

含 S 自由基促进沉积有机质生烃的本质 ——H 转移机制

王 远^{1,2}, 吴 嘉^{1,2*}, 金 霄³, 刘晓强⁴, 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. 中国地质调查局发展研究中心, 北京 100037; 4. 四川轻化工大学 化学与环境工程学院, 四川 自贡 643002)

摘要: 沉积有机质热演化的本质是伴随 H 转移的歧化反应。有机 S 含量较高的干酪根具有更低生烃活化能,往往被认为是体系中丰富的含 S 自由基加速了 C–C 键断裂的结果。后生作用阶段, 二苯并噻吩类化合物(DBTs)是有机 S 热演化的一类关键产物。因此, 研究联苯类化合物(BPs)和单质 S 化合生成 DBTs 的反应过程, 有助于理解在 S 自由基作用下, 以 H 转移为基础的有机质生烃机理本质。本研究通过 Gaussian 09 程序和 3,3'-二甲基联苯(3,3'-DMBP)与单质 S 的热模拟实验, 探索 BPs 和单质 S 反应生成 DBTs 的潜在反应路径。结果表明, S_1 自由基与 BPs 发生化合反应是优势反应路径, 该过程进攻 C–H 键, 形成 DBTs 和高活性的 H 自由基; 除了部分 H 自由基参与生成 H_2S 外, 其余 H 自由基可以促进有机质裂解生烃。该优势反应路径表明, H 转移更可能是后生作用阶段含 S 自由基促进沉积有机质裂解生烃的关键步骤。

关键词: 含 S 自由基; H 转移; 二苯并噻吩; 量子化学; 有机质裂解

中图分类号: P593; P599 文献标志码: A 文章编号: 0379-1726(2023)02-0172-08

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2023.02.004

Sulfur-bearing free radicals promote the hydrocarbon generation of sedimentary organic matter via a hydrogen transfer mechanism

WANG Yuan^{1,2}, WU Jia^{1,2*}, JIN Xiao³, LIU Xiaoqiang⁴, LI Meijun^{1,2}, ZHONG Ningning^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. College of Geoscience, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 3. Development and Research Center, China Geological Survey, Beijing 100037, China; 4. School of Chemistry and Environmental Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643002, Sichuan, China)

Abstract: Thermal maturation of sedimentary organic matter mostly involves disproportionation and hydrogen transfer. Typically, a higher content of organic sulfur in kerogen leads to a decreased activation energy of hydrocarbon generation. The abundant sulfur-bearing free radicals in the system accelerate the breakdown of C–C bonds. Dibenzothiophene compounds (DBTs) are key products generated by organosulfur compounds during the catagenesis stage. Therefore, detailed studies of the mechanism responsible for DBTs generation regarding the combination of elemental sulfur and biphenyl compounds (BPs) would help geological researchers understand how organosulfur facilitates the hydrocarbon generation of sedimentary organic matter. In this study, we investigated the reaction pathways of DBT generation from BPs and elemental sulfur using a combination of thermal simulation experiments and theoretical calculation. The results demonstrated that a combination reaction occurs between S_1 free radicals and BPs as the dominant mechanistic pathway. The free radicals attack the C–H bond to form DBTs and highly reactive free H radicals, the latter of which participate in H_2S formation and promote

收稿日期: 2021-03-31; 改回日期: 2021-06-01

项目资助: 国家重点研发计划(2017YFC0603102)和国家自然科学基金项目(41403049)联合资助。

第一作者简介: 王远(1997-), 男, 硕士研究生, 有机地球化学专业。E-mail: qinsdilv@163.com

通信作者: 吴嘉(1984-), 男, 副教授, 主要从事油气地球化学、化石能源开发利用研究。E-mail: jia.wu@cup.edu.cn

hydrocarbon generation via decomposition of organic matter. These data indicate that hydrogen transfer is the key step in organosulfur-induced stimulation of hydrocarbons generation from the decomposition of sedimentary organic matter during the catagenesis stage.

Key words: sulfur-bearing free radical; hydrogen transfer; dibenzothiophene; quantum chemistry; decomposition of organic matter

0 引言

沉积有机质在热演化过程中会发生一系列复杂的变化。传统的生烃理论认为, 原始有机质生烃过程中发生 H 的再分配, 一些较小的碎片被 H 饱和转变为烃类, 其余有机质经缩合脱 H 成为比原始有机质更为贫 H 的部分(刘全有等, 2019; 刘佳宜等, 2019)。Helgeson et al. (2009) 将有机质的成熟和生油过程看作是氧化还原反应不可避免和不可逆的结果, 未熟干酪根随着温度的升高发生氧化还原反应, 形成石油、水或 CO₂ 以及更为成熟的干酪根, 且这三者之间可能会存在亚稳态平衡。从反应机制看, 有机质热解过程有 2 种主要机制: 自由基机制和碳正离子机制(Ungerer, 1990)。自由基机制很早就被用来解释干酪根热演化的过程(Rice, 1933), 一般认为正构烷烃的产生依赖于自由基机制, 而离子机制是异构烷烃产生的途径(Kissin, 1987; Weres et al., 1988)。在外来自由基的作用下, 沉积有机质形成具有多个自由基活性位点的过渡态分子, 随着热应力的增加, 不稳定的过渡态分子一方面加 H 被还原, 断裂成一些短链化合物; 另一方面过渡态本身被氧化, 发生成环或交联反应形成更加贫 H 的大分子(Lewan, 1997)。最终的结果是 H 元素发生转移, 从原始干酪根分子中被重新分配到生成的石油和天然气中。

