

烷基二苯并噻吩类化合物的运移示踪:基于驱替实验和分子模拟的研究

严刚^{1,2}, 徐耀辉², 刘保磊³, 孙砚泽⁴, 李姗姗², 赵守钰², 钟鸣⁵

[1. 长江大学 非常规油气省部共建协同创新中心, 湖北 武汉 430100; 2. 长江大学 资源与环境学院 油气地球化学与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430100; 3. 长江大学 油气钻采工程湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430100; 4. 中国石油 长庆油田分公司 勘探开发研究院, 陕西 西安 710018; 5. 中国地质大学(北京) 能源学院, 北京 100089]

摘要:原油中烷基二苯并噻吩类化合物沿运移路径的分布,除了受地质色层分馏效应的影响,还受到有机质来源、成熟度、沉积环境等多种因素的影响。为了研究地质色层分馏效应单一因素下烷基二苯并噻吩类的运移示踪规律,在驱替模拟实验的基础上,用气相色谱-质谱方法剖析了驱替路径上该类化合物的分布特征和运移分馏规律,并从分子模拟角度进行了佐证。结果表明:随着运移距离的增加,吸附油中二苯并噻吩(DBT)、甲基二苯并噻吩(MDBT)和二甲基二苯并噻吩(DMDBT)的绝对浓度均呈现递减趋势;参数4-/1-MDBT、4,6-/(1,4+1,6)-DMDBT和4,6-/2,4-DMDBT显著减小,而参数2,4-/(1,4+1,6)-DMDBT和(2,6+3,6)/(1,4+1,6)-DMDBT则呈现出显著的上升趋势。根据分子模拟结果,发现烷基二苯并噻吩类与水介质之间吸附作用的强弱同时与化合物的Connolly分子表面积及偶极矩紧密相关,表面积和偶极矩越大,分子越容易与地层介质中的水分子发生吸附作用,且分子偶极矩的差异影响更显著。

关键词:烷基二苯并噻吩;Connolly分子;地质色层分馏效应;驱替实验;分子模拟;油气运移

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Tracer analysis of alkyl dibenzothiophenes migration based on displacement experiment and molecular simulation

YAN Gang^{1,2}, XU Yaohui², LIU Baolei³, SUN Yanze⁴, LI Shanshan², ZHAO Shouyu², ZHONG Ming⁵

[1. Hubei Cooperative Innovation Center of Unconventional Oil and Gas, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China; 2. Hubei Key Laboratory of Petroleum Geochemistry and Environment, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China; 3. Hubei Key Laboratory of Oil and Gas Drilling and Production Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China; 4. Exploration and Development Research Institute of PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an, Shaanxi 710018, China; 5. School of Energy and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100089, China]

Abstract: The distribution of alkyl dibenzothiophenes in crude oil along the migration pathway are under the effect of various factors such as geochromatographic effect, source, maturity, and depositional setting of the organic matter. To investigate the migration traces of alkyl dibenzothiophenes merely under the geochromatographic effect, we discuss the distribution characteristics and migration fractionation patterns of these compounds along the displacement pathway by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), following the simulation experiments on displacement. Furthermore, the migration fractionation mechanism is verified by molecular simulation. The results indicate that with migration, the absolute concentration of dibenzothiophene (DBT), methyl dibenzothiophene (MDBT) and dimethyl dibenzothiophene (DMDBT) in the adsorbed oil shows a decreasing trend, parameters 4-/1-MDBT, 4,6-/(1,4+1,6)-DMDBT and 4,6-/2,4-DMDBT tend to significantly decline, parameters 2,4-/(1,4+1,6)-DMDBT and (2,6+3,6)/(1,4+1,6)-DMDBT present a significantly rise trend on the other hand. The molecular simulation results show that the adsorption capacity of alkyl dibenzothiophenes in crude oil and aqueous medium is closely related to the surface area of Connolly molecule, a

收稿日期:2022-11-06;修订日期:2023-01-05。

第一作者简介:严刚(1991—),男,博士研究生,有机地球化学。E-mail: 202073036@yangtzeu.edu.cn。

通讯作者简介:徐耀辉(1972—),男,教授、博士生导师,有机地球化学和油气成藏。E-mail: yaohuixu@126.com。

基金项目:长江大学非常规油气省部共建协同创新中心开放基金项目(UOGBX2022-03);国家自然科学基金项目(41972122,42172139)。

compound, and dipole moment. In general, the larger the surface area and dipole moment, the stronger its adsorption capacity, and the molecular dipole moment is dominant among these two influential factors.

Key words: alkyl dibenzothiophene, Connolly molecule, geochromatographic effect, displacement experiment, molecular simulation, hydrocarbon migration

引用格式:严刚,徐耀辉,刘保磊,等. 烷基二苯并噻吩类化合物的运移示踪:基于驱替实验和分子模拟的研究[J]. 石油与天然气地质,2023,44(2): 510-520. DOI:10. 11743/ogg20230220.

YAN Gang, XU Yaohui, LIU Baolei, et al. Tracer analysis of alkyl dibenzothiophenes migration based on displacement experiment and molecular simulation[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(2): 510-520. DOI:10. 11743/ogg20230220.

油气运移贯穿了整个油气成藏历史,在生、排、运、聚和散各个环节中均起到了重要的纽带作用,油气运移路径的精细解剖是决定勘探成效的关键因素之一^[1-3]。原油运移示踪是指根据已发现油藏中原油的物理性质和多种地球化学指标,重建与示踪成藏过程中石油充注的方向和路径,从而确定油藏充注点的位置,预测烃源灶的方位,这一过程的基本原理在于成熟度梯度原理和地质色层分馏效应^[4-5]。在一个油藏/油田或者一个含油气区带范围内,源自同一烃源灶的原油,不同类型或者同种类型不同异构体的化合物,由于结构和性质的不同,在运移过程中与地层介质发生的吸附作用会存在差异,导致某些特定化合物的含量会发生显著变化,因而可利用一些化合物绝对含量或相对含量的变化来示踪石油运移的轨迹与方向^[6]。

常用来确定油气运移路径和方向的方法一般主要包括流体势法^[7-10]、传统地球化学法^[11-12]、原油微量金属元素及同位素示踪法^[13-14]等,其中地球化学法应用最为广泛。原油在运移过程中,受到地质色层分馏效应的影响,其物性特征(如黏度、密度等)和化学组成均会沿运移路径发生一系列变化。就目前而言,地球化学法示踪油气运移主要涉及5类:①油气组成与物理性质;②生物标志化合物;③含氮化合物;④含硫化合物;⑤碳同位素^[15]。自从砂岩储层中原油充注模型建立以来^[4],咔唑、苯并咔唑及其烷基取代同系物作为油藏地球化学研究中广泛应用于油气运移方向和充注途径示踪的分子标志物被不断报道^[16-18]。在随后的研究中,有学者发现石油中的烷基二苯并噻吩(DBTs)、烷基二苯并呋喃(DBFs)与咔唑具有相似的化学结构,且二者结构中分别含有的硫原子(S)和氧原子(O)具有电负性与孤对电子,极易与周缘介质中的氢原子形成氢键,从而导致这些分子化合物被吸附而引起运移分馏效应,并提出1-/4-甲基二苯并噻吩(1-/4-MDBT)、2,4-/1,4-二甲基二苯并噻吩(2,4-/1,4-DMDBT)、4,6-/1,4-二甲基二苯并噻吩(4,6-/1,4-DMDBT)、1-/4-甲基二苯并呋喃(1-/4-MDBF)等相关运移示踪参数,且这些

