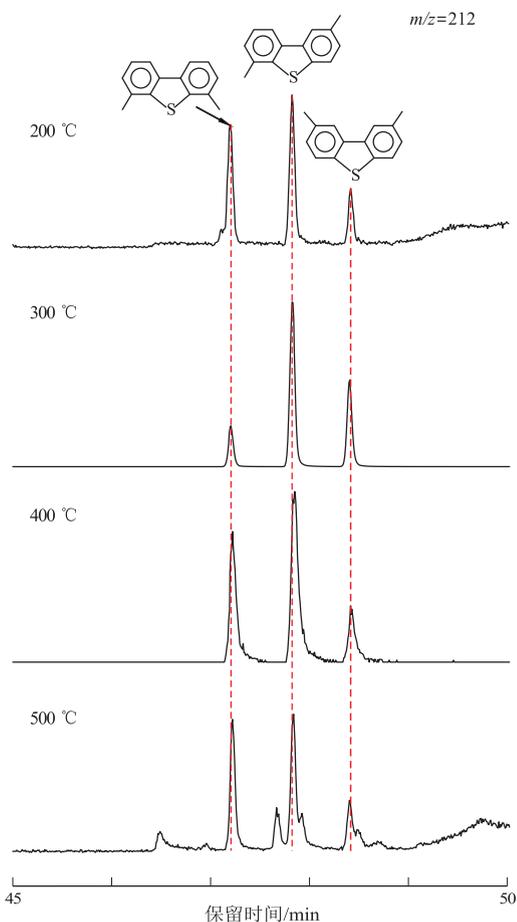
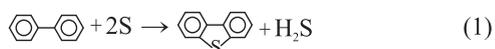


图2 实验产物中 DMBTs 的 m/z 212 质量色谱图
Fig.2 Mass chromatograms of DMBTs in experiment products (m/z 212)

BPs 与硫反应生成 DBTs 的反应温度门槛应该低于 200 °C。

2.3 DBT 及其同系物的潜在形成机理

BPs 与 S 生成 DBTs 的过程, 是化合反应过程。以 BP 为例, 其基本反应式如下:



从质量平衡角度看, 一个硫原子与 BP 上相邻 2 个相邻苯环形成新的噻吩环, 被取代下的 H 原子可与其他硫原子结合, 形成 H_2S 。在反应过程中, 化合反应必然经历 S 原子进攻 BP 分子 2 号碳的过程, 形成 2 个 C-S 键后组成噻吩环。成环后, 由于其刚性结构, 将失去构象异构的可能。因此, 若 3 号碳上有取代基的 BP, 在反应产物中将出现至少 2 种同分异构体; 若 2 号碳上有取代基, 则会因为空间位阻的原因限制生成产物的种类。

本研究在 200~400 °C 下的实验产物中均检测出仅有的 3 种 DMBTs (4, 6-、2, 6-和 2, 8-DMBT), 并且 2, 6-DMBT 的相对含量始终最高 (图 2)。

3,3'-DMBP分子有 2 种稳定的构象异构体(图 3, A 和 B)。3,3'-DMBP 构象 B 的空间位阻较构象 A 的小,前者的热稳定性和存在比例较高,硫原子有更大的几率进攻到构象 B 的立体异构体,因此对应产物 2,6-DMDBT 的相对含量也最高。另外 2 个产物中,4,6-DMDBT 的 2 个分子内氢键使得其热力学稳定性优于 2,8-DMDBT,所以当体系内由热力学因素主导的情况下,4,6-DMDBT 的含量较 2,8-DMDBT 的高。然而,形成 2,8-DMDBT 的路径中,S 进攻 3,3'-DMBP 的空间位阻远远小于形成 4,6-DMDBT 的路径(图 3)。在适当区间内,温度升高会造成 2,8-DMDBT 的生成速率高于 4,6-DMDBT,所以动力学主导的反应过程导致了 300 °C 时两者面积比反转。而当温度继续升高的时候,DBT 的峰面积逐渐变得明显,表明 DMDBTs 的分解速率升高,DMDBTs 生成又回到热力学因素主导。

实验中 3 种 DMDBTs 的分布形式与地质样品中的不尽相同,但变化趋势符合基本热力学规律。本研究中,200 °C 和 300 °C 实验对应的 Easy% R_0 分别为 0.30% 和 0.64%。两者对应的实验产物中,相对丰度最高的都是 2,6-DMDBT,200 °C 的 4,6-/2,8-DMDBT 比值高于 1,而 300 °C 的低于 1(图 2)。LI 等^[30]研究辽河盆地地质样品时,发现从未熟阶段到成熟阶段($R_0 = 0.32\% \sim 0.73\%$),丰度最高的是 4,6-DMDBT,且在 4,6-、2,6-和 2,8-DMDBT 中的相对含量持续递增。考虑到 2,8-DMDBT 的热稳定性是三者中最弱的,其相对含量较低且随成熟度