在沉积有机质后生作用阶段, 随着干酪根的芳构化和缩聚作用的明显增强, 该阶段有机质内部发生的 H 转移反应较为局限, 除了有机质裂解和缩聚反应外, 二苯并噻吩类化合物(DBTs)的形成也是该阶段的主要反应之一。作为一类在原油和烃源岩中广泛分布的分子标志物, 已有很多学者对 DBTs 的形成过程进行了研究。除了在成岩作用阶段, 还原态 S 与脂类化合物结合后, 经过成环、脱 H 等过程演化形成 DBTs 外(Casagrande and Ng, 1979; 盛国英等, 1986; Damsté et al., 1988, 1989; Amrani, 2014), 在后生作用阶段, 联苯类化合物(BPs)和单质 S 化合生成 DBTs 这一反应路径也得到了很多相关的地质

实例和热模拟实验结果的验证(White and Lee, 1980; 夏燕青等, 1998a; Asif et al., 2009; Li et al., 2013; 吴嘉等, 2019)。

一般认为, S 元素也以自由基形式与有机质发生反应(Mayer, 1977; Casagrande and Ng, 1979; Lewan, 1998)。后生作用阶段, 在 S 自由基的作用下, 富 H 的 BPs 生成了贫 H 的 DBTs, 它们之间也发生了 H 转移。因此, 选择 BPs 为模型化合物, 研究其与单质 S 化合形成 DBTs 的化学机理, 有助于理解后生作用阶段沉积有机质中 H 的地球化学行为, 为揭示高过成熟阶段制约有机质生烃的主要因素提供理论支撑。本研究采用量子化学手段, 借助 Gaussian 09 程序探明 BPs 和含 S 自由基反应生成 DBTs 的 2 种潜在反应路径; 并结合优势反应路径分析了 DBTs 形成过程中的 H 转移机理。此外, 利用黄金管高温高压热模拟实验, 通过封闭体系中 3,3'-二甲基联苯(3,3'-DMBP)和单质 S 体系中 H 的质量平衡证据验证了理论计算的推论, 明确了自由基和 H 中间体在有机质热演化过程中的重要作用。

1 实验

1.1 样品

实验所用样品为分析纯标准样品, 实验中所用各化合物信息见表 1, 其中 3,3'-DMBP 和单质 S 为实验反应物, 其余各物质为用于实验产物定性定量的标准物质。实验中用于溶解和稀释用的 CH₂Cl₂ 均重蒸过, 用于除 S 的 Cu 片和过滤使用的脱脂棉和滤纸在使用之前都用 CH₂Cl₂ 进行了抽提处理。

1.2 方法

1.2.1 量化计算方法

量化计算的理论基础是密度泛函理论(Kohn and Sham, 1965), 在 M06-2X/6-311+G** 计算水平上对反应物、过渡态、中间体及产物的结构进行了几何优化。在几何优化的同时, 采用相同的计算水平对各个物质进行振动分析和频率计算, 确保所得到的

表 1 实验样品信息
Table 1 Sample information

序号	实验样品	分子式	分子量	纯度	供应商
1	联苯(BP)	C ₁₂ H ₁₀	154	99%	ACROS Organics
2	4-甲基联苯(4-MBP)	C ₁₃ H ₁₂	168	98%	Alfa Aesar
3	3,3'-二甲基联苯(3,3'-DMBP)	C ₁₄ H ₁₄	182	98%	TCI
4	二苯并噻吩(DBT)	C ₁₂ H ₈ S	184	98%	Alfa Aesar
5	4-甲基二苯并噻吩(4-MDBT)	C ₁₃ H ₁₀ S	198	98%	J&K
6	4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)	C ₁₄ H ₁₂ S	212	>98%	Adams Reagent
7	单质硫	S	32	99.5%	Alfa Aesar
8	二氯甲烷	CH ₂ Cl ₂	85	99%	JDTZ

分子体系结构是势能面上的极小值点, 即反应过程中体系最稳定和亚稳定的几何构型。通过对反应过程中优化所得到的过渡态进行内禀反应坐标(IRC)计算, 确定过渡态是在势能面上反应物向产物转化的能量最高点。为准确获得反应体系的热力学数据, 在 M06-2X/6-311+G**计算水平上获得热力学校正量, 在 M06-2X/def2-TZVP 计算水平上计算反应体系中各物质的单点能, 并与热力学校正量相加, 得到反应中各物质的能量之后以反应物能量为基准绘制反应体系的反应能级图。本研究的计算均使用 Gaussian 09 程序完成, 模型的绘制在 GaussView 6.0 程序中完成。

