中国科学: 地球科学 2014 年 第 44 卷 第 1 期: 122 ~ 131
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

傅里叶变换离子回旋共振质谱对中国高硫原油的分子组成表征

卢鸿[①], 史权[②*], 马庆林[③], 时阳[③], 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 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249;
③ 中国石油南方勘探开发有限责任公司, 广州 510240
* 联系人, E-mail: sq@cup.edu.cn
† 联系人, E-mail: pinganp@gig.ac.cn

收稿日期: 2013-03-21; 接受日期: 2013-09-11; 网络版发表日期: 2013-12-18
国家重点基础研究发展计划(编号: 2012CB214706)、国家科技重大专项(编号: 2011ZX05008-002-33)、南海水合物调查专项基金项目(编号: GZH2011003-05-04-01)和国家自然科学基金项目(批准号: 40873048, 41173053)资助

摘要 常规 GC/MS 只能分析饱和烃和芳烃馏分中具有挥发性的小分子化合物, 以此技术研究原油中含硫杂原子的分布具有明显的局限性. 本文采用具有超高分辨率的傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)技术, 从分子层次研究中国下第三系典型盐湖相膏盐沉积盆地原油中的硫化物, 从分子中杂原子类型、碳原子数和缩合度(以等效双键 DBE 表示)等方面整体描述有机硫化合物的分子组成. 有机硫化合物的杂原子类型十分丰富, 鉴定出 S_1, S_2, S_3, OS, OS_2, O_2S, O_2S_2, NS 和 NOS 等类型(S_1表示化合物分子中的杂原子仅含有 1 个硫原子的杂原子化合物). 江汉原油中高丰度有机硫化合物以硫醚类为主, 主要是一环环硫醚类化合物; 晋县凹陷高硫重质稠油中有机硫化合物主要是苯并噻吩和二苯并噻吩类化合物, 缩合度和碳数范围大大增加. 晋县凹陷和江汉盆地虽然同属下第三系盐湖相膏盐盆地, 发育碳酸盐-蒸发岩沉积, 但在不同微生物作用下硫的化学成岩演化明显不同, 导致具有明显不同的生物标志物组合特征、有机硫化合物分布乃至不同的未熟油-低熟油生油机理.

关键词
电喷雾 ESI
FT-ICR MS
硫化物
高硫原油
江汉盆地
晋县凹陷

有机硫化合物的组成分析是有机地球化学领域的重要研究方向, 过去 30 年中曾开展过非常深入的研究工作(Sinninghe Damsté 和 de Leeuw, 1990). 利用气相色谱(GC)、质谱(MS)等手段, 在原油和生油岩中鉴定出数百种含硫化物(王培荣, 1993; 沈平等, 1998), 一些含硫化合物具有典型的生物标志化合物特征(宋一涛等, 2007; 卢鸿等, 2013). 二苯并噻吩类有机硫化合物被用于研究源岩的成熟度及石油运移(沈平等, 1998; 李林强和林壬子, 2005; 王铁冠等, 2005). 有机硫化合物是石油中含量最多的杂原子化合物, 尽管相关研究已经取得了许多进展, 然而缺少全局认识, 尤其缺乏大分子含硫化合物的组成信息. 主要原因是石油有机硫化合物的分子组成十分复杂, 许多含硫化合物分子中存在其他杂原子, 其分子量分布

中文引用格式: 卢鸿, 史权, 马庆林, 等. 2014. 傅里叶变换离子回旋共振质谱对中国高硫原油的分子组成表征. 中国科学: 地球科学, 44: 122–131
英文引用格式: Lu H, Shi Q, Ma Q L, et al. 2013. Molecular characterization of sulfur compounds in some specieal sulfur-rich Chinese crude oils by FT-ICR MS. Science China: Earth Sciences, doi: 10.1007/s11430-013-4789-9

范围和结构类型远远超出传统 GC/MS 的分析范围. 而且传统质谱仪在复杂的烃类基质中难以分辨出大分子有机硫化合物, GC 只能分析挥发性小分子化合物, 它们只能对饱和烃和芳烃馏分中的化合物予以一定分子量的分析和表征.

傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)是一种新型质谱技术, 具有超高质量分辨能力和质量精确度, 在石油组分相对分子质量范围(200~1000 Da)内, 可以实现不同元素组成化合物的完全分离, 并根据精确质量计算出对应分子中 C, H, O, N 和 S 的元素组成, 实现分子层次上研究石油化学组成(史权等, 2008; 刘颖荣等, 2010). 近年来, 受生命科学领域组学研究方法的影响, 石油化学领域已经形成了石油组学(Petroleomics)研究的新概念, 即从分子水平精细表征石油分子组成, 研究分子组成与其物理、化学性质和加工性能的关系(Marshall 和 Rodgers, 2004; Rodgers 等, 2005). 通过化学衍生化处理, 石油中的硫醚、噻吩类有机硫化合物可以在电喷雾(ESI)电离源中电离, 以选择性氧化实现 FT-ICR MS 分析重质油中的有机硫化合物(Müller 等, 2005; Liu 等, 2010a, 2010b, 2011; Shi 等, 2010a, 2010b; 潘娜等, 2010), 也可以通过大气压光致电离直接分析石油中的有机硫化合物(Purcell 等, 2007; Liu 等, 2010a, 2010b).

甲基衍生化结合高分辨质谱分析石油中的含硫化合物最早由慕尼黑大学 Jan Andersson 教授课题组提出(Müller 等, 2005). Purcell 等(2007)对比了 APPI 与 ESI 的结果, 认为甲基衍生化对低缩合度硫化物存在较强的选择性, 无法分析高缩合度有机硫化合物. 实际上, 不同电离方法对有机硫化合物的分析结果均不能完全一致(Panda 等, 2009). 史权等利用模型化合物对甲基衍生化方法的反应选择性及转化率进行了评价(潘娜等, 2010), 证明至少在中间馏分油中绝大部分有机硫化合物可以高效转化(潘娜等, 2010), 从而证实了该方法对重质油中含硫化合物组成分析的合理性(Shi 等, 2010a).