的增加而减少。因此,本研究中 4,6-/2,8-DMDBT 比值随着成熟度的增加而变高的现象与实际地质观察是吻合的^[24]。

值得注意的是,这 3 种 DMDBTs 同分异构体在实际地质条件下的分布主要受热力学控制。而本研究中,300 °C 实验产物分布之所以突出了动力学控制因素,可能是反应物纯度高的缘故。在实际地层中,这些分子标志物的浓度都比较低,相关反应速率受到浓度限制,反应速率非常低,所以产物分布更多的受制于热力学影响。另外,实际地层中 DMDBTs 的同分异构体不限于以上 3 种。其他同分异构体与 4,6-DMDBT 之间的相互关系并不明了,加上地层中的无机矿物或沉积有机质的催化或者分子间相互作用,都可能影响反应物的构象分布和产物 DMDBTs 分布状态。

除反应物 3,3'-DMBP 外,产物中均未检测到其他 DMBP 的同分异构体。在反应物和产物的构型都被限定的前提下,可以确认 3,3'-DMBP 和 4,6-、2,6-、2,8-DMDBT 之间反应物与产物的对应关系。该结果符合 ASIF 等^[23]的观点,也证实了 LI 等人早期研究辽河盆地沉积有机质中 DMDBTs 和 DMDBTs 时提出的前体与产物关系的假设(图 3)^[24]。值得注意的是,在 500 °C 的产物 TIC 中出现了 3 个额外的小峰,对应 DMBP 附近却没有新的峰信号。这 3 个峰很大程度上是由 3 种已有的 DMDBTs 通过甲基迁移而产生的同分异构体,意味着甲基迁移反应所需的活化能太高,可能在特定的地质条件下才会发生。

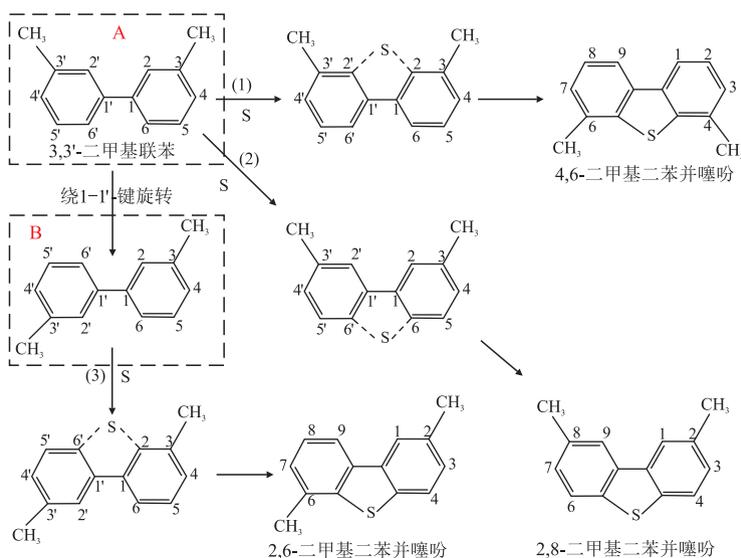


图 3 3,3'-DMBP 形成 4,6-、2,8-和 2,6-DMDBT 的可能反应路径^[24]

虚框中 A 和 B 代表 3,3'-DMBP 的 2 种立体构象。

Fig.3 Reaction pathway of 4,6-, 2,8- and 2,6-DMDBT generated from 3,3'-DMBP

2.4 温度对热成熟度参数 MDR 的影响

不同温度下, MDBT 的同分异构体比例明显不同(图4)。200~300 °C, 1-MDBT 的丰度明显高于其他异构体。400 °C 时, 4-MDBT 的相对丰度居首。500 °C 时, 几种 MDBTs 的丰度虽然有区别, 但比低温时的差异要弱很多。由于初始反应物中仅有痕量的 MBPs, 因此本研究中的 MDBTs 应该是在热模拟实验过程中通过脱甲基作用形成的。同时, 当温度低于 300 °C 时, 温度升高对 4-/1-MDBT (MDR) 的影响微弱, 仅从 0.01 增至 0.04。从 300 至 400 °C, MDR 快速增加至 9.4, 而在 400 °C 之后, MDR 的变化趋势发生了反转, 500 °C 时降至 1.07 (图5)。