1.2.2 热模拟实验方法

实验制备的黄金管长 30 mm, 内径 5.5 mm, 管壁厚度 0.25 mm, 金管使用之前用火焰枪(温度约 800 °C)灼烧 3 min, 用氩弧焊机焊封一端后称量其质量。装样结束后, 向金管内通入 Ar 来置换金管中的空气, 并将黄金管开口端夹扁成“一”字形, 用氩弧焊机密封, 封好的金管检漏后称量其总质量。

热模拟实验以单质 S 和 3,3'-DMBP 为反应物, 实验压力设置为 10 MPa, 分别在 200、350、380、410、440、470 °C 下反应 18 h。

热模拟实验结束后, 将金管扎破, 用润湿的醋酸铅试纸对释放出来的气体进行定性检测。气体使试纸变黑, 同时闻到有臭鸡蛋味的刺激性气味, 结合本次实验的反应物 3,3'-DMBP 和 S 粉, 推测反应产物中有 H₂S 生成。对反应后的金管内气体完成初步定性分析后, 剪开黄金管, 浸入 CH₂Cl₂ 中, 超声震荡 30 min, 充分溶解反应产物。加入洁净的 Cu 片静置 24 h 后过滤, 得到的滤液装入样品瓶中。

过滤得到的液相可溶产物进行色谱-质谱(GC-MS)分析, 在中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室完成。设备是美国 Agilent 6890 GC-5975i MS,

相关参数如下: 配置 HP-5MS(5%苯基甲基聚硅氧烷)弹性石英毛细柱(60 m×250 μm×0.25 μm); 色谱分析使用程序升温, 初始温度为 80 °C, 恒温 1 min, 以 3 °C/min 的速率升温至 260 °C; 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, 质谱扫描范围 *m/z* 50~450, 数据采集方式为全扫描(SCAN)和选择离子(SIM)同时采集(师生宝等, 2014)。

实验产物的相对定量方法为外标曲线法。以 BP、4-MBP、DBT、4-MDBT 和 4,6-DMDBT 作为标准物质, CH₂Cl₂ 为溶剂, 配制一系列不同浓度的溶液并进行 GC-MS 检测。外标法定量所用的工作曲线方程见表 2。

2 结 果

2.1 DBTs 生成的理论反应路径

Gilchrist et al. (1978) 在研究 N 离子、自由基以及氮烯等物质时提出通过形成 2-氨基联苯的方式在联苯中掺入 N 元素是可行的。据此, Asif et al. (2010) 在研究二苯并呋喃时提出其形成的一种潜在机理是: 在活性炭催化的条件下, 通过中间体 2-羟基联苯将

表 2 外标法定量所用工作曲线方程

Table 2 Equations of working curve used in quantitative analysis by external standard method

化合物名称	工作曲线	R ²
BP	y=2.40×10 ⁻⁷ x-0.014	0.9992
4-MBP	y=3.67×10 ⁻⁷ x+0.060	0.9996
DBT	y=2.72×10 ⁻⁷ x-0.010	0.9996
4-MDBT	y=4.75×10 ⁻⁷ x-0.008	0.9998
4,6-DMDBT	y=5.13×10 ⁻⁷ x+0.043	0.9986

注: x. GC-MS 峰面积; y. 浓度(μg/g)。

O元素键合到苯环上。S元素作为O的同族元素,推测其在与联苯反应时能生成类似于2-羟基联苯的中间体,以此设计反应路径。

一般来说,自然界中的单质S晶体为8个原子组成的环状结构,该结构是单质S分子最为稳定的存在。在S₈环状结构中,S原子以sp³不等性杂化的方式与另外2个S原子之间以单键相连,当温度升高至160℃左右时,S₈发生开环,其环状结构被破坏。因此,在实际地质条件下,单质S与其他物质反应时在微观上更可能以S自由基(S₁)、二聚硫自由基(S₂)等形式进行。

图1展示了BP和单质S化合的量化计算结果,BP与S自由基作用的初始能垒为49.13 kcal/mol,与S₂自由基作用的初始能垒高达70.03 kcal/mol。BP与S₁自由基的反应产物为DBT和2个高活性H自由基,而与S₂自由基反应生成DBT和H₂S。S原子

键入到3,3'-DMBP中的反应路径(图2)与键入到BP中类似,3,3'-DMBP和S₁自由基反应具有更低的初始能垒(46.81 kcal/mol),反应产物也是2个H自由基。

2.2 热模拟实验产物分布

通过分析3,3'-DMBP和单质S的热模拟实验产物,发现产物以DMDBTs为主(图3)。在380℃以上,MBPs、BPs以及MDBTs含量逐渐增多,总离子流图中有明显出峰。随着温度增加,MDBTs异构体含量具有正常演化趋势,即4-MDBT/1-MDBT值增大。特别是在200℃时,实验产物中已经有DBT产生,且观察到MBPs、MDBTs等脱甲基产物(图4)。这些产物的形成应与高温裂解反应具有不同的机理。