参数在实际油藏研究中得到了很好的应用^[19-24]。但在以往的研究中获取参数的做法,通常都是从实际生产油田的采油井或者含油层抽提物获得样品,通过气相色谱-质谱(GC-MS)方法对相关化合物进行识别鉴定与定量分析,然后根据构造平面上相关参数的等值线递变趋势来判断油气运移的方向。但是,这些油样的分子组成除了受地质色层分馏效应的影响之外,同时也会受到物源输入、沉积环境、生物降解等多种地质因素的综合影响^[25-27]。尤其需要注意,成熟度对相关运移示踪参数的影响,因为烷基二苯并噻吩类参数1-/4-MDBT、2,4-/1,4-DMDBT、4,6-/1,4-DMDBT和(2,6+3,6)/1,4-DMDBT,往往同时具有表征有机质成熟度和油气运移分馏效应的双重属性^[22,28-29]。

数值模拟和室内驱替模拟技术成为了油气运移研究的重要手段^[30-32],这为排除其他因素对原油中化合物地质色层分馏效应研究的影响提供了一个思路。同时,随着分子模拟方法的出现,越来越多的学者将其运用到油气运移示踪的理论研究^[33]。广义的分子模拟主要包括以量子力学为主和以经典牛顿力学为主的分子模拟,前者通常进行分子性质的一些量化计算,主要为分子轨道计算,方法一般包括从头计算、半经验计算和密度泛函理论计算;后者主要包括分子力学、蒙特卡罗及分子动力学模拟^[34]。杨禄等^[35]运用简单的Connolly分子表面计算方法,论证了石油中甲基二苯并噻吩在运移过程中的地质色层分馏效应机理;Yang等^[36]通过分子模拟方法计算了甲基二苯并噻吩甲基化、去甲基和甲基迁移的可能途径;Zhu等^[37]计算了苯基二苯并噻吩(PhDBT)各异构体的热力学性质,并提出了相关成熟度参数2-/4-PhDBT;Wang等^[38]则用分子模拟研究发现1-甲基二苯并呋喃在白云石表面的吸附能高于4-甲基二苯并呋喃;Han等^[39]用密度泛函理论和分子动力学计算了烷基咔唑各异构体的极性以及它们与水和 α -石英的吸附能,讨论了咔唑类运移指标的有效性及其影响因素。分子模拟技术已经使得从分子的化学性质角度,解释和研究原油中极性分子在

地层介质中的吸附过程成为可能,可为相关的研究提供可靠的理论依据和内在的化学机理支撑。

本文以原油中烷基二苯并噻吩类化合物为研究对象,借助室内驱替模拟实验方法,通过气相色谱-质谱分析方法剖析烷基二苯并噻吩类化合物总量及不同构型烷基二苯并噻吩在驱替路径上的分布特征,探讨在地质色层分馏效应单一作用下相关运移示踪参数的有效性,并尝试从分子模拟角度对其运移分馏机理进行佐证,以期为其他运移示踪参数的研究提供可行的技术和方法借鉴。

1 样品与实验

1.1 样品

原油驱替模拟实验在一根外直径4.0 cm、内直径2.5 cm、长120.0 cm的圆柱形填砂管上进行。为了更直观地观察驱替现象,填砂管外壁由透明度较好的亚克力材料制成,内部充填所用石英砂目数为80~100,在填充之前所有石英砂均被放入马弗炉中在450℃温度下加热24 h以去除有机污染,然后冷却备用。实验所用原油取自渤海湾盆地秦皇岛油田,由于该原油黏度较大,直接用来驱替较难实现。因此,驱替实验用油为该原油与航空煤油复配形成的模拟油(体积配比1:4),模拟油的黏度为13.15 mPa·s,航空煤油使用前通过中性氧化铝固相吸附柱进行纯化。为了使吸附油中烷基二苯并噻吩类化合物更易于检测,在模拟油中加入了4-MDBT、1-MDBT、4,6-DMDBT和2,8-DMDBT纯物质,质量分别是50.5、3.7、46.2和42.8 mg。所有加入的烷基二苯并噻吩类化合物均为色谱纯,均采购自北京百灵威科技有限公司。

1.2 填砂管的制备

填砂管两端用螺纹结构拧紧,且在两端各装一根不锈钢管线,作为原油驱替的入口端和出口端。石英砂填充之前,用足量的纯化煤油对填砂管柱内壁进行多次冲洗。随后将冷却的石英砂缓慢倒入填砂管内,在填充过程中不断用橡皮锤敲击管柱外壁,使石英砂尽可能填充均匀、紧实。同时,为防止驱替过程中石英砂堵塞管线,在两顶端内部充填适量二氯甲烷抽提过的脱脂棉作为隔挡,制备完成的填砂管如图1所示。

1.3 运移驱替模拟

驱替模拟实验在图2所示的驱替装置上进行,由



图1 驱替实验填砂管实物图

Fig. 1 Picture showing a sand-filled pipe for displacement experiment

于亚克力材质的耐热性能较差,所以驱替模拟实验在室温条件下进行。首先,根据达西公式,用高纯氮气测得填砂管的气测有效渗透率为 $2.400 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。随后,采用质量差法测定填砂管的孔隙度:关闭阀门F、G和I,打开阀门H,真空泵持续抽真空1 h,然后打开阀门G,让NaCl盐水(2.000×10^{-6})靠负压吸入填砂管,待填砂管出口端粉末被盐水完全浸润时,迅速关掉阀门H,打开阀门I。若盐水未从出口端流出,则关掉阀门A、E、G和H,打开阀门B、D、F和I,用驱替泵驱替盐水至出口端盐水流速稳定,取下填砂管,根据公式(1)即饱和和盐水前、后质量差计算其孔隙度。最终填砂管的实测孔隙度为38.30%。

$$\Phi = V_{\text{盐水}} / V_{\text{砂体}} \times 100\% = \Delta m / (\rho_{\text{盐水}} AL) \times 100\% \quad (1)$$

式中: Φ 为孔隙度,%; V 为体积, cm^3 ; Δm 为填砂管饱和和盐水前、后的质量差,g; $\rho_{\text{盐水}}$ 为饱和盐水的密度, 10^3 kg/m^3 ; A 为填砂管柱体横截面积, cm^2 ; L 为填砂管长度,cm。

为尽可能模拟地层中油气充注成藏的过程,本次驱替实验为油驱水过程模拟。为防止模拟油沿管壁发生穿流,以及确保石英砂与油中的化合物充分吸附,驱替过程中将填砂管沿驱替方向呈近 30° 放置。关掉阀门B、D、G和H,打开阀门A、C、E、F和I,打开驱替泵,采用恒定流速模式驱替,流速恒定为0.01 mL/min,模拟油驱替至出口端几乎不再出水时,为了使原油吸附完全,再驱替5.00 mL稀释油后停止驱替,整个驱替模拟实验共持续48 d。

1.4 样品采集

驱替结束后的填砂管从驱替装置上取下,用切割机在距离进口端30.0、60.0和90.0 cm的位置切开,每节长度30.0 cm,其中进口端和出口端各取2.0 cm厚石英砂。为防止切割造成的污染,中间切割端面先各剔除厚约0.5 cm的石英砂,然后两边各取1.0 cm厚石英砂,合计2.0 cm厚度的石英砂作为该距离点的样品。最后用二氯甲烷试剂对各距离点石英砂样品进行索氏热抽提,水浴温度为 60°C ,抽提时间为72 h,洗油后的产物旋蒸干试剂即获得吸附油。