江汉盆地和渤海湾盆地晋县凹陷都是我国典型的下第三系盐湖相膏盐盆地, 碳酸盐-蒸发岩沉积发育, 高硫重质稠油产出较多. 前人已做了很多饱和烃和芳烃馏分中生物标志物及有机硫化合物的地球化学分析(杨志琼等, 1983; 盛国英等, 1986, 1988; 曾宪章等, 1989; 彭平安等, 1989; 潘志清等, 1988, 1991; 江继纲, 1988; 王锐良等, 1989; 陈军红等, 1991; 傅家谟和盛国英, 1991, 1992; 林壬子等, 1993; 张文龙等, 2000; 包建平等, 2006, 2008; 王建等, 2009; 陈腾水等, 2009; 刘琼和何生, 2008; Lu 等, 2009), 揭示出地球化学分布上明显的不同(包建平等, 2006), 但是具体原因语焉不详. 区域上, 由于硫被认为是影响有机质成岩演化的一个非常重要的因素(包建平等, 2006; Lu 等, 2011), 本文应用碘甲烷甲基化衍生法(潘娜等, 2010), 将这两个地区的典型高硫原油中的硫化物甲基衍生化为甲基锍盐, 并用 ESI FT-ICR MS 分析有机硫化合物的分子组成, 研究其中硫化物的组成分布特征, 探讨其地球化学意义.

1 样品与分析

1.1 样品

晋县凹陷高硫原油样品取自赵 7 井(2280 m, Es^4-Ek^1)和赵 9 井(2360.6~2390.0 m, Es^4-Ek^1). 赵 7 井原油密度 1.0830 kg m^{-3}, 50℃下黏度为 1879 mPa S, 硫含量 14.69%, 胶质和沥青质含量为 34.55%, 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. 江汉盆地高硫原油样品取自王场油田(王 12-3 井、王 3 井和王 21 井)、钟市油田(钟 71 井)和丫角油田(丫 10 井)的潜江组一段、二段产层. 样品分布信息见表 1.

1.2 甲基化衍生反应及样品制备

1, 2-二氯乙烷、二氯甲烷、碘甲烷、四氟硼酸银、正己烷、甲苯和甲醇, 均为分析纯.

取 3 份原油样品 100 mg 左右, 分别进行三次甲基衍生化反应. 单次反应以 2 mL 二氯乙烷稀释原油样品, 加入 50 μL 碘甲烷、2 mL 的 0.5 mol L^{-1}四氟硼酸银的二氯甲烷溶液, 超声震荡混合均匀; 避光条件

表 1 晋县凹陷和江汉盆地典型高硫原油样品分布信息

序号	样品	地区	井号	井段(m)	层位
1#	原油	晋县凹陷	赵 7	2280	Es^4-Ek^1
2#	原油	晋县凹陷	赵 9	2360.6~2390.0	Es^4-Ek^1
3#	原油	江汉盆地	王 12-3	1165~1177.4	Eq^2
4#	原油	江汉盆地	王 3	761.1~784.29	Eq^1
5#	原油	江汉盆地	钟 71	1248.4~1258.4	Eq^2
6#	原油	江汉盆地	王 21	1371	Eq^2
7#	原油	江汉盆地	丫 10	901~1082.6	Eq^2

下, 室温静置 24 h.

离心反应后的溶液, 去除碘化银沉淀, 再以正己烷萃取出反应后的原油样品, 得到锍盐固体. 锍盐和原油样品溶于少量二氯甲烷中, 再用甲苯-甲醇(1∶1, v/v)混合溶液分别稀释至 0.02 和 0.5 g L^{-1}, 轻轻震荡使其混合均匀, 然后进行 ESI FT-ICR MS 分析.

1.3 质谱分析与数据处理

仪器使用 Apex-Ultra 9.4T 型 FT-ICR MS(美国 Bruker 公司). ESI 电离源, 正离子模式. 进样速度 180 μL h^{-1}; 喷嘴电压: –2.5 kV; 毛细管入口和出口电压分别为–3.0 kV 和 320 V; 四级杆 Q1 在 *m/z* 150 处优化传输参数; 离子贮集池射频 5 MHz, 400 V_{pp}; 碰撞池氩气流量 0.3 L h^{-1}, 碰撞能–1.5 eV, 储集时间 1 s, 离子导入分析池时间 1.1 ms; 质量范围 150~700 Da, 采样点数 4 M. 谱图叠加 128 次以提高信噪比.

仪器通过实际样品中烷基二苯并噻吩类化合物在样品采集前和采集后分别进行质量校准, 信噪比大于 6 的所有质谱峰被导入到 Excel 数据表中, 利用实验室开发的数据处理软件计算对应化合物分子组成, 计算方法见史权等(2008)、Shi 等(2010b)和 Shi 等(2013).

2 讨论与结果

2.1 含硫化合物组成与分布

原油甲基锍盐的 ESI FT-ICR MS 质谱图如图 1 所示. 质量数分布范围在 *m/z* 200~550, 两个地区原油质谱图特征明显不同: 晋县凹陷赵 7 井原油质谱图非常复杂, 呈双峰分布特征; 江汉盆地含硫原油质谱图相对简单, 存在相邻质量数相差 14 的质谱峰系列, 相对优势非常明显, 分布较连续, 呈现一定的奇偶优势.

FT-ICR MS 具有非常高的分辨率, 如果将质谱图展开至眼睛可以识别每一个质谱峰的程度, 谱图宽度可以达到 200 m 以上. 图 2 为 *m/z* 397 质量点的局部放大图. 赵 7 井原油质谱图也是最为复杂, 在不足 0.3 Da 的质量数范围内展现出近 20 个质谱峰, 经鉴定全部为有机硫化合物, 最高峰对应 $C_{27}H_{41}S$. 由于质谱检测到的是甲基锍盐质子化后形成的离子, 对应原始硫化物的分子式应该为 $C_{26}H_{38}S$. 若以 S_1 表示该类分子中含有 1 个硫原子的杂原子化合物, 在 *m/z* 397 处鉴定出的 S_1 类化合物还有 $C_{28}H_{29}S$, $C_{26}H_{53}S$. 这些 S_1 类化合物具有相同的整数分子质量, 相邻质谱峰的精确质量差距为 CH_2 质量数(14); 单个分子中存在 2 个(S_2)及 3 个(S_3)硫原子的化合物也有较高丰度, 同时还鉴定出 OS_2($C_{24}H_{29}OS_2$, $C_{23}H_{41}OS_2$), OS ($C_{27}H_{25}OS$, $C_{26}H_{37}OS$)的含氧有机硫化合物. 根据精确的质量值, 还可以计算出分子中含有的 ^{13}C 数, 这些同位素在质谱分辨率不够高时将严重影响化合物的鉴定.