2.3 热模拟实验H元素质量平衡计算

在封闭体系中,热模拟实验前后各元素的质量是守恒的。通过相对定量分析3,3'-DMBP和单质S体系的热模拟实验产物,可以对体系中的H元素

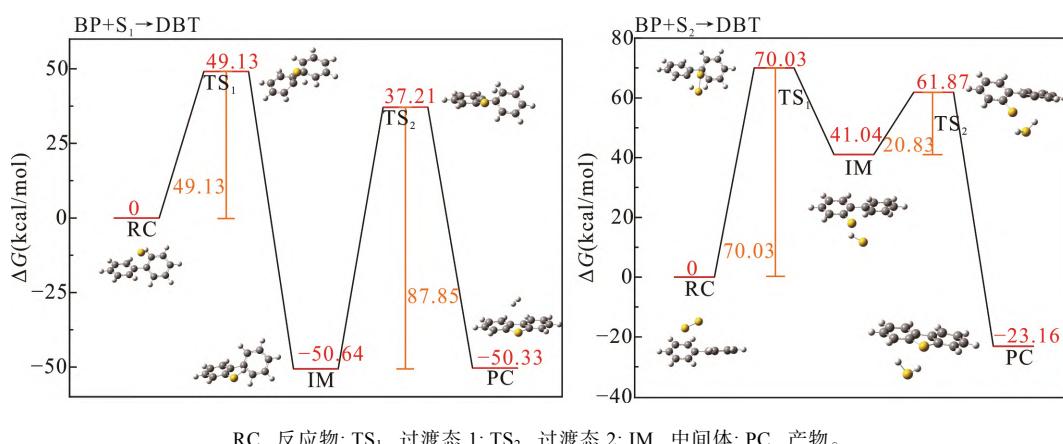


图1 联苯和单质S理论计算反应路径

Fig.1 Theoretical calculation of reaction pathway between biphenyl and elemental sulfur

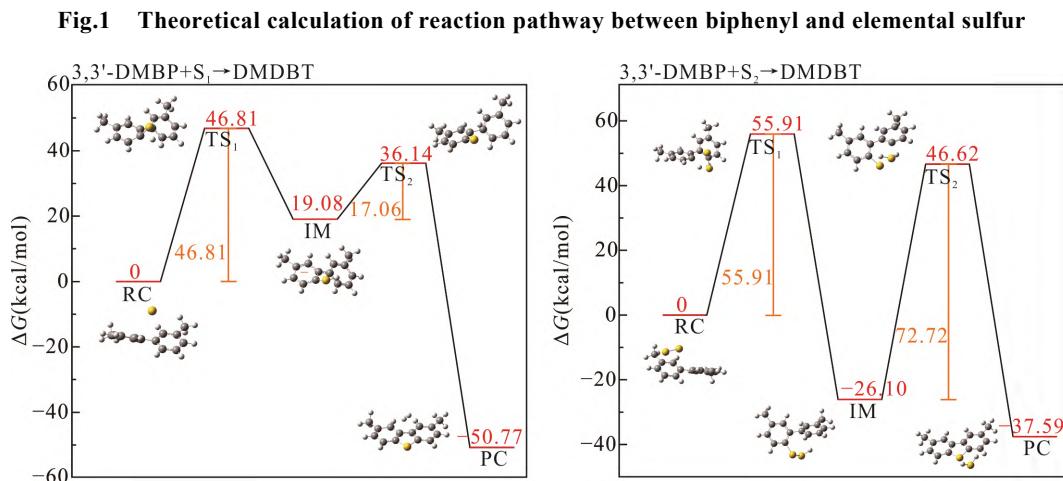


图2 3,3'-DMBP 和单质S理论计算反应路径

Fig.2 Theoretical calculation of reaction pathway between 3,3'-DMBP and elemental sulfur