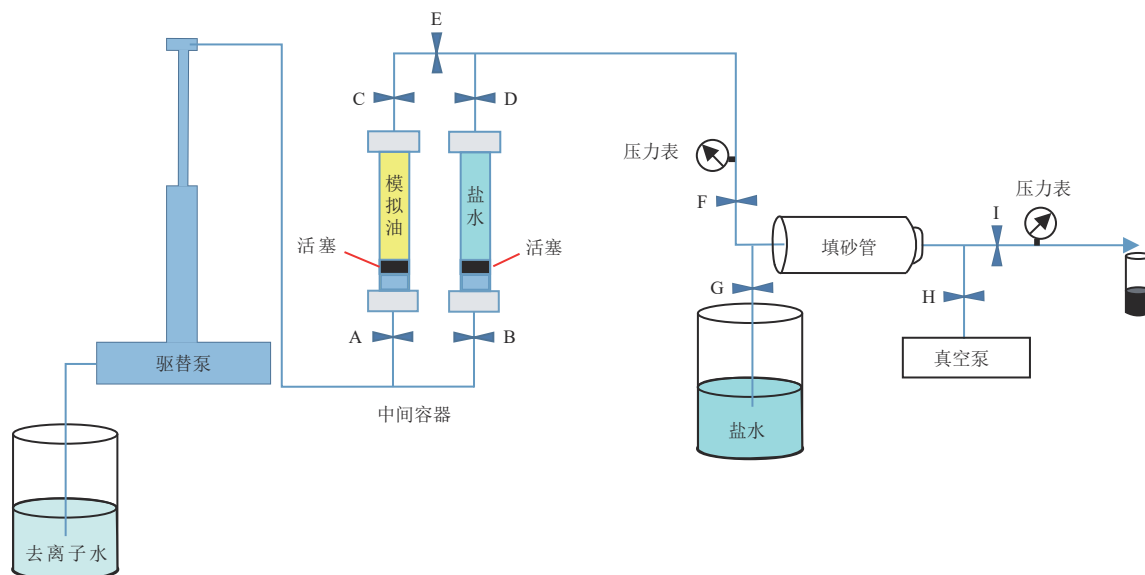


图2 驱替模拟实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram showing the simulation experimental device on displacement
(A—I均为阀门编号。)

1.5 族组分分离与GC-MS分析

取约30 mg的石英砂吸附油,加入适量的正己烷振荡,随后沉淀过夜析出沥青质。去除沥青质后的溶液浓缩至0.5 mL后,转移到氧化铝填充的固相吸附柱中,并依次用正己烷、二氯甲烷和正己烷(体积配比1:2)的混合试剂,以及二氯甲烷和甲醇(体积配比93:7)的混合试剂洗脱出饱和烃、芳烃和非烃组分,对芳烃馏分进行GC-MS分析,分析前在芳烃馏分中加入定量的氘代蒎(D_{10} -蒎, $C_{14}D_{10}$)作为内标,以用于对油中 C_0 — C_2 烷基二苯并噻吩类化合物进行绝对浓度计算。

GC-MS分析在Agilent-7890 B/5977 B MSD气相色谱-质谱联用仪上进行。色谱柱为HP-5MS($60\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),载气为氦气,进样口温度设置为 $300\text{ }^\circ\text{C}$,进样方式为脉冲不分流进样,样品流速保持在 1.0 mL/min 。升温程序为:先以 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速度升高至 $100\text{ }^\circ\text{C}$,后以 $3\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速度升高至 $315\text{ }^\circ\text{C}$,保持20 min。质谱仪为Agilent-5977B四极杆质谱仪,四极杆温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。EI离子源轰击能量为70 eV,温度为 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 。扫描方法为全扫描($50\sim 550\text{ amu}$)和选择离子扫描同时进行,主要离子包括 m/z 128, 142, 156, 170, 178, 184, 192, 198, 206, 212, 220和226等。

1.6 分子模拟

首先采用B3LYP^[40-42]方法6-31G(d,p)基组对所有分子结构进行了优化,在优化的结构基础上计算了分子的偶极矩。结构优化以及分子偶极矩计算都在

Gaussian 16.0程序^[43]上完成。随后,将优化后的构型导入到PerkinElmer公司的Chem 3D软件中,选择目标化合物的Connolly分子表面,分子半径设置为 $1.4\text{ }\text{\AA}$,呈现模式设置为半透明,并导出图片。随后,用软件自带的分子性质计算功能(Compute Properties),计算了对应化合物的Connolly分子表面积。其中,溶剂探针分子半径也设置为 $1.4\text{ }\text{\AA}$ 。具体计算流程见图3。

2 结果与讨论

2.1 二苯并噻吩类化合物的识别与鉴定

二苯并噻吩类化合物的识别与鉴定采用选择离子扫描信号的质量色谱图进行,通过手动积分获得相关化合物的峰面积,并计算相关参数。图4为驱替入口端石英砂吸附油芳烃 m/z 184, 198和212的质量色谱图,结合前人已发表文献中该系列化合物的保留时间、峰形特征、质谱图特征等^[21, 25, 29, 44],可以识别并鉴定出目标二苯并噻吩系列化合物,主要包括DBT(m/z 184),MDBTs(m/z 198),DMDBTs(m/z 212)共15个化合物,图中标记的每个峰所对应的具体化合物名称及简写见表1。此外,定量内标 D_{10} -蒎的分子离子峰为188,可直接依据 m/z 188质量色谱图进行识别。

2.2 二苯并噻吩类化合物总量的运移分馏规律

在石油运移输导层中,石油为液体流动相介质,吸附水和束缚水为液体固定相介质,原油中DBT分子的

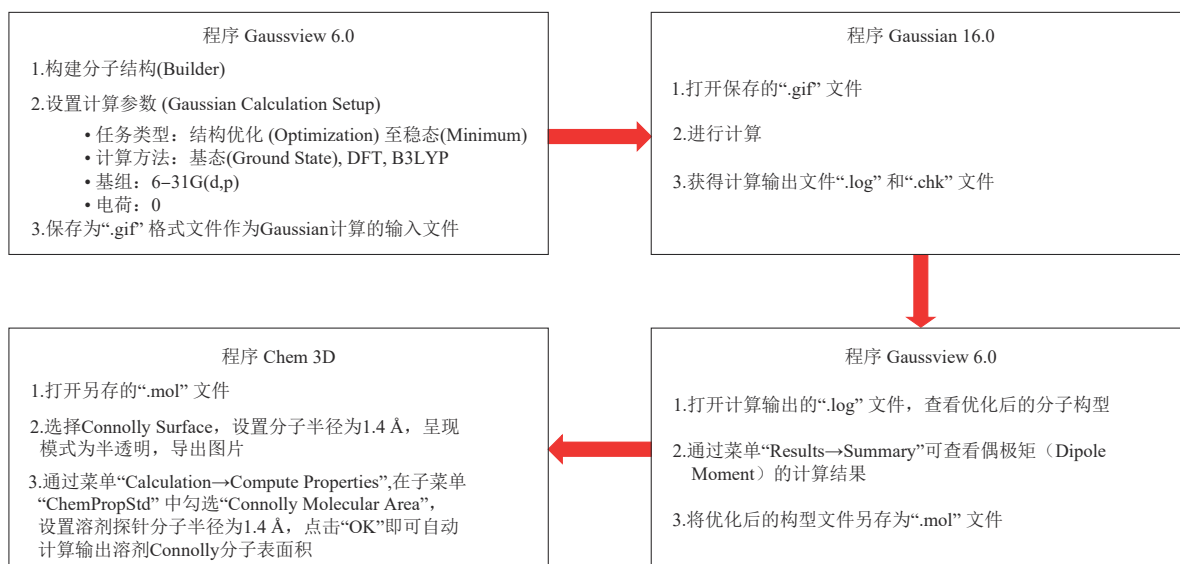


图3 偶极矩与 Connolly 分子表面积计算流程

Fig. 3 Workflow showing calculation of the dipole moment and Connolly molecular surface area