江汉盆地原油中 $C_{26}H_{53}S$ 显示非常高的相对丰度, 由于质谱仪器的分析动态范围有限(约为 10^3), 该化合物的高丰度将抑制相对丰度较低化合物的检测, 使其检测到的硫化合物数量相对较少. 钟 71 井原油谱图稍显复杂, 但是并不能说明含硫化合物的绝对数量, 质谱图显示的仅为相对丰度.

一张质谱图中包含上万张质谱峰. 数据处理程序根据质谱峰的精确质量, 只确定出超过 95%的质谱峰所对应的分子式. 鉴定出的化合物类型有: S_3, S_2, S_1, OS_2, OS, O_2S_2, O_2S, NS 和 NOS. 由于同一类型化合物中存在不同的分子缩合程度, 可以等效双键(Double Bond Equivalent, DBE)来表示分子中环和双键的数量, 每一种 DBE 对应不同碳原子数的一个化合物系列. 图 3 为几个原油中有机硫化合物的杂原子类型分布图. 图 4 是 S_1 类化合物 DBE 和碳数分布图对比, 图中圆点直径代表化合物的相对丰度.

在分析的几个原油中, S_1 类化合物的相对丰度均为最高, 其次为 S_2 和 SO 化合物. 有机硫化合物的分子碳原子数分布范围在 C_{10}~C_{60}, 以 C_{15}~C_{35} 为主; DBE 值分布在 0~20.

虽然高分辨质谱分析结果不能直接说明结构信息, 但根据 DBE 值和碳原子数可以推测大多数化合物的结构类型(图 4). 鉴定出有机硫化合物的最小 DBE 值为 0, 对应链状硫醚类化合物; DBE 值为 1 和 2 的硫化物对应 1 环和 2 环的环硫醚; DBE 值为 3 的有机硫化合物可能是 3 环环硫醚, 也可能是噻吩类; 更高 DBE 值的硫化物对应的可能性结构更多. 链状硫醚(DBE=0)在所分析的原油中相对含量很低, 尽管这些原油的硫含量非常高, 而且含有大量的硫醚类化合物. 这一结果说明石油中的链状硫醚含量很低, 也可以解释为什么在石油中难以检测到链状硫醚.