由于 4-MDBT 具有分子内氢键, 其热稳定性比 1-MDBT 高, 随着热演化程度增加, 4-MDBT 的相对含量逐步增加, 所以 MDR 是随着成熟度的增加而单调递增的^[3, 37]。RADKE 对不同地区不同层系岩石样品(下白垩统 Wealden、Posidonia、Kimmeridge 页岩, 白垩统页岩里阿斯统 α 和 δ 组和道格统的 β 和 γ 组) 分析时发现, 当平均镜质组反射率 R_m 为 0.4%~1.2% 时, MDR 和 R_m 之间具有很好的正相关性(相关系数达到 0.84)^[38]。然而, 本研究中, MDR 在 400 °C 左右 (Easy% R_o = 1.49%, 成熟

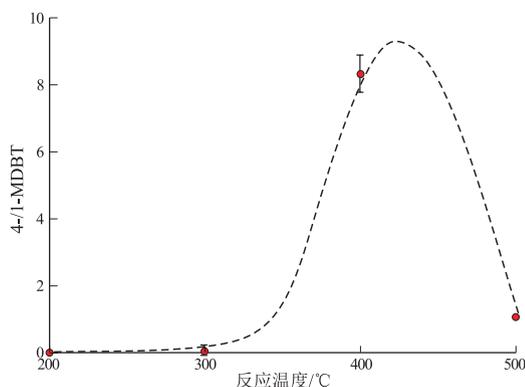


图5 热成熟度参数 MDR(4-/1-MDBT) 与温度关系

Fig.5 Relationship between MDR (4-/1-MDBT) and temperature

阶段) 出现一个极值, 而后发生反转。DBT 与非都是三环芳香烃物质, 它们应该有相似的热力学行为。成熟度参数甲基菲指数具有相同的阶段性反转现象, 因此 MDR 的这种地球化学行为是容易理解的。

诸多地质实例曾报道过这一现象。包建平^[5]在研究下扬子盆地黄桥地区探井剖面时发现 MDR 的极大值出现在埋深 1 950 m (R_o = 1.2%)。RADKE^[39]在研究 Ruhr coal 盆地的岩心样品时, 发现 MDR 的极大值时, R_o 为 1.58%。虽然 MDR 的变化趋势被人所认识, 但其使用存在很大的局限性。SCHOU 等^[29]发现 MDR 的单调递增区间是从未熟 (T_{max} = 420 °C) 到“生油窗” (T_{max} = 446 °C)。LI 等^[40]报道了 MDR 随成熟度单调递增的 R_o 范围是 0.7%~1.35%。该范围与本研究中的 300~400 °C 温度区间 (Easy% R_o = 0.73%~1.49%) 相符。低于 300 °C 或者高于 400 °C, MDR 的变化趋势陡变。由于 MDR 参数容易沉积环境、岩性和有机质类型的影响, 所以目前并没有基于 MDR 的普适性成熟度经验公式。因此, 在运用 MDR 判别高过成熟的原油或沉积有机质的成熟度时需留意其适用范围。

3 结论

(1) 在沉积有机质热演化过程中, 3,3'-DMBP 和单质硫能够相互作用, 生成 DBT 及其同系物。升高压力可降低反应门槛温度, 在地质条件下该反应所需温度有可能低于 200 °C。

(2) 实验中, 生成物 4,6-DMDBT, 2,6-DMDBT 和 2,8-DMDBT 是根据空间构型对应产生的。地质条件下, 上述 3 种 DMDBTs 的浓度分布是受热力学主导的, 而本实验的结果明显反映出动力学因素的影响, 很大程度上是因为反应物的浓度太高而导

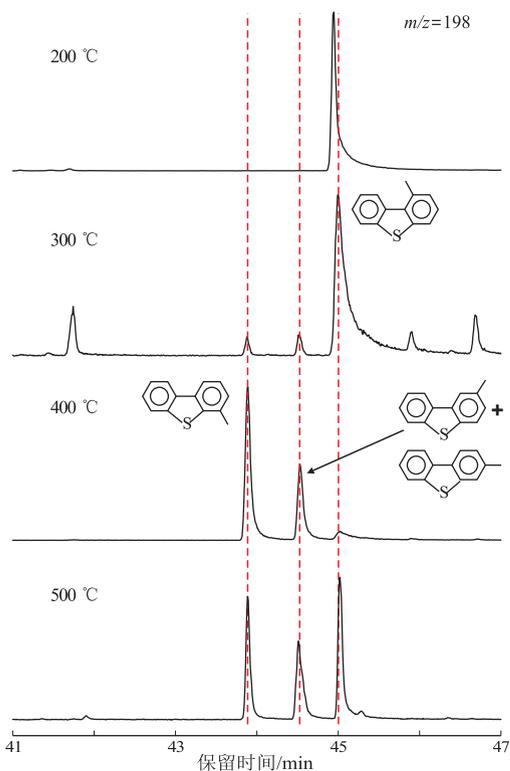


图4 实验产物中 MDBTs 的 m/z 198 质量色谱图

Fig.4 Mass chromatograms of DMBTs in experiment products (m/z 198)