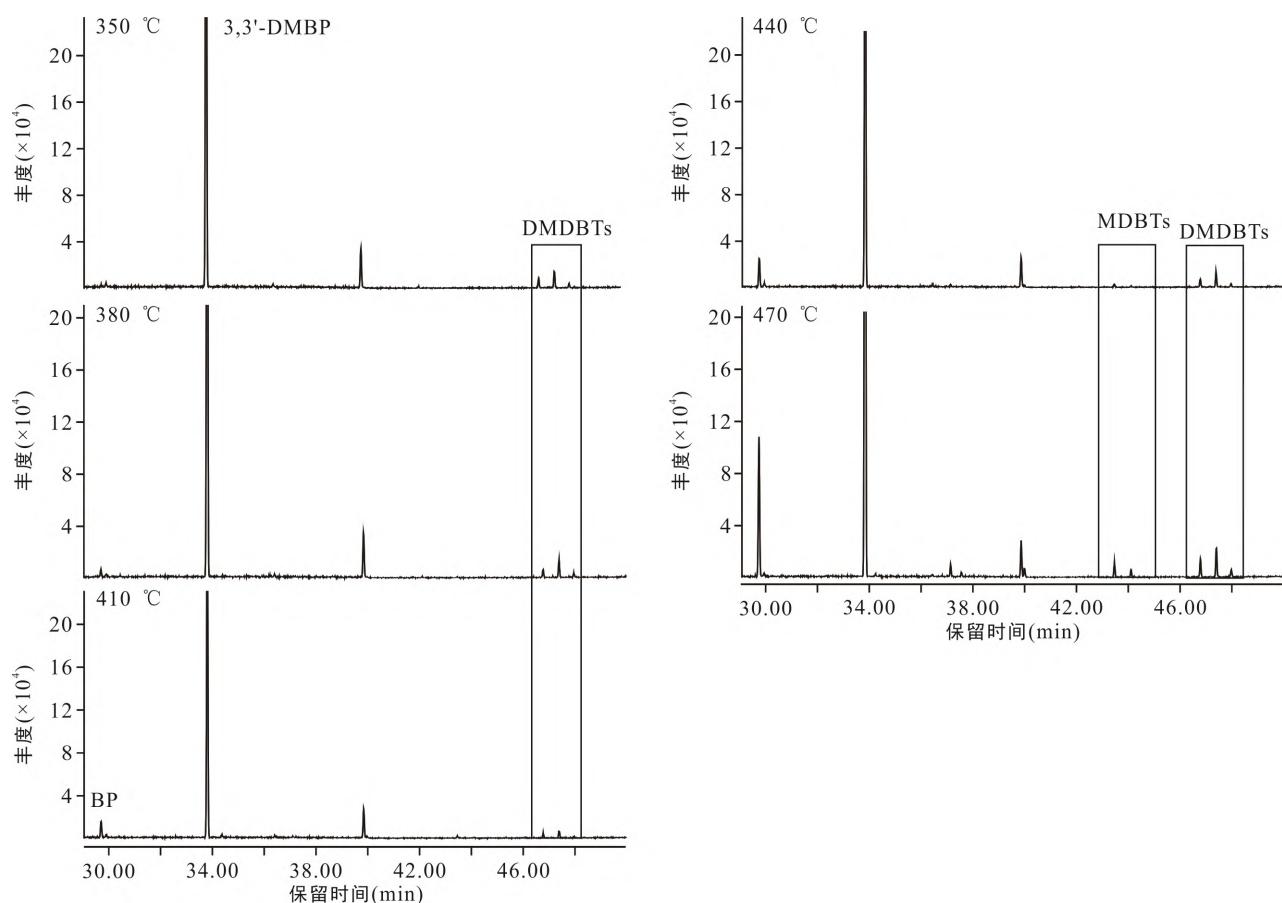


图 3 18 h、不同温度下 3,3'-DMBP 和单质 S 反应的产物分布

Fig.3 Product distribution of the reaction between 3,3'-DMBP and elemental sulfur at different temperatures for 18 h

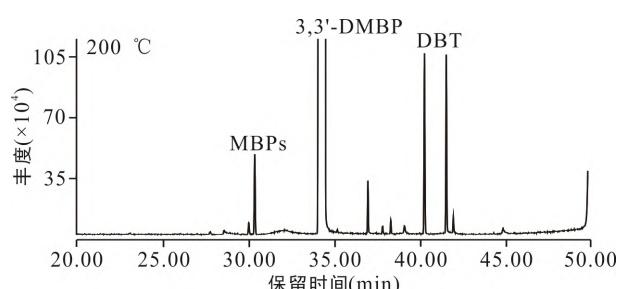


图 4 200 °C 下 3,3'-DMBP 和单质 S 反应的产物分布

Fig.4 Product distribution of the reaction between 3,3'-DMBP and elemental sulfur at 200 °C

进行质量平衡研究。由于实验产物中未检测到芳基缩合的产物(多联苯系列、DBT 二聚体等)(夏燕青等, 1998b; 金霄等, 2019), 因此, 热模拟过程中涉及到 H 平衡的化学反应可以分为脱甲基、需甲基、成环缩合和甲基迁移 4 类, 用反应式(1)~(6)表示(图 5)。

发生 1 mol 的脱甲基反应(1)需消耗 1 mol H 原子, 而 1 mol 需甲基反应(2)或 1 mol 成环缩合反应分别可以提供 1 mol 或 2 mol H 原子, 甲基迁移反应则不消耗也不提供 H 原子。因此反应过程 H 的平衡计算方法如下: 在利用外标法对产物进行半定量的基

础上, 根据公式(1)计算出 H 原子的净产量:

$$\text{氢原子净产量} = (2) + 2 \times (3) + (4) - (1) \quad (1)$$

式中: (1)~(4)代表反应式(1)~(4)中相应实验产物的产量。在不考虑产物脱去甲基去向的情况下, 得到表 3 中 18 h、不同温度下 DBTs 产量和 H 原子净产量的相对摩尔分数。

3 讨 论

3.1 DBTs 生成的优势反应路径

量化计算结果表明, S 元素以 S_1 自由基的形式键入到 BPs 中形成 DBTs 这一路径具有更低的初始反应能垒, 因此, BPs 与单个 S 自由基反应是 DBTs 生成的优势反应路径。同时, 该反应路径生成高活性的 H 自由基, 这些高活性 H 自由基易与其他物质相互反应, 形成 H_2 、 H_2S 以及有机质裂解产物等。据此推测, 在 3,3'-DMBP 和单质 S 的热模拟实验中, 由于加入的单质 S 是过量的, 气相产物中 H_2 的含量并不比 H_2S 高; 而在反应的可溶液相产物中, 除主产物