近年来基于 FT-ICR MS 分析对石油中有机硫化合物的认识有了很大进展, 研究对象包括原油(Panda

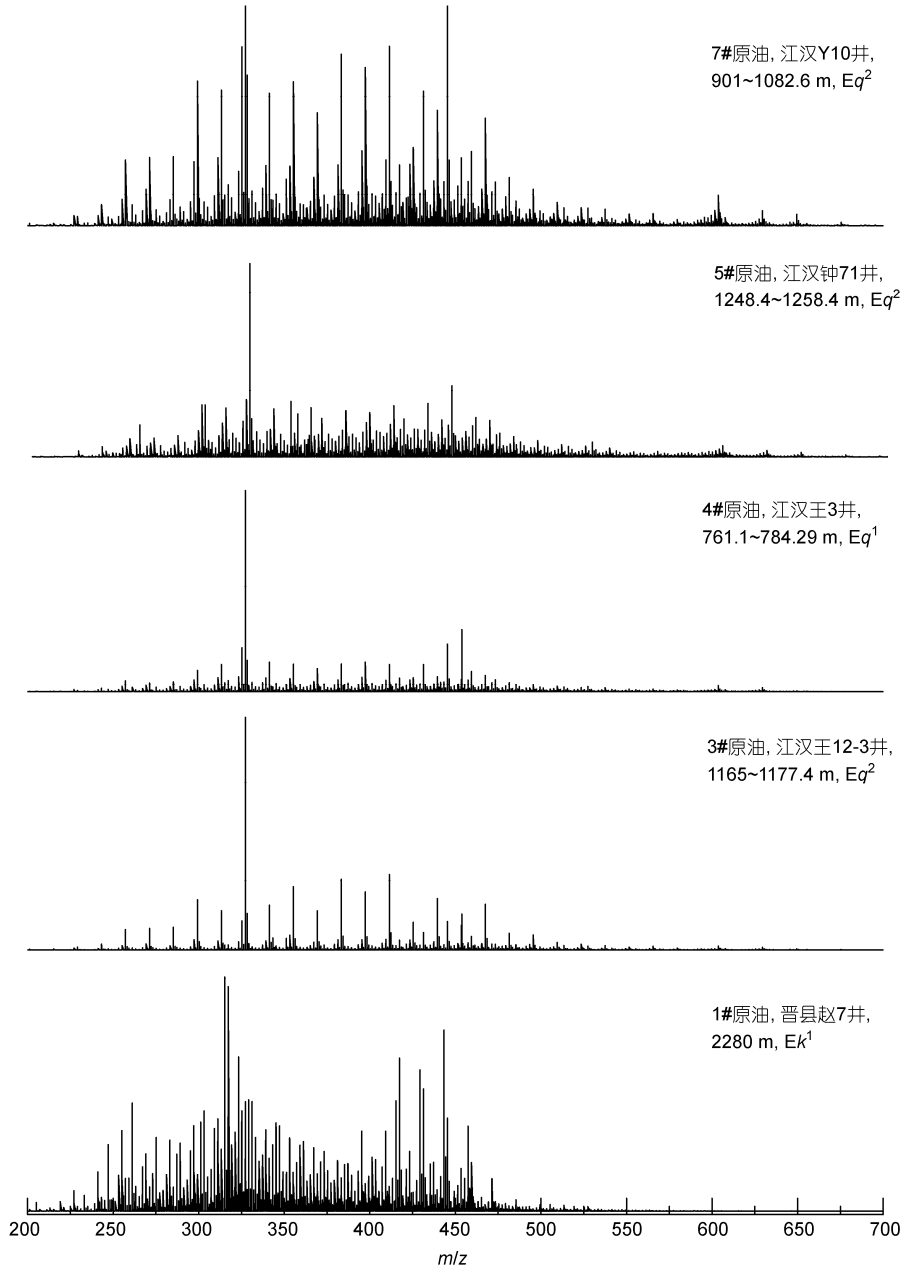

图 1　高硫原油甲基锍盐的 ESI FT-ICR MS 谱图对比

等, 2007; Liu 等, 2010a, 2010b)、重馏分油(Liu 等, 2011)、渣油(Liu 等, 2010a)、油砂沥青(Shi 等, 2010a)、岩石油沥青(Walters 等, 2011)以及从这些样品中分离出的各种族组分(Liu 等, 2010b). 结果表明硫化物大多以噻吩型化合物为主, 但噻吩类相对含量不高, 主要是苯并噻吩和二苯并噻吩类(Li 等, 2012). 与上述研究结果相比, 本文中的原油样品的一个主要特征是硫醚类化合物含量高, 1~2 环的环硫醚在两个地区原油中相对含量均较高, 尤其是江汉原油中的有机硫化合物大部分是 1 环环硫醚. 两个地区原油 S_1 类硫化物的 DBE－碳数分布差异明显: 晋县原油中存在较多的高 DBE 硫化物, 这些化合物可能是多环硫醚也可能是噻吩类化合物. C_{30} 附近异常高丰度可能来自含硫甾烷类化合物, 该类化合物在饱和烃样品中

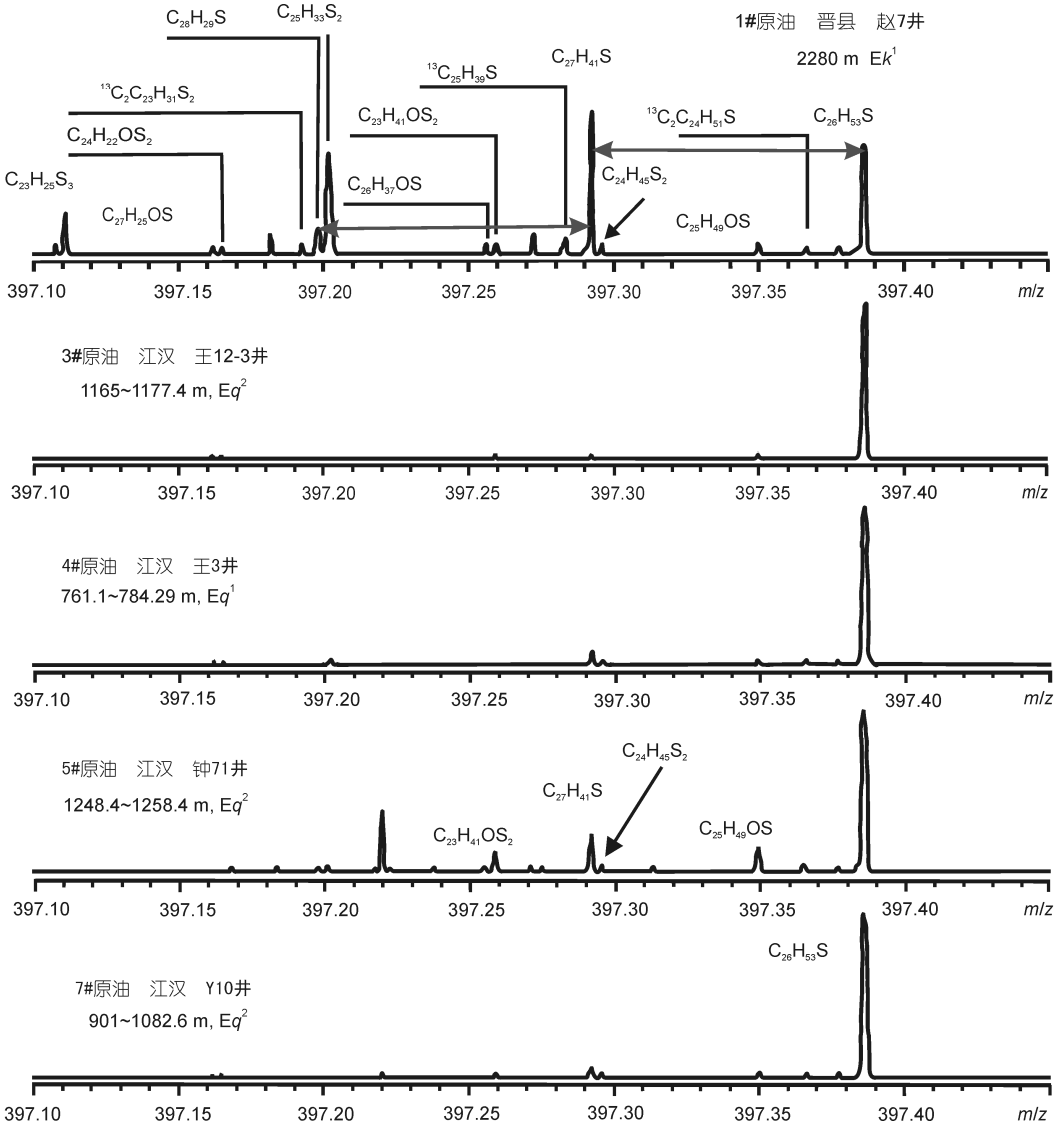

图 2 原油甲基锍盐的 ESI-FT ICRMS 质谱图局部放大(*m/z* 397.1~397.5)图

曾被检出(卢鸿等, 2013), 这些化合物极少存在于常规原油中.

2.2 有机硫分布的差异原因

首先, 看有机硫化合物的碳数分布差异. 江汉盆地原油高丰度有机硫化合物的碳数主要在 C_{20}~C_{21}, 这主要是植醇、植烷类的碳数分布, 与该地区高丰度的植烷报道(彭平安等, 1989; 傅家谟和盛国英, 1991, 1992)相吻合; 晋县凹陷原油中高丰度有机硫化合物的碳数主要是C_{19}~C_{22}和C_{26}~C_{30}这两个分布域, 恰好是短链甾烷和规则甾烷类的碳数分布范围(盛国英等, 1988; 曾宪章等, 1989; 潘志清等, 1991; 张文龙等, 2000; 王建等, 2009; 陈腾水等, 2009); C_{23}~C_{26} 范围内也有一些有机硫化合物的分布, 这与原油中检出的 C_{23}~C_{26} 短链甾烷和短链甾烯(潘志清等, 1991; 张文龙等, 2000; 陈腾水等, 2009; Lu 等, 2009, 2011)的范围也是吻合的(见表 2). 因此, 晋县凹陷原油中的硫主要是与碳数连续分布的甾类化合物结合形成的, 构成本文中高丰度、碳数分布广泛的有机硫化合物. 众多化合物中只有甾类是广泛硫化的, 因为甾醇由于含有双键、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(Schouten 等, 1993; Schaeffer 等,