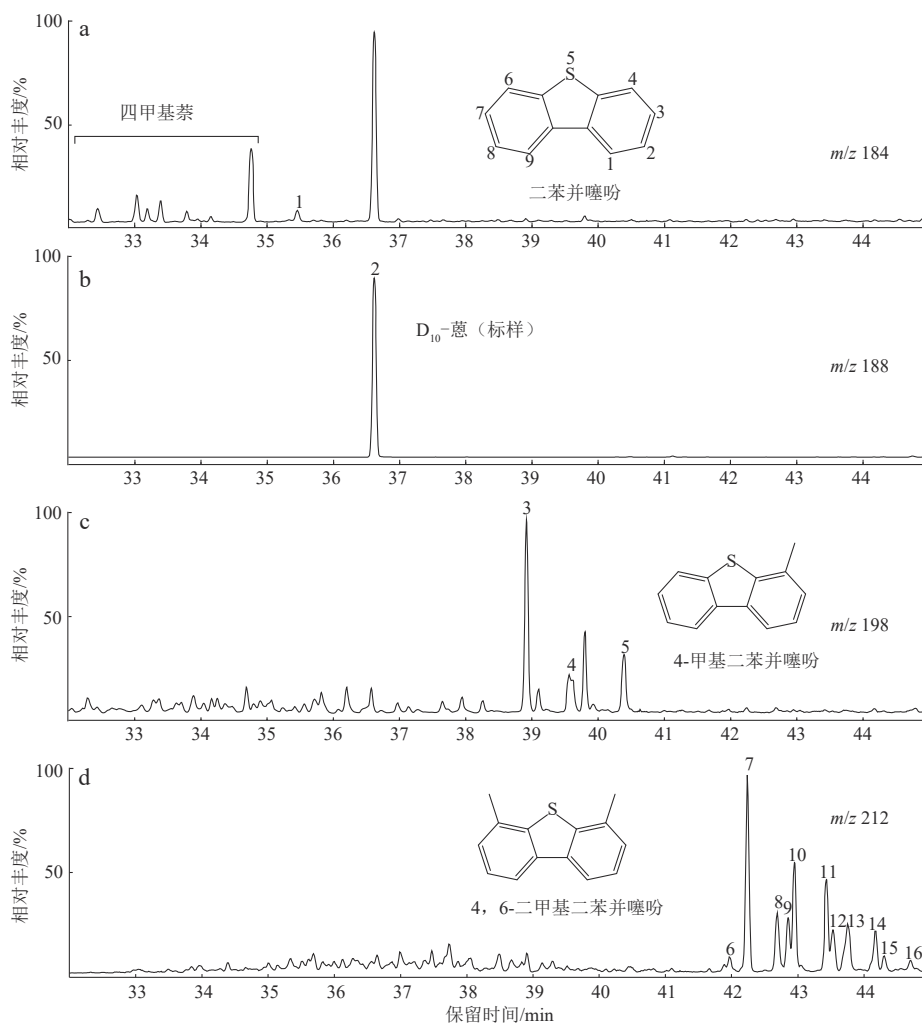
图4 吸附油中芳烃 m/z 184(a), m/z 188(b), m/z 198(c), m/z 212(d) 的质量色谱及典型烷基二苯并噻吩类化合物的分子结构Fig. 4 Mass chromatograms of aromatic hydrocarbons m/z 184 (a), m/z 188 (b), m/z 198 (c), m/z 212 (d) in the adsorbed oil, together with molecular structures of typical alkyl dibenzothiophenes

表 1 吸附油中二苯并噻吩类化合物鉴定结果

Table 1 Identification of dibenzothiophenes in the absorbed oil

峰号	<i>m/z</i>	名称	简写
1	184	二苯并噻吩	DBT
2	188	D ₁₀ -蒽	D ₁₀ -蒽
3	198	4-甲基二苯并噻吩	4-MDBT
4	198	(2+3)-甲基二苯并噻吩	(2+3)-MDBT
5	198	1-甲基二苯并噻吩	1-MDBT
6	212	4-乙基二苯并噻吩	4-EDBT
7	212	4,6-二甲基二苯并噻吩	4,6-DMDBT
8	212	2,4-二甲基二苯并噻吩	2,4-DMDBT
9	212	2,6-二甲基二苯并噻吩	2,6-DMDBT
10	212	3,6-二甲基二苯并噻吩	3,6-DMDBT
11	212	2,8-二甲基二苯并噻吩	2,8-DMDBT
12	212	(2,7+3,7)-二甲基二苯并噻吩	(2,7+3,7)-DMDBT
13	212	(1,4+1,6)-二甲基二苯并噻吩	(1,4+1,6)-DMDBT
14	212	(1,3+3,4)-二甲基二苯并噻吩	(1,3+3,4)-DMDBT
15	212	1,7-二甲基二苯并噻吩	1,7-DMDBT
16	212	(2,3+1,9)-二甲基二苯并噻吩	(2,3+1,9)-DMDBT

注:*m/z*为质荷比。峰号位置见图4。

表 2 驱替实验不同距离吸附油样本中二苯并噻吩类化合物的绝对含量及运移分馏参数

Table 2 Statistics of the absolute concentration and migration fractionation parameters of dibenzothiophenes in the absorbed oil sample at different migration distances during the displacement experiment

参数	运移距离/cm				
	0	30	60	90	120
DBT 含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	4.57	3.55	3.37	2.50	2.47
MDBTs 含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	38.90	31.85	28.51	26.47	23.40
DMDBTs 含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	87.04	68.48	62.12	57.64	49.04
4-/1-MDBT	2.90	3.04	2.96	2.83	2.52
4,6-/((1,4+1,6)-DMDBT	2.56	2.62	2.34	2.26	2.21
4,6-/2,4-DMDBT	2.87	2.74	2.33	2.18	2.00
2,4-/((1,4+1,6)-DMDBT	0.89	0.96	1.00	1.04	1.10
(2,6+3,6)/((1,4+1,6)-DMDBT	2.18	2.16	2.17	2.25	2.26

结构与咔唑极为相似,其S原子具有很高的电负性,存在一对孤对电子可以与输导层水介质中的氢原子形成氢键,导致分子被吸附,从而引起运移分馏效应^[20-21]。基于该理论,李美俊等^[23]认为随着运移距离的增加,原油中的烷基二苯并噻吩类化合物绝对含量会逐渐降低,能够指示石油运移方向和油藏充注途径。为了剖析二苯并噻吩类化合物在运移路径上的分布特征,依据加入芳烃馏分中的内标化合物D₁₀-蒽的绝对质量,对驱替路径上不同距离(0,30,60,90和120 cm)共5个石英砂吸附油样本中二苯并噻吩类化合物的绝对浓度($\mu\text{g/g}$)进行了计算,具体结果见表2。从表2可知,在任意一个吸附油样本中,绝对浓度均存在DBT<MDBTs<DMDBTs的分布特征,且DBT的绝对浓度异常

低,这与质量色谱图上的分布特征一致(图4)。同时,随着运移距离的增加,3类化合物的绝对浓度均呈现明显的递减趋势,这是因为经过了前段介质的吸附,油中二苯并噻吩类化合物含量逐渐降低,导致距离驱替入口端越远,石英砂表面吸附水和束缚水可吸附的对应化合物绝对含量均越低。