致该反应表观化学行为的变化。

(3) 热模拟实验中产物受动力学因素影响比例增大, 虽然与地质条件的区别造成了上述 3 种 DMBTs 的分布上的差异, 但仍然验证了之前提出的反应生成路径。

致谢: 本文得到了高硕在实验上的技术支持, 金霄对图形编辑上的帮助, 本刊编辑和匿名审稿人的建设性意见, 特致谢忱!

参考文献:

- [1] CHAKHMAKHCHEV A, SUZUKI M, TAKAYAMA K. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(7/8): 483-489.
- [2] 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.
- [3] CONNAN J, BOUROLLEC J, DESSERT 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.
- [4] LI Meijun, WANG T G, SIMONEIT B R T, et al. Qualitative and quantitative analysis of dibenzothiophene, its methylated homologues, and benzonaphthothiophenes in crude oils, coal, and sediment extracts [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1233: 126-136.
- [5] 包建平, 王铁冠, 陈发景. 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. 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.
- [6] HUGHES W B. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources [M]//PALACAS J G. *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. Tulsa, Oklahoma: AAPG, 1984: 181-196.
- [7] 林红梅. 渤海湾盆地车镇凹陷下古生界烃源岩生物标志物特征[J]. *石油实验地质*, 2017, 39(2): 230-237.
LIN Hongmei. Biomarker characteristics of Lower Paleozoic source rocks in Chezhen Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2017, 39(2): 230-237.
- [8] 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.
- [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] 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[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 Petrolei Sinica*, 2001, 22(3): 27-31.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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 [J]. *科学通报*, 2005, 50(2): 176-182.
WANG Tiegung, HE Faqi, LI Meijun, et al. Methyl-dibenzothiophenes: molecular markers for tracing the pathway of hydrocarbon migration [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(2): 176-182.
- [14] 刘永立, 罗明霞, 夏永涛, 等. 塔河油田塔深 3 井区奥陶系深层油气成藏的地球化学证据 [J]. *石油实验地质*, 2017, 39(3): 377-382.
LIU Yongli, LUO Mingxia, XIA Yongtao, et al. Geochemical evidence for hydrocarbon accumulation in deep Ordovician in TS3 well block, Tahe oil field [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2017, 39(3): 377-382.
- [15] 葛海霞, 张枝焕, 闵伟. 渤海湾盆地青东凹陷古近系原油地球化学特征及油源分析 [J]. *石油实验地质*, 2017, 39(3): 383-389.
GE Haixia, ZHANG Zhilian, MIN Wei. Geochemical characteristics and oil-source correlation of Paleogene oils in Qingdong Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2017, 39(3): 383-389.
- [16] 李宁, 覃军, 江瀚, 等. 西湖凹陷 T 气田油气分布特征与主控因素 [J]. *断块油气田*, 2017, 24(3): 329-332.
LI Ning, QIN Jun, JIANG Han, et al. Hydrocarbon distribution features and its main controlling factors of T gas field, Xihu Sag, East China Sea Shelf Basin [J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2017, 24(3): 329-332.
- [17] 李美俊, 师生宝, 王铁冠, 等. 应用石油中“三芴”系列判识沉积环境的几个问题 [J]. *地球科学前沿*, 2013, 3: 22-28.
LI Meijun, SHI Shengbao, WANG Tiegung, et al. Several problems on the use of relative abundances of fluorenes, dibenzofurans and dibenzothiophenes in the study of depositional environment [J]. *Advances in Geosciences*, 2013, 3: 22-28.
- [18] 李水福, 何生. 原油芳烃中三芴系列化合物的环境指示作用 [J]. *地球化学*, 2008, 37(1): 45-50.