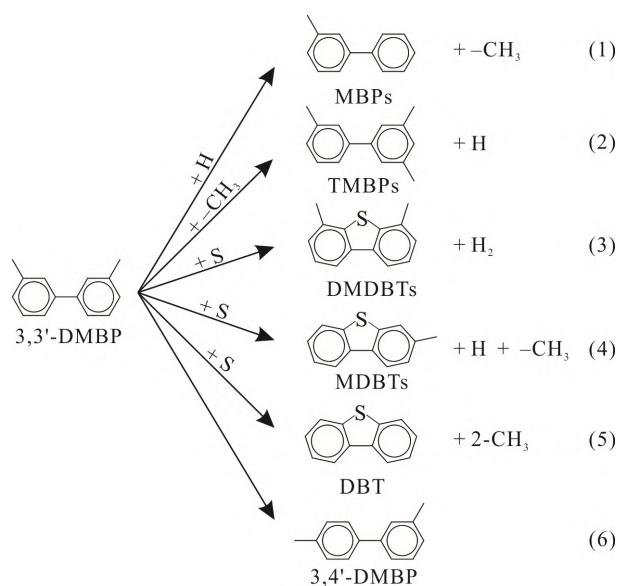


图 5 热模拟实验涉及的 H 平衡化学反应类型

Fig.5 Types of H equilibrium chemical reactions involved in thermal simulation experiments

表 3 18 h、不同温度下 DBTs 与 H 产量平衡计算结果
Table 3 Mass balance between DBTs and H yield at different temperatures for 18 h

温度(℃)	DBTs 产量(%)	H 原子净产量(%)	预测 H ₂ S 极限产量(%)
350	35.80	37.63	18.82
380	35.17	54.58	27.29
410	35.63	56.46	28.23
440	33.87	63.66	31.83
470	33.54	65.74	32.87

注: GC-MS 检测未考虑稀释倍数, 计算时将可检测到的液相产物(BP、MBPs、DMBs、DBT、MDBTs 和 DMDBTs 系列)的量(mol)与 H 原子的净产量(mol)求和后归一化处理。DBTs 产量是 DBT、MDBT 和 DMDBT 产量之和; 预测 H₂S 极限产量是指产生 H 原子全部转化为 H₂S。

4,6-DMDBT 以外, 由于中间产物 H 自由基的影响, 部分 4,6-DMDBT 和 3,3'-DMBP 可能在低温条件下发生脱甲基作用生成少量的 BP、MBPs、MDBTs 和 DBT, 与 200 ℃下观察到的热模拟实验结果一致。

热模拟实验 H 元素质量平衡计算结果(表 3)显示, 即使各反应所产生的净 H 原子全部转化为 H₂S, 预测的 H₂S 的极限产量也始终低于 DBTs 的产量, 表明 H₂S 的产生与 DBTs 的形成是相互独立的, 且 H₂S 的实际产量必然低于发生反应的单质 S 的量, 验证了优势反应路径与热模拟实验结果的一致性。

Ellis et al. (2019) 在研究石油烃与单质 S 作用的热模拟实验中发现, 单质 S 的加入量与 H₂S 的生成量之间并不是 1:1 的关系, 表明在该过程中生成了有机含 S 化合物(OSCs)。这些 OSCs 以噻吩类为主, 而气相产物中检测到了 C₂-C₃ 硫醇, 证实了石油烃

与单质 S 作用的过程中会产生一些不稳定的含 S 化合物, 类似于优势反应路径中的中间体 IM, 这些中间体会进一步转化为较为稳定的噻吩类化合物。同时, Ellis et al. (2019) 利用不同原油和单质 S 的热模拟实验计算出 H₂S 生成的活化能介于 38~52 kcal/mol 之间, 与本研究计算出 BPs 和单质 S 的优势反应路径的初始反应能垒基本吻合。

3.2 含 S 自由基促进有机质裂解的化学实质

在 200 ℃时, 热模拟实验产物中可以检测到 DBT 和 MBPs, 这些 DBT 和 MBPs 的产生机理不同于高温下 DMDBTs 和 3,3'-DMBP 的裂解机理, 而是 S 自由基的键入产生了额外的 H 自由基, 促进了低温下脱甲基反应的发生, 导致 DMDBTs 和 3,3'-DMBP 发生裂解。

一般认为, 干酪根中的有机 S 含量会影响其生烃行为, S 含量高的干酪根在热演化过程中会释放出含 S 自由基, 这些含 S 自由基通过进攻 C-C 键促使有机质发生裂解, 表现出较低的生烃活化能(Lewan and Ruble, 2002)。Lewan (1998) 通过对模型化合物 1-苯基十二烷和二乙基二硫化物的热模拟实验表明, 含 S 自由基的浓度可以决定石油生成的速率。从本研究的量化计算得知, 含 S 自由基会与有机质作用, 释放出 H 自由基。因此, 对 Lewan 的实验来说, 含 S 自由基的浓度影响石油的生成速率只是宏观表现, 而从微观机理上解释, 含 S 自由基进攻有机质中的 C-H 键产生了高活性 H 自由基, 从而加快了石油生成的速率, 而非直接进攻 C-C 键。因此, 在含 S 自由基作用下, H 转移的发生是促进有机质裂解的化学实质, 这在地球化学机制上为 Lewan 的实验结果提供了理论支撑, 也证实了 H 元素在有机质裂解过程中的重要作用。这种作用也可以从其他学者的实验研究中得到体现, 例如, Lewan et al. (1979) 对富有有机质的 Woodford 页岩进行了含水热模拟实验, 相较于无水体系, 含水体系下热解产物的组成和分布与天然原油类似, 证实水中的 H 元素参与了有机质的裂解过程; Jin et al. (2004) 对泥岩(II型干酪根)和煤进行了封闭体系下加气态 H₂ 和 H₂O 的生烃模拟实验, 结果表明, 与加 H₂O 相比, 加 H₂ 后无论泥岩还是煤的生烃率均发生显著增加, 其中泥岩的生烃率提高 140% 以上。种种实验证据表明, H 元素的确参与了有机质的裂解过程。