2.3 有关二苯并噻吩类化合物运移分馏参数的讨论

根据前人已发表的文献资料,可以发现常用于运移示踪的二苯并噻吩类参数主要包括4-/1-MDBT、4,6-/1,4-DMDBT、2,4-/1,4-DMDBT、4,6-/2,4-DMDBT、(2,6+3,6)/((1,4+1,6)-DMDBT^[20-21,45-47],这几个常用参数也是本次研究的目标参数。值得注意的

是,在较早发表的文献中,参数 $4,6-/1,4$ -DMDBT和 $2,4-/1,4$ -DMDBT所涉及的 $1,4$ -DMDBT,在初期的识别鉴定过程中可能存在一定的偏差,即图4中的峰13。师生宝等^[44]采用标样共注的方法,对该峰对应的化合物进行了纠正鉴定,认为该峰为 $1,4$ -DMDBT与 $1,6$ -DMDBT的共逸出峰,对应参数公式中的 $1,4$ -DMDBT应该更正为 $(1,4+1,6)$ -DMDBT,这点在后来的研究中已经被陆续更正^[20-21, 47-48]。因此,在本研究中也采用了更正后的参数公式,具体参数计算结果见表2,在运移路径上的变化特征如图5所示。不难发现,整体上参数 $4-/1$ -MDBT、 $4,6-/ (1,4+1,6)$ -DMDBT、 $4,6-/2,4$ -DMDBT均随着运移距离的增加显著减小,分别从3.04, 2.62和2.87降低至2.52, 2.21和2.00,这与前人的研究结果非常一致^[20-23]。但是,参数 $2,4-/ (1,4+$

$1,6)$ -DMDBT与 $(2,6+3,6)/(1,4+1,6)$ -DMDBT均随着运移距离的增加而呈现明显的上升趋势,分别从0.89和2.16升高至1.10和2.26,这与实际油藏研究中得到的结论是相反的^[21, 23, 49],这可能是因为实际油藏中这两个参数同时受成熟度和运移分馏效应的影响,而成熟度的影响可能占优势。Li等^[25]研究发现这两个参数与成熟度呈正相关关系,根据油气运移过程中的成熟度梯度原理,运移距离越远,这两个参数值越低,正好与本研究结论相反。

3 基于分子模拟的运移分馏机理探讨

如图6所示,红色区域是每个原子的范德华球(以原子核为中心,半径为范德华半径的球体)的叠加,这

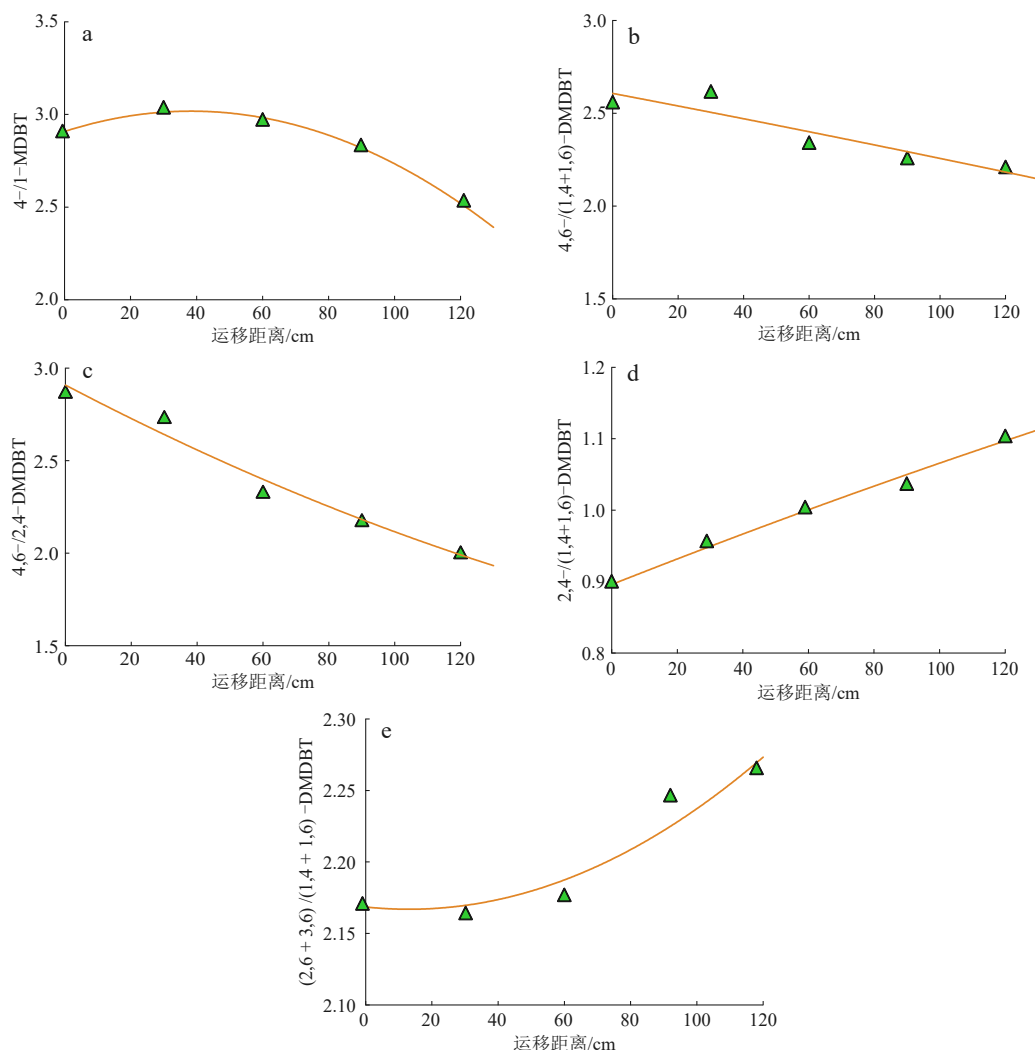


图5 驱替实验吸附油中烷基二苯并噻吩类化合物运移分馏参数的分布特征

Fig. 5 Distribution of fractionation parameters of alkyl dibenzothiophenes in the absorbed oil at different migration distances during displacement experiment

a. $4-/1$ -MDBT; b. $4,6-/ (1,4+1,6)$ -DMDBT; c. $4,6-/2,4$ -DMDBT; d. $2,4-/ (1,4+1,6)$ -DMDBT; e. $(2,6+3,6)/(1,4+1,6)$ -DMDBT

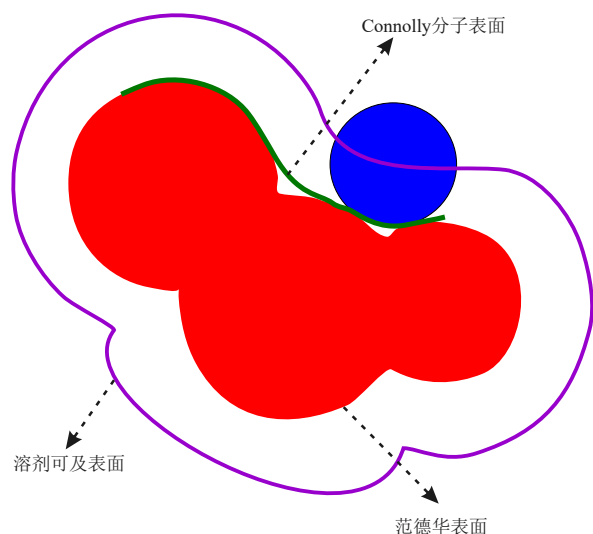


图6 分子的几种表面类型示意图

Fig. 6 Sketch diagram showing several types of molecular surface

些球体的表面被称作分子的范德华表面。图中蓝色圆球代表溶剂探针分子,若让蓝色圆球在分子范德华表面各处滚动一遍,产生的绿色轨迹形成的表面叫做

Connolly分子表面,由于溶剂分子不能触及到这个表面内的空间,因此,也被叫做溶剂排斥(solvent-excluded)表面,而图中紫色轨迹是蓝球滚动时中心经过的路径形成的表面,这个表面叫溶剂可及表面^[50-51]。杨禄等^[35]通过研究认为化合物的Connolly分子表面积越大,其接触的水分子也越多;极性越强,分子越容易被输导层中的吸附水和束缚水吸附。