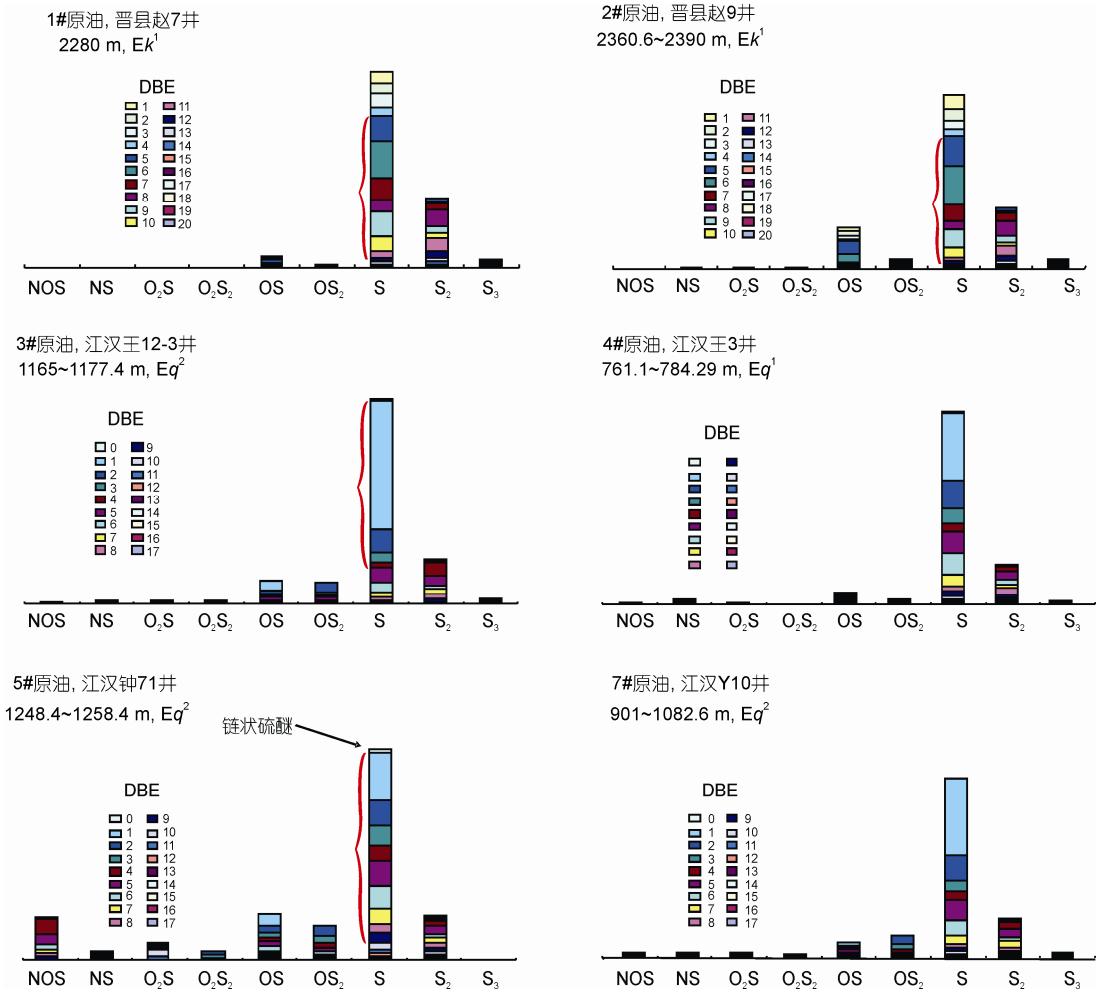

图 3　原油中 NOS 杂原子基团及其缩合度 DBE 的分布对比

1995; Hartgers 等, 1997).

其次, 从有机硫化合物的成岩演化作用趋势图(Sinninghe Damsté 和 de Leeuw, 1990)可以看出, 无机硫通过链状烯烃的加成作用, 首先形成烷基噻吩类化合物, 然后变成烷基四氢噻吩类化合物, 再通过苯环的并入形成苯并噻吩类、二苯并噻吩类化合物; 也就是说, 随着硫化的深入进行, 苯环的并入本身就自然增加了 DBE 值. 显然, 江汉盆地原油中检出的烷基噻吩类、烷基四氢噻吩类化合物(潘志清等, 1988; 彭平安等, 1989), 只是轻度硫化植烷酸、植醇(羧酸、烯醇)等的结果; 而晋县凹陷高硫稠油中检出的苯并噻吩类、二苯并噻吩类、苯并萘噻吩类化合物(潘志清等, 1988; 包建平等, 2006; Lu 等, 2009), 尤其是碳数分布广泛的高丰度含硫甾烷, 则是深度硫化甾醇、甾烯等的结果.

最后, 要从无机硫的存在形式及其进入到有机质结构中的途径来考虑. 在成岩早期的盐湖相、未固结成岩的湖泊底泥沉积物中, 硫的存在形式如下: (1) 气体的 H_2S, 可以被江汉盆地出现的具有反羧酸循环的绿硫菌等利用; (2) 水溶液中的硫酸根离子(SO_4^{2-})和硫氰根离子(HS^-); (3) 固体介质中的硫酸盐和黄铁矿等; (4) 生物大分子中的硫酯(Thioester).

硫酯有两种形成途径(维基百科, http://en.wikipedia.org): 可由一个硫原子和一分子酰基(烷烃与一碳氧双键分子形成共价键, 可看成有机酸脱羟基而成的有机根)共价结合形成(通式为 R–S–CO–R′); 或者由脂键中的酰基上的氧原子为硫原子所取代(通式是 R–O–CS–R′). 简单地说, 一个巯基(通式为