3.3 地层中低含量 H₂ 的有机来源

全球范围内 H₂ 十分丰富, 无论在前寒武纪地层

还是新生代地层, H₂均广泛存在(Lollar et al., 2014; Meng et al., 2015)。H₂具有多种成因类型, 对于深部地层有机成因的 H₂, 本研究的量化计算结果给出了一种可能, 即 H₂可以来自于有机质的缩合脱 H; 而在浅部地层, 长链烷烃可以脱 H 形成烯烃, 同时产生 H₂。虽然自然条件下气藏中很少有有机来源的 H₂富集, 但很多生烃热模拟实验的气相产物中都检测到了一定量的 H₂, 结合本研究量化计算的反应路径推测, 这可能是由于实验室的热模拟实验是短时高温的过程, 有机质缩合产生的中间体 H 自由基以 H₂的形式被保存下来, 而在自然沉积盆地中, 烃源岩深埋-成熟-生烃的演化是一个缓慢升温的过程, 并受到多种外界环境因素的影响, H 自由基形成 H₂的概率低且 H₂易发生逸散。Saxby and Riley (1984)历时长达 6 a 的热模拟实验也证实了气体产物中基本不存在烯烃和 CO, 并且固态产物演化特征与天然演化特征结果一致。

在适当的地质条件下, 浅部产生的烯烃和 H₂可以被保留下来, 例如, Yang et al. (2009)在利用氧化降解法分离沥青质中的包裹烃中发现了一系列偶碳数正构 1-链烯; Cheng et al. (2017)在沥青质氧化降解的产物中检测到了一些正构烷烃酸乙酯和萜烯, 认为这些化合物和偶碳数正构 1-链烯均是原生组分, 沥青质的大分子结构保护了这些化合物不受油藏变化过程的影响, 使它们能够在地质年代中保存下来。肖海燕 (1994)对盆地北部的莺-杏断陷区埋深超过 1800 m 的天然气分析认为, 其明显变重的 C 同位素特征显示这类气为煤型气和油型气的混合气, 而非幔源气和生物气。排除 H₂的无机和生物来源, 这部分低含量的 H₂很可能是通过有机质缩聚的方式形成并保存下来的。

4 结 论

在后生作用阶段, BPs 与单质 S 化合生成 DBTs 的优势反应路径是 BPs 与单个 S 自由基的反应。S 元素键入到 BP 结构中形成一些不稳定的中间体, 进而转化为稳定的 DBT 结构。该过程会释放出有机质中的 H, 这种 H 转移过程的发生是含 S 自由基促进有机质热降解的本质。低温条件下, 3,3'-DMBP 和单质 S 的热模拟实验产物中检测到 MBPs、DBT 以及 DMDBTs 等产物也印证了这一反应路径的可靠性。这种有机物与自由基相互作用产生游离 H 的生

烃机理表明, 后生作用阶段 H 自由基的存在是沉积有机质中最终导致裂解反应发生的重要中间物质, 也暗示着地层中 H₂的一种可能有机来源。

致谢: 感谢中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室的朱雷、师生宝和高硕实验员在研究过程中提供的实验技术支持。衷心感谢两位匿名审稿专家对本文提出的建设性意见。

参考文献(References):