- LI Shuifu, HE Sheng. Geochemical characteristics of dibenzothiophene, dibenzofuran and fluorene and their homologues and their environmental indication[J]. *Geochimica*, 2008, 37(1): 45-50.
- [19] SINNINGHE DAMSTE J S, DE LEEUW J W. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere; state of the art and future research[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4/6): 1077-1101.
- [20] 盛国英, 傅家谟, BRASSELL S C, 等. 膏盐盆地高硫原油中的长链烷基噻吩类化合物[J]. *地球化学*, 1986(2): 138-146. SHENG Guoying, FU Jiamo, BRASSELL S C, et al. Long chain alkyl-thiophenoid compounds found in sulphur-high crude oil from a hypersaline basin[J]. *Geochimica*, 1986(2): 138-146.
- [21] WHITE C M, LEE M L. Identification and geochemical significance of some aromatic components of coal[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(11): 1825-1832.
- [22] 夏燕青, 王春江, 孟仟祥, 等. 硫蒞和氧蒞成因模拟[J]. *科学通报*, 1998, 43(15): 1661-1663. XIA Yanqing, WANG Chunjiang, MENG Qianxiang, et al. Generation simulation of dibenzothiophene and dibenzofuran [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(15): 1661-1663.
- [23] 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.
- [24] LI Meijun, SIMONEIT B R T, ZHONG Ningning, et al. The distribution and origin of dimethyldibenzothiophenes in sediment extracts from the Liaohe Basin, East China[J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 65: 63-73.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 师生宝, 李美俊, 朱雷. 石油及沉积有机质中 C₁-和 C₂-烷基二苯并噻吩鉴定及分布[J]. *石油实验地质*, 2014, 36(5): 612-617. SHI Shengbao, LI Meijun, ZHU Lei. Identification and distribution of C₁- and C₂-alkylated dibenzothiophenes in petroleum and sedimentary organic matter[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2014, 36(5): 612-617.
- [28] RADKE M, WILLSCH H. Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia shale (Toarcian) source rocks; relationship of yields to petroleum formation and expulsion[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(23): 5223-5244.
- [29] SCHOUL L, MYHR M B. Sulfur aromatic compounds as maturity parameters[J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 13(1/3): 61-66.
- [30] LI Meijun, ZHONG Ningning, SHI Shengbao, et al. The origin of trimethyldibenzothiophenes and their application as maturity indicators in sediments from the Liaohe Basin, East China[J]. *Fuel*, 2013, 103: 299-307.
- [31] SWEENEY J J, BURNHAM A K. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics [J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74(10): 1559-1570.
- [32] JOHNS W D. Clay mineral catalysis and petroleum generation[J]. *Annual Review of Earth & Planetary Sciences*, 1979, 7(1): 183-198.
- [33] 李术元, 郭绍辉, 郑红霞. 褐煤催化降解生烃过程的动力学研究[J]. *石油勘探与开发*, 1997, 24(3): 21-23. LI Shuyuan, GUO Shaohui, ZHENG Hongxia. A study of catalytic degradation kinetics of fanshi lignite [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1997, 24(3): 21-23.
- [34] 潘长春, 耿安松, 钟宁宁, 等. 矿物和水对于酪根热解生烃作用的影响: 甾、藿烷(烯)的形成与热演化[J]. *地质学报*, 2006, 80(3): 446-453. PAN Changchun, GENG Ansong, ZHONG Ningning, et al. The effects of minerals and water on hydrocarbon generation from kerogen: III. steranes and triterpane generation and maturation [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2006, 80(3): 446-453.
- [35] 李术元, 林世静, 郭绍辉, 等. 矿物质对于酪根热解生烃过程的影响[J]. *石油大学学报(自然科学版)*, 2002, 26(1): 69-71. LI Shuyuan, LIN Shijing, GUO Shaohui, et al. Catalytic effects of minerals on hydrocarbon generation in kerogen degradation [J]. *Journal of the University of Petroleum, China*, 2002, 26(1): 69-71.
- [36] 妥进才, 王随继. 油气形成过程中的催化反应[J]. *天然气地球科学*, 1995, 6(2): 37-40. TUO Jincai, WANG Suiji. Catalytic reaction during the petroleum generation [J]. *Natural Gas Geoscience*, 1995, 6(2): 37-40.
- [37] YANG Sibao, LI Meijun, LIU Xiaoqiang, et al. Thermodynamic stability of methylated dibenzothiophenes in sedimentary rock extracts: based on molecular simulation and geochemical data [J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 129: 24-41.
- [38] 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.
- [39] RADKE M, VRIEND S P, RAMANAMPISOA L R. Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: influence of organic facies and maturation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(2): 275-286.
- [40] LI Meijun, WANG T G, SHI Shengbao, et al. Oil maturity assessment using maturity indicators based on methylated dibenzothiophenes [J]. *Petroleum Science*, 2014, 11(2): 234-246.