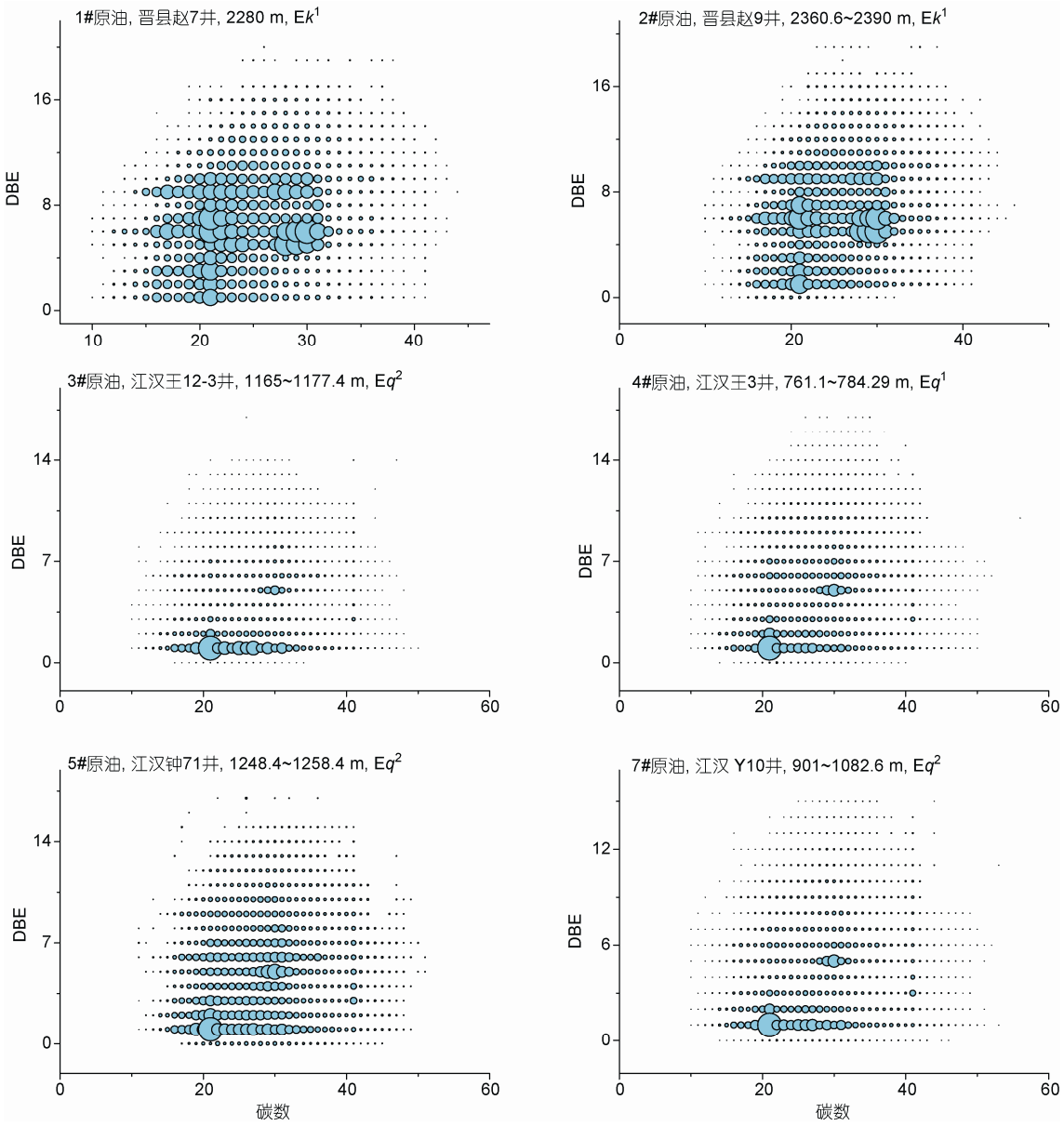

图 4　原油有机含硫化合物缩合度及碳数分布对比

R–SH)和一个羧基(R′–COOH)结合就可形成硫酯, 结合过程中释放一分子水, 产物就是 R–S–CO–R′. 因此, 硫酯的地球化学意义就在于通过微生物作用下的硫酸盐同化进入有机化合物中, 继而以生物初级生产(甾醇)形成的有机化合物的形式进入到沉积物中. 在塞士顿湖, 硫主要以硫酯和碳键合硫的氨基酸等形式出现, 就充分说明了这一点(Losher 等, 1993). 在苏黎世湖的沉积物和浮游有机质中, 几乎所有的硫都以有机形式键合, 硫酯占总沉积硫的 30%~40%, 是最大的单个硫储体, 它和碳键合硫是唯一有意义的硫化合物(Losher 等, 1993). 这就从总量上说明了硫酯的作用, 也说明了生物残留烃(王静和秦建中, 1994; 秦建中等, 1997; 梁狄刚等, 2001)的可能存在: 咸化程度较高的沉积水体往往出现层状, 在水体表层由于盐类矿物较多和氧气较充分, 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的 H_2S 环境, 厌氧菌发育, 沉积的死亡浮游水生生物(初级生产力)尸体经厌氧细菌的作用, 使源源不断的硫与稳定

的甾类结合, 以可溶生物残留烃类沉降、沉积保存下来, 构成本文中有机硫化合物广泛的碳数分布范畴.

无机硫进入到有机质结构中有如下几种可能的化学机制(Francois, 1987; Losher 等, 1993): (1) 以 H_2S 形式进入链状化合物, 形成硫醚等; (2) 以硫氰根离子(HS^-)形式进入; (3) 以复硫化物与有机质反应而成. 其中, 复硫化物是硫化物与单质硫反应形成的, 或是作为 H_2S 氧化的中间产物; (4) 以硫酸盐同化进入到有机化合物结构中.

替换反应:　$R–C–OH+H_2S \rightarrow R–C–SH–H_2O$　(1)

加成反应:　$R–HC\equiv A+HS^- \rightarrow R—HC(=A^-)(–HS)$　(2)

复硫化物反应:　$R-NH+HS_n^- \rightarrow R-N-S_n^-+2H^+$　(3)

硫酸盐同化:

$$R—C(=O)(–OH) + SO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow R—C(=O)(–SO_3) + H_2O \quad (4)$$

按照这一理论, 根据有机硫化合物的结构式和分布, 江汉盆地主要发育的是一环的环状硫醚等, 因此, 主要是按照反应式(1)和(2)来进行的; 晋县凹陷原油中不仅具有 DBE=1-3 的硫醚类化合物, 还有更多的苯并噻吩类、二苯并噻吩类、苯并萘噻吩类高缩合度有机硫化合物, 更具有高丰度、碳数分布广泛的含硫甾烷. 因此, 反应式既具有式(1)和(2), 又具有式(3)和(4), 说明有机硫化合物还可能是以复硫化物或者硫酯等复杂的硫化形式形成的.