- 金霄, 吴嘉, 张枝焕. 2019. 有机含硫化合物在热演化晚期的动力学研究: 对二苯并噻吩的模拟实验. 第十七届全国有机地球化学学术会议论文摘要集: 737–738.
- 刘佳宜, 刘全有, 朱东亚, 孟庆强, 黄晓伟. 2019. 深部流体对有机质生烃演化过程的影响. 天然气地球科学, 30(4): 478–492.
- 刘全有, 朱东亚, 孟庆强, 刘佳宜, 吴小奇, 周冰, Qi F, 金之钧. 2019. 深部流体及有机-无机相互作用下油气形成的基本内涵. 中国科学: 地球科学, 49(3): 499–520.
- 盛国英, 傅家模, 江继纲. 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, 1986(2): 138–146.
- 师生宝, 李美俊, 朱雷. 2014. 石油及沉积有机质中 C₁-和 C₂-烷基二苯并噻吩鉴定及分布. 石油实验地质, 36(5): 612–617.
- 吴嘉, 齐雯, 罗情勇, 陈泉, 师生宝, 李美俊, 钟宁宁. 2019. 二甲基二苯并噻吩生成实验及地球化学意义. 石油实验地质, 41(2): 108–115.
- 夏燕青, 王春江, 孟仟祥, 杜丽, 王红勇. 1998a. 硫芴和氧芴成因模拟. 科学通报, 43(15): 1661–1066.
- 夏燕青, 王春江, 孟仟祥, 王红勇, 杜丽. 1998b. 稠环芳烃和多环芳烃成因模拟. 沉积学报, 16(2): 1–4.
- 肖海燕. 1994. 松辽盆地东部断陷盆地天然气特征及气源探讨. 沉积学报, 12(3): 91–98.
- Amrani A. 2014. Organosulfur compounds: Molecular and isotopic evolution from biota to oil and gas. *Annual Review of Earth & Planetary Sciences*, 42(1): 733–768.
- Asif M, Alexander R, Fazeelat T, Grice K. 2010. Sedimentary processes for the geosynthesis of heterocyclic aromatic hydrocarbons and fluorenes by surface reactions. *Organic Geochemistry*, 41(5): 522–530.
- Asif M, Alexander R, Fazeelat T, Pierce K. 2009. Geosynthesis of dibenzothiophene and alkyl dibenzothiophenes in crude oils and sediments by carbon catalysis. *Organic Geochemistry*, 40(8): 895–901.
- Casagrande D J, Ng L. 1979. Incorporation of elemental sulphur in coal as organic sulphur. *Nature*, 282(5739):

- 598–599.
- Cheng B, Zhao J, Yang C P, Tian Y K, Liao Z W. 2017. Geochemical evolution of occluded hydrocarbons inside geomacromolecules: A review. *Energy & Fuels*, 31(9): 8823–8832.
- Damsté J, Irene W, Rijpstra C, Leeuw J, Schenck P A. 1988. Origin of organic sulphur compounds and sulphur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils. *Organic Geochemistry*, 13(4–6): 593–606.
- Damsté J, Koert E, Dalen K V, Leeuw J, Schenck P A. 1989. Characterisation of highly branched isoprenoid thiophenes occurring in sediments and immature crude oils. *Organic Geochemistry*, 14(5): 555–567.
- Ellis G S, Zhang T W, Kralert P G, Tang Y C. 2019. Kinetics of elemental sulfur reduction by petroleum hydrocarbons and the implications for hydrocarbon thermal chemical alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 251: 192–216.
- Gilchrist T L. 1978. Nitrogen Ions and Radicals, Nitrenes and Related Species. Oxford: Pergamon: 273–301.
- Helgeson H C, Richard L, Mckenzie W F, Norton D L, Schmitt A. 2009. A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(3): 594–695.
- Jin Z J, Zhang L P, Lei Y, Hu W X. 2004. Mantle-derived fluids and their effects on oil/gas generation in sedimentary basins. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 41(1–3): 45–55.
- Kissin Y. 1987. Catagenesis and composition of petroleum: Origin of *n*-alkanes and isoalkanes in petroleum crudes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9): 2445–2457.
- Kohn W, Sham L J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133.
- Lewan M D. 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997(61): 3691–3723.
- Lewan M D. 1998. Sulphur-radical control on petroleum formation rates. *Nature*, 391(6663): 164–166.
- Lewan M D, Ruble T E. 2002. Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 33(12): 1457–1475.
- Lewan M D, Winters J C, McDonald J H. 1979. Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales. *Science*, 203(4383): 897–899.
- Li M J, Simoneit B, Zhong N N, Fang R H. 2013. The distribution and origin of dimethyldibenzothiophenes in sediment extracts from the Liaohe Basin, East China. *Organic Geochemistry*, 65: 63–73.
- Lollar B S, Onstott T C, Lacrampe-Couloume G, Ballentine C J. 2014. The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 516(7531): 379–382.
- Mayer. 1977. Elemental sulfur and its reactions // Oae S. *Organic Chemistry of Sulfur*. Boston: Springer: 33–69.
- Meng Q Q, Sun Y G, Tong J Y, Qi F, Zhu J, Zhu D Y, Jin Z J. 2015. Distribution and geochemical characteristics of hydrogen in natural gas from the Jiyang Depression, Eastern China. *Acta Geologica Sinica*, 89(5): 1616–1624.
- Rice F. 1933. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. III. The calculation of the products formed from paraffin hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 55(7): 3035–3040.
- Saxby J D, Riley K W. 1984. Petroleum generation by laboratory-scale pyrolysis over six years simulating conditions in a subsiding basin. *Nature*, 308(5955): 177–179.
- Ungerer P. 1990. State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. *Organic Geochemistry*, 16(1–3): 1–25.
- Weres O, Newton A S, Tsao L. 1988. Hydrous pyrolysis of alkanes, alkenes, alcohols and ethers. *Organic Geochemistry*, 12(5): 433–444.
- White C M, Lee M L. 1980. Identification and geochemical significance of some aromatic components of coal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11): 1825–1832.
- Yang C P, Liao Z W, Zhang L H, Creux P. 2009. Some biogenic-related compounds occluded inside asphaltene aggregates. *Energy & Fuels*, 23(1): 820–827.