相关化合物的Connolly分子表面如图7所示,对应的表面积与偶极矩值也被列出。其中,偶极矩值越大,对应分子极性越强;Connolly分子表面积越大,烷基二苯并噻吩分子越容易被水分子吸附。从图7中可知,相较于DBT而言,MDBTs和DMDBTs上因发生取代作用而引入的甲基,使对应化合物的Connolly分子表面积均增大。同时,引入的甲基对S原子存在严重的空间位阻效应和屏蔽效应,导致大部分MDBTs和DMDBTs的偶极矩值均比DBT小,且甲基取代位离S原子越近,影响越明显,如:4-MDBT和4,6-DMDBT的偶极矩值仅为0.625 0 D和0.159 3 D($1\text{D}=3.336\times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$)。

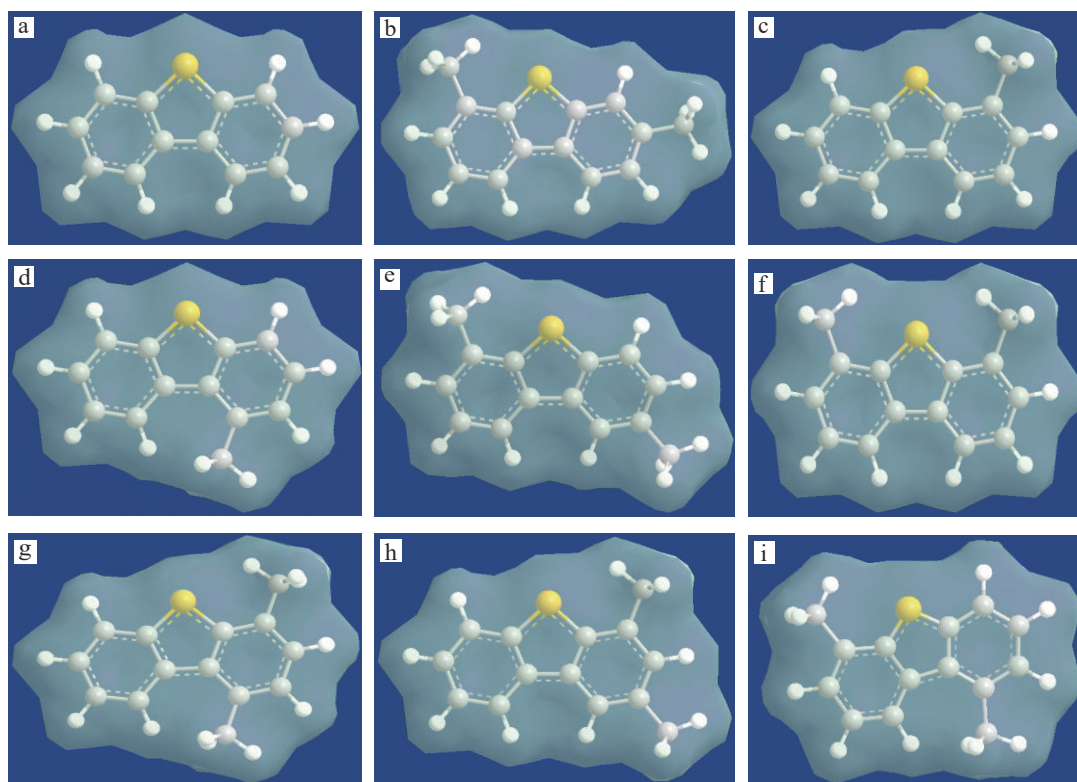


图7 二苯并噻吩类化合物的Connolly分子表面示意图

Fig. 7 Sketches showing the Connolly molecular surface area of dibenzothiophenes

a. DBT, 表面积 $174.865\text{ \AA}^2$, 偶极矩 0.886 9 D ; b. 3,6-DMDBT, 表面积 $211.154\text{ \AA}^2$, 偶极矩 0.485 4 D ; c. 4-MDBT, 表面积 $192.123\text{ \AA}^2$, 偶极矩 0.625 0 D ; d. 1-MDBT, 表面积 $189.429\text{ \AA}^2$, 偶极矩 1.175 1 D ; e. 2,6-DMDBT, 表面积 $211.125\text{ \AA}^2$, 偶极矩 0.831 9 D ; f. 4,6-DMDBT, 表面积 $209.398\text{ \AA}^2$, 偶极矩 0.159 3 D ; g. 1,4-DMDBT, 表面积 $206.666\text{ \AA}^2$, 偶极矩 0.870 5 D ; h. 2,4-DMDBT, 表面积 $211.110\text{ \AA}^2$, 偶极矩 1.031 7 D ; i. 1,6-DMDBT, 表面积 $206.641\text{ \AA}^2$, 偶极矩 0.867 1 D

值得注意的是,虽然也引入了甲基,但是1-MDBT和2,4-DMDBT的偶极矩值却分别增加到1.175 1 D与1.031 7 D,说明远离S原子的甲基引入可能会在一定程度上增大分子的极性。对于甲基取代物而言,4-MDBT的表面积比1-MDBT略大,但是4-MDBT的极性远比1-MDBT小,导致1-MDBT更容易被吸附,最终导致吸附油中4-/1-MDBT随运移距离的增加而降低(图5a)。4,6-DMDBT的表面积比1,4-DMDBT和1,6-DMDBT略大,但是4,6-DMDBT的极性远小于后者,因此,1,4-DMDBT和1,6-DMDBT更易被吸附。根据参数4,6-/(1,4+1,6)-DMDBT下降趋势(图5b)判断,此时,极性的差异占主导作用。同理,参数4,6-/2,4-DMDBT随运移距离的变化特征亦说明极性的差异占据主导作用(图5c)。而无论是Connolly分子表面积还是偶极矩大小,2,4-DMDBT均比1,4-DMDBT和1,6-DMDBT大,因此2,4-DMDBT更易被吸附,导致参数2,4-/(1,4+1,6)-DMDBT随运移距离增加呈现上升趋势(图5d)。虽然,2,6-DMDBT和3,6-DMDBT的极性比1,4-DMDBT和1,6-DMDBT要小,但其表面积均比后两者要大,根据参数(2,6+3,6)/(1,4+1,6)-DMDBT的分布趋势(图5e),认为此时表面积的差异性可能占主导作用,2,6-DMDBT和3,6-DMDBT更容易被吸附。

4 结论

1) 随着运移距离的增加,吸附油中DBT,MDBTs和DMDBTs的绝对含量均不断递减,可用作油气运移示踪指标。

2) 分子模拟发现,甲基的引入不仅会增加二苯并噻吩类化合物的Connolly分子表面积,而且会使绝大多数二苯并噻吩类化合物分子的极性减小,靠近S原子的甲基越多,影响越显著,但远离S原子甲基的引入有增加分子极性的可能。

3) 原油中烷基二苯并噻吩与输导层中水介质之间吸附作用的强弱与化合物的Connolly分子表面积和偶极矩大小息息相关,表面积和偶极矩越大,分子的吸附能力越强,且分子偶极矩,即分子的极性大小占据主导地位。