3　结论

傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)具有超高的分辨率, 能够根据离子质量精确测定石油混合物中单一分子峰 C, H, O, N 和 S 的元素组成, 实现真正从分子元素组成层次上研究石油中各种复杂混合物的化学组成. 通过甲基衍生化的前处理, 可以实现原油整体上全组分中有机硫化合物的 FT-ICR MS 分析, 对硫的整体分布状况(杂原子对、碳数和缩合度等)提供了全景概貌分析, 避免了常规 GC/MS 只对饱和烃和芳烃馏分分析的局限性.

原油甲基衍生化的 ESI FT-ICR MS 分析表明: 中国下第三系典型膏盐、盐湖相沉积盆地原油中的硫分布状况明显不同. 其中, 江汉原油高丰度有机硫化合物主要是 DBE=1 的系列, 反映链状硫醚较少, 主要是一环的环硫醚类化合物, 说明主要是环烷中的碳原子被硫取代. 其中, 丰度最高的有机硫化合物分子式是 $C_{21}H_{43}S_1$, 碳数(C_{21})与植烷、植醇等一致, 也与该地区报道的高丰度植烷相吻合. 环硫醚与烷基噻吩、烷基四氢噻吩等有机硫化合物的出现, 可能是利用 H_2S 和硫氰根离子等形式进入植烷酸、植醇等有机质的轻度硫化结果.

表 2　晋县凹陷和江汉盆地检出的特征生物标志物与有机硫化合物对比

序号	分类	江汉盆地	文献	晋县凹陷	文献
1	生物标志化合物	偶碳优势正构烷烃	江继纲, 1988; 彭平安等, 1989	C_{20}~C_{26} 短链甾烷	潘志清等, 1991
2		植烷	江继纲, 1988; 彭平安等, 1989	C_{19}~C_{26} 短链甾烯	陈滕水等, 2009; Lu 等, 2009
3		烷基苯	彭平安等, 1989	短链羊毛甾烷	Lu 等, 2011
4		C_{31}~C_{35} 升藿烷	Fu 和 Sheng, 1989	地芰烷	王建等, 2009
5		伽马蜡烷	Fu 等, 1990; 傅家谟和盛国英, 1991; 彭平安等, 1989	异常丰富甾烷	盛国英等, 1988
6		卟啉化合物	彭平安等, 2000; 林壬子等, 1993	C_{24}~C_{30} 四环萜烷	陈滕水等, 2009; Lu 等, 2009
7	有机硫化合物	长链烷基噻吩	盛国英等, 1986, 1987; Sheng 等, 1987; 刘琼和何生, 2008	长链烷基噻吩	潘志清等, 1988
8		长链烷基四氢噻吩	盛国英等, 1986, 1987; Sheng 等, 1987	长链烷基四氢噻吩	潘志清等, 1988
9		双噻吩		二苯并噻吩	潘志清等, 1988
10		三噻吩		烷基苯并噻吩	Lu 等, 2009
11		硫化环己烷			
12		含硫甾烷		含硫甾烷	卢鸿等, 2013

晋县凹陷高硫重质稠油芳烃馏分中主要是苯并噻吩和二苯并噻吩类化合物, 说明有机硫化合物绝大多数是以苯环、噻吩环形式稠合到不同碳数的有机硫化合物中. 使得有机硫化合物 DBE 分布范围较宽, 高达 20 以上(1~20^{+}), 高丰度主体有机硫化合物 DBE 值介于 1~10; 那些碳数分布介于 20~31 的有机硫化合物, 与该地区原油中检测出的甾烯和甾烷碳数分布相吻合. 有机硫化合物分布的复杂性及其与生物标志物的吻合性, 说明无机硫不仅可以H_2S和硫氰根离子形式, 还可能以复硫化物或者硫酯等更复杂的形式进入到甾醇、甾烯等有机化合物结构中.

因此, 晋县凹陷和江汉盆地虽然同属下第三系盐湖相膏盐盆地, 都发育有碳酸盐-蒸发岩沉积, 但在不同微生物作用下硫的化学成岩演化明显不同: 江汉盆地可能是以绿硫菌、紫硫菌等光合作用硫细菌利用 H_2S 和硫氰根离子的形式, 使得硫进入到羧酸、烯醇等环烷中生成环硫醚类化合物, 属轻度硫化结果; 晋县凹陷水体沉积物中广泛发育大量的硫酸盐还原菌等, 可通过微生物作用下的硫酸盐同化, 以复硫化物和硫酯等更复杂的形式, 直接以生物初级生产力的形式(甾醇)进入到甾醇、甾烯等有机化合物和沉积物中, 属深度硫化结果. 硫酯等生物大分子的形成和存在, 使得晋县凹陷未熟油、低熟油以生物残留烃的形成机理成为可能. 最终, 硫化的差异导致两个地区具有明显不同的生物标志物组合特征、有机硫化合物分布乃至不同的未熟油-低熟油生油机理.

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

包建平, 朱翠山, 马安来. 2008. 江汉盆地烃源岩中甲基化烷基色瞒系列的分布及其与成熟度的关系. 中国科学 D 辑: 地球科学, 38(增刊): 31–37

陈军红, 傅家谟, 盛国英,等. 1991. 江汉和泌阳盆地中卟啉化合物的分布. 石油与天然气地质, 12: 136–142

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

傅家谟, 盛国英. 1991. 中国陆相原油的成因和生物标志物组成特征. 沉积学报, 9: 1–7

傅家谟, 盛国英. 1992. 中国分子有机地球化学研究进展. 沉积学报, 25–39

江继纲. 1988. 江汉盆地重质油的地球化学特征及成因. 石油勘探与开发, 4: 39–43

李林强, 林壬子. 2005. 利用芳烃化合物研究东濮凹陷西斜坡地区原油成熟度. 沉积学报, 23: 361–366

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

林壬子, 汪双清, 徐丽娜, 等. 1993. 潜江凹陷第三系地卟啉的类型及其地球化学意义. 石油勘探与开发, 20: 23–32

刘琼, 何生. 2008. 江汉盆地西南缘原油中含硫化合物的分布特征及其地球化学意义. 地质科技情报, 27: 56–62

刘颖荣, 刘泽龙, 胡秋玲, 等. 2010. 傅里叶变换离子回旋共振质谱仪表征 VGO 馏分油中噻吩类含硫化合物. 石油学报(石油加工), 26: 52–59

卢鸿, 王庆涛, 江林香, 等. 2013. 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, doi: 10.1360/072012-364