4) 参数4-/1-MDBT、4,6-/(1,4+1,6)-DMDBT、4,6-/2,4-DMDBT均随着运移距离的增加显著减小,而参数2,4-/(1,4+1,6)-DMDBT与(2,6+3,6)/(1,4+1,6)-DMDBT则随着运移距离的增加而呈现明显的上升趋势,前3个参数相关的分子偶极矩差异较大,因

此,作为油气运移示踪参数的应用效果可能更好。

5) 室内驱替模拟实验研究对象单一且尺度较小,在把相关结论推至地质条件下时,建议结合分子模拟方法对相关参数进行验证与优选。

参 考 文 献

- [1] 刘华,赵珊,梁书义,等.车镇凹陷斜坡带沙三段油气运聚与成藏模式[J].中国石油大学学报(自然科学版),2021,45(5):42-53.
LIU Hua, ZHAO Shan, LIANG Shuyi, et al. Hydrocarbon transportation system and reservoir forming model of Es₃ in slope belt of Chezhen Depression [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2021, 45(5): 42-53.
- [2] 张宏国,吕丁友,宿雯,等.斜坡扇油气运聚关键阶段表征与高丰度油气藏勘探——以辽中凹陷旅大X区为例[J].中国矿业大学学报,2022,51(2):370-382.
ZHANG Hongguo, LYU Dingyou, SU Wen, et al. Key accumulation link description of slope fan and exploration practices of high abundance reservoir: Taking LD X area in Liaozhong sag as an example [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2022, 51(2): 370-382.
- [3] 涂乙,闫正和,戴建文,等.中国南海珠江口盆地西江油田运聚再生油藏模式创新认识与挖潜效果[J].石油与天然气地质,2021,42(2):522-532.
TU Yi, YAN Zhenghe, DAI Jianwen, et al. New understanding and tapping effect of remaining oil reservoirs in Xijiang Oilfield, PRBM, South China Sea [J]. Oil & Gas Geology, 2021, 42(2): 522-532.
- [4] ENGLAND W A, MACKENZIE A S, MANN D M, et al. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface [J]. Journal of the Geological Society, 1987, 144(2): 327-347.
- [5] KROOSS B M, BROTHERS L, ENGEL M H. Geochromatography in petroleum migration: A review [J]. Geological Society, London, Special Publications, 1991, 59(1): 149-163.
- [6] 李美俊,王铁冠.油藏地球化学在勘探中的研究进展及应用:以北部湾盆地福山凹陷为例[J].地学前缘,2015,22(1):215-222.
LI Meijun, WANG Tieguan. The progress and application of reservoir geochemistry in hydrocarbon exploration: An example from the Fushan Depression, Beibuwan Basin, South China Sea [J]. Earth Science Frontiers, 2015, 22(1): 215-222.
- [7] 刘超英,秦伟军,金晓辉,等.利用流体包裹体分析惠民南斜坡古流体势及油气运移方向[J].特种油气藏,2011,18(3):16-19.
LIU Chaoying, QIN Weijun, JIN Xiaohui, et al. Application of fluid inclusion to analyze paleo-fluid potential and hydrocarbon migration direction in the south slope of Huimin Sag [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2011, 18(3): 16-19.
- [8] 伍英.海拉尔盆地贝西地区古流体势及油气运聚特征研究[J].石油天然气学报,2014,36(3):24-29.
WU Ying. Palaeo-fluid potential and characteristics of hydrocarbon migration in the western Bei'er Sag of Haila'er Basin [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2014, 36(3): 24-29.
- [9] 孙同文,王芳,王有功,等.海拉尔盆地贝西南地区南屯组油

- 气侧向运移路径综合确定及运移模式探讨[J]. 特种油气藏, 2022, 29(4): 38–46.
- SUN Tongwen, WANG Fang, WANG Yougong, et al. Comprehensive determination of lateral migration routes and exploration of migration patterns of hydrocarbons in Nantun Formation, SW Beier Sag, Hailar Basin [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2022, 29(4): 38–46.
- [10] 徐田武, 张成富, 金爱民, 等. 东濮凹陷北部流体作用与油气运聚[J]. 断块油气田, 2022, 29(2): 152–156.
- XU Tianwu, ZHANG Chengfu, JIN Aimin, et al. Fluid action and hydrocarbon migration and accumulation in the northern part of Dongpu Sag [J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2022, 29(2): 152–156.
- [11] 周树青, 黄海平, 徐旭辉, 等. 唑啉、酚类和二苯并噻吩类化合物在油气运移研究中的应用[J]. 石油与天然气地质, 2008, 29(1): 146–150, 156.
- ZHOU Shuqing, HUANG Haiping, XU Xuhui, et al. Application of cabazoles, phenols and dibenzothiophenes indexes in hydrocarbon migration research [J]. Oil & Gas Geology, 2008, 29(1): 146–150, 156.
- [12] 张利文, 李美俊, 杨福林. 二苯并呋喃地球化学研究进展及作为油藏充注示踪标志物的化学机理[J]. 石油与天然气地质, 2012, 33(4): 633–639.
- ZHANG Liwen, LI Meijun, YANG Fulin. Progress of geochemical research on dibenzofuran and its chemical mechanism as molecular tracer for oil charging pathways [J]. Oil & Gas Geology, 2012, 33(4): 633–639.
- [13] JIAO Weiwei, YANG Haijun, ZHAO Yue, et al. Application of trace elements in the study of oil-source correlation and hydrocarbon migration in the Tarim Basin, China [J]. Energy Exploration & Exploitation, 2010, 28(6): 451–466.
- [14] FETTER N, BLICHERT-TOFT J, LUDDEN J, et al. Lead isotopes as tracers of crude oil migration within deep crustal fluid systems [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2019, 525: 115747.
- [15] 薛楠, 吕修祥, 朱光有, 等. 油气成藏定位研究进展[J]. 天然气地球科学, 2022, 33(1): 63–77.
- XUE Nan, LYU Xiuxiang, ZHU Guangyou, et al. Research progress of oil and gas reservoir positioning [J]. Natural Gas Geoscience, 2022, 33(1): 63–77.
- [16] CLEGG H, WILKES H, HORSFIELD B. Carbazole distributions in carbonate and clastic source rocks [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(24): 5335–5345.
- [17] WANG T G, LI S M, ZHANG S C. Oil migration in the Lunnan region, Tarim Basin, China based on the pyrrolic nitrogen compound distribution [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2004, 41(1/3): 123–134.
- [18] ZHANG Chunming, ZHANG Yuqing, CAI Chunfang. Maturity effect on carbazole distributions in source rocks from the saline lacustrine settings, the western Qaidam Basin, NW China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2011, 42(6): 1288–1296.
- [19] LI Meijun, WANG T G, SHI Shengbao, et al. Benzo [b] naphthothiophenes and alkyl dibenzothiophenes: Molecular tracers for oil migration distances [J]. Marine and Petroleum Geology, 2014, 57: 403–417.
- [20] FANG Ronghui, WANG T G, LI Meijun, et al. Dibenzothiophenes and benzo [b] naphthothiophenes: Molecular markers for tracing oil filling pathways in the carbonate reservoir of the Tarim Basin, NW China [J]. Organic Geochemistry, 2016, 91: 68–80.
- [21] YANG Lu, LI Meijun, WANG T G, et al. Dibenzothiophenes and benzonaphthothiophenes in oils, and their application in identifying oil filling pathways in Eocene lacustrine clastic reservoirs in the Beibuwan Basin, South China Sea [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016, 146: 1026–1036.
- [22] 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 Tieguan, HE Faqi, LI Meijun, et al. Dibenzothiophenes: Molecular markers of tracing the pathway of crude oil filling [J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(2): 176–182.
- [23] 李美俊, 王铁冠, 刘菊, 等. 烷基二苯并噻吩总量示踪福山凹陷凝析油藏充注途径[J]. 中国科学(D辑: 地球科学), 2008, 38(S1): 122–128.
- 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]. Scientia Sinica(Terrae), 2008, 38(S1): 122–128.
- [24] 孙晓娜, 卫喜辉, 谢明英, 等. 示踪剂技术在海上复杂驱动类型油田开发中的应用[J]. 石油地质与工程, 2022, 36(2): 62–65.
- SUN Xiaona, WEI Xihui, XIE Mingying, et al. Application of tracer technology in the development of offshore complex drive type oilfield [J]. Petroleum Geology and Engineering, 2022, 36(2): 62–65.
- [25] 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.
- [26] LI Li, JIANG Lian, GEORGE S C, et al. Aromatic compounds in lacustrine sediments from the Lower Cretaceous Jiufotang Formation, Chaoyang Basin (NE China) [J]. Marine and Petroleum Geology, 2021, 129: 105111.
- [27] SHI Shengbao, CHEN Jianfa, ZHU Lei, et al. Selective biodegradation of dibenzothiophene and alkyl dibenzothiophenes in crude oils from the Linpan Oilfield, Bohai Bay Basin, eastern China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2022, 227: 100078.
- [28] 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.
- [29] 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+7.
- 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+7.
- [30] 王冰洁, 罗胜元, 陈艳红, 等. 东营凹陷博兴洼陷石油生成、运移和聚集史数值模拟[J]. 石油与天然气地质, 2012, 33(5): 675–685, 694.
- WANG Bingjie, LUO Shengyuan, CHEN Yanhong, et al. Numerical simulation of hydrocarbon generation, migration and accumulation in the Boxing Sag, Dongying Depression, Jiyang