Losher A J, Kelts K R, 韦朝阳. 1993. 淡水湖泊沉积物中有机硫的固定作用及 C/S 比值的意义. 地质地球化学, 6: 40–46

潘娜, 史权, 徐春明, 等. 2010. 直馏柴油中硫化物甲基锍盐合成及电喷雾-高分辨质谱分析. 分析化学, 38: 413–416

潘志清, 黄第藩, 林壬子. 1988. 盐湖相原油和生油岩中芳烃及硫化芳烃的分布特征. 石油与天然气地质, 9: 370–378

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, 傅家谟, 盛国英, 等. 1989. 膏盐沉积环境浅成烃类的有机地球化学特征. 中国科学 B 辑: 化学, 1: 84–92

彭平安, 盛国英, 傅家漠, 等. 2000. 盐湖沉积环境未成熟油的成因与碳酸盐沉积阶段沉积的有机质有关. 科学通报, 45(增刊 1): 2689–2694

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

沈平, 王万春, 张晓宝, 等. 1998. 用原油 GC-AED 苯并噻吩类谱图判识沉积环境及成熟度. 中国科学 D 辑: 地球科学, 28: 187–192

盛国英, 傅家谟, Brassell S C, 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, 138–146

盛国英, 傅家英, 江继纲, 等. 1987. 原油与生油岩中脱羟基维生素 E 的发展及意义. 中国科学 B 辑, 4: 423–428

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

史权, 董智勇, 张亚和, 等, 2008. 石油组分高分辨质谱的数据处理. 分析测试学报, 27(增刊 1): 246–248

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, 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

王培荣. 1993. 生物标志物质量色谱图集. 北京: 石油工业出版社
王锐良, 傅家谟, 盛国英, 等. 1989. 盐湖沉积物中微生物输入的脂肪酸生物标志化合物. 中国科学 B 辑, 6: 635–644
王铁冠, 何发岐, 李美俊, 等. 2005. 烷基二苯并噻吩类:示踪油藏充注途径的分子标志物. 科学通报, 50: 176–182
杨志琼, 童育英, 樊兆安. 1983. 江汉盐湖盆地原油及生油岩中生物标记化合物的特征及其地质意义. 石油与天然气地质, 4: 269–282
曾宪章, 梁狄刚, 王忠然, 等. 1989. 中国陆相原油和生油岩中的生物标志物. 兰州: 甘肃科学技术出版社
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
Francois R, 1987. A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. Geochim Cosmochim Acta, 51: 17–27
Fu J, Sheng G, Xu J, et al. 1990. Application of biological biomarkers in assessment of the paleoenvironments of Chinese non-marine sediments. Org Geochem, 16: 769–779
Fu J, Sheng G. 1989. Biological marker composition of typical source rocks and related crude oils of terrestrial origin in The People's Republic of China: A review. Appl Geochem, 4: 13–22
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
Li S, Shi Q, Pang X, et al. 2012. Origin of the unusually high dibenzothiophene oils in Tazhong-4 oilfield of tarim basin and its implication in deep petroleum exploration. Org Geochem, 48: 56–80
Liu P, Xu C, Shi Q, et al. 2010a. Characterization of sulfide compounds in petroleum: Selective oxidation followed by positive-ion electrospray fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Anal Chem, 82: 6601–6606
Liu P, Shi Q, Chung K, et al. 2010b. Molecular characterization of sulfur compounds in Venezuela crude oil and its SARA fractions by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Energy Fuels, 24: 5089–5096
Liu P, Shi Q, Pan N, et al. 2011. Distribution of sulfides and thiophenic compounds in VGO subfractions: Characterized by positive-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Energy Fuels, 25: 3014–3020
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
Lu H, Sheng G Y, Peng P A, et al. 2011. Identification of C_{24} and C_{25} lanostanes in Tertiary sulfur rich crude oils from the Jinxian Sag, Bohai Bay Basin, Northern China. Org Geochem, 42: 146–155
Marshall A G, Rodgers R P. 2004. Petroleomics: The next grand challenge for chemical analysis. Acc Chem Res, 37: 53–59
Müller H, Andersson J T, Schrader W, et al. 2005. Characterization of high-molecular-weight sulfur-containing aromatics in vacuum residues using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Anal Chem, 77: 2536–2543
Panda S K, Andersson J T, Schrader W, et al. 2009. Characterization of supercomplex crude oil mixtures: What is really in there? Angew Chem-Int Edit, 48: 1788–1791
Panda S K, Schrader W, al-Hajji A, et al. 2007. Distribution of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in Three Saudi Arabian crude oils as determined by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Energy Fuels, 21: 1071–1077
Purcell J M, Juyal P, Kim D G, et al. 2007. Sulfur speciation in petroleum: Atmospheric pressure photoionization or chemical derivatization and electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Energy Fuels, 21: 2869–2874
Rodgers R P, Schaub T M, Marshall A G. 2005. Petroleomics: MS returns to its roots. Anal Chem, 77: 20–27
Schaeffer P, Reiss C, Albrecht P. 1995. Geochemical study of macromolecular organic matter from sulfur-rich sediments of evaporitic originn (Messinian of Sicily) by chemical degradations. Org Geochem, 23: 567–581
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
Sheng G, Fu J, Brassell S C, et al. 1987. Sulphur-containing compounds in sulphur-rich crude oils from hypersaline lake sediments and their geochemical implications. Chin J Geochem, 6: 115–126
Shi Q, Pan N. 2013. Characterization of middle-temperature gasification coal tar. Part 3: Molecular composition of acidic compounds. Energy Fuels, 27: 108–117
Shi Q, Pan N, Liu P, et al. 2010a. Characterization of sulfur compounds in oilsands bitumen by methylation followed by positive-ion electrospray ionization and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Energy Fuels, 24: 3014–3019
Shi Q, Zhao S, Long H, et al. 2010b. Distribution of acids and neutral nitrogen compounds in a Chinese crude oil and its fractions: Characterized by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Energy Fuels, 24: 4005–4011
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. In: Durand B, Behar F, eds. Advances in Organic Geochemistry. Org Geochem, 16: 1077–1101
Walters C C, Qian K, Wu C, et al. 2011. Proto-solid bitumen in petroleum altered by thermochemical sulfate reduction. Org Geochem, 42: 999–1006