- Subbasin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2012, 33(5): 675–685, 694.
- [31] 徐长贵, 彭靖瀚, 吴庆勋, 等. 渤海湾凹陷区复杂断裂带垂向优势运移通道及油气运移模拟[J]. *石油勘探与开发*, 2019, 46(4): 684–692.
- XU Changgui, PENG Jingsong, WU Qingxun, et al. Vertical dominant migration channel and hydrocarbon migration in complex fault zone, Bohai Bay Sag, China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2019, 46(4): 684–692.
- [32] 王建忠, 宋宪坤, 付颖超, 等. 水驱砂岩油藏在不同水质下的渗透率时变特征[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(5): 1234–1242.
- WANG Jianzhong, SONG Xiankun, FU Yingchao, et al. Time-varying permeability of sandstone reservoirs under waterflooding of different water quality[J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(5): 1234–1242.
- [33] LI Meijun, LIU Xiaoqiang, WANG T G, et al. Fractionation of dibenzofurans during subsurface petroleum migration: Based on molecular dynamics simulation and reservoir geochemistry[J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 115: 220–232.
- [34] 李美俊, 刘晓强, 韩秋雅, 等. 分子模拟在油气地球化学中的应用研究进展[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(4): 919–930.
- LI Meijun, LIU Xiaoqiang, HAN Qiuya, et al. Progress of molecular simulation application research in petroleum geochemistry[J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(4): 919–930.
- [35] 杨禄, 李美俊, 刘晓强, 等. 甲基二苯并噻吩的吸附性及油藏充注途径示踪机理之 Connolly 分子表面计算证明[J]. *地球化学*, 2017, 46(4): 367–372.
- YANG Lu, LI Meijun, LIU Xiaoqiang, et al. Using connolly surface to characterize the adsorption of methyl dibenzothiophenes, and their chemical mechanism as molecular tracer for oil filling pathways[J]. *Geochimica*, 2017, 46(4): 367–372.
- [36] YANG Sibao, LI Meijun, LIU Xiaoqiang, et al. Thermodynamic stability of methyl dibenzothiophenes in sedimentary rock extracts: Based on molecular simulation and geochemical data[J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 129: 24–41.
- [37] ZHU Zhili, LI Meijun, TANG Youjun, et al. Identification of phenyldibenzothiophenes in coals and the effects of thermal maturity on their distributions based on geochemical data and theoretical calculations[J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 138: 103910.
- [38] WANG Ning, LI Meijun, LIU Xiaoqiang, et al. Geochromatographic fractionation effect of methyl dibenzofuran in dolomite reservoirs and its application in tracing oil filling pathways in the Sichuan Basin[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 113: 104126.
- [39] HAN Qiuya, LI Meijun, LIU Xiaoqiang, et al. Fractionation of alkylated carbazoles in petroleum during subsurface migration: Evidence from molecular simulation and application in sandstone reservoirs[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 191: 107308.
- [40] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [41] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 785–789.
- [42] STEPHENS P J, DEVLIN F J, CHABALOWSKI C F, et al. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(45): 11623–11627.
- [43] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16, revision C. 01[Z]. Wallingford: Gaussian, Inc., 2016.
- [44] 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 and Experiment*, 2014, 36(5): 612–617.
- [45] WANG T G, HE Faqi, WANG Chunjiang, et al. Oil filling history of the Ordovician oil reservoir in the major part of the Tahe Oilfield, Tarim Basin, NW China[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(11): 1637–1646.
- [46] 徐耀辉, 王铁冠, 陈能学, 等. 二苯并噻吩参数与油藏动态监测、剩余油分布预测——以南堡凹陷柳北沙三³油藏为例[J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43(7): 1141–1148.
- XU Yaohui, WANG Tieguan, CHEN Nengxue, et al. DBT parameters and dynamic monitoring during reservoir development, and distribution region prediction of remaining oil: A case study on the Sha-3³ oil reservoir in the Liubei Region, Nanpu Sag[J]. *Scientia Sinica(Terrae)*, 2013, 43(7): 1141–1148.
- [47] 王辉. 辽河西部凹陷沙河街组泥岩中多环芳烃分布特征及其地球化学意义[J]. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 2016, 31(6): 39–47.
- WANG Hui. Distribution characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons in Shahejie Formation mudstone, the western sag, Liaohe Basin and its geochemical significance[J]. *Journal of Xi'an Shiyou University(Natural Science)*, 2016, 31(6): 39–47.
- [48] OGBESEJANA A B, BELLO O M, AKINTADE O O, et al. Dibenzothiophenes, phenyldibenzothiophenes, and benzo [b] naphthothiophenes in crude oils and source rock extracts from the Niger Delta Basin, Nigeria, and their applications as source facies, depositional environments, and thermal maturity indicators[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2021, 14(7): 592.
- [49] CHEN Zhonghong, YANG Yueming, WANG T G, et al. Dibenzothiophenes in solid bitumens: Use of molecular markers to trace paleo-oil filling orientations in the Lower Cambrian reservoir of the Moxi-Gaoshiti Bulge, Sichuan Basin, southern China[J]. *Organic Geochemistry*, 2017, 108: 94–112.
- [50] CONNOLLY M L. Analytical molecular surface calculation[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1983, 16(5): 548–558.
- [51] SOBEREVA. 谈谈分子体积的计算[EB/OL]. (2022-01-14) [2022-11-01]. <http://sobereva.com/102>.
- SOBEREVA. On the calculation of molecular volume[EB/OL]. (2022-01-14) [2022-11-01]. <http://sobereva.com/102>.

(编辑 梁 慧)