

渤海湾盆地东营凹陷丰深1井原油不同体系硫酸盐热化学还原模拟实验

马安来¹, 鲍燕², 王忠²

(1. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 102260; 2. 中国石化胜利油田分公司地质科学研究院, 山东 东营 257015)

摘要: 硫酸盐热化学还原作用 (TSR) 是碳酸盐岩深层油气藏常见的次生改造作用, 前人针对 TSR 模拟实验系统探讨了反应体系动力学机制、气体产物组成、组分碳同位素及 H_2S 硫同位素分馏特征, 对于 TSR 敏感分子标志物形成演化规律缺乏系统认识。选择渤海湾盆地东营凹陷民丰洼陷丰深1井凝析油为研究对象, 通过设计 $CaSO_4$ 、 $MgSO_4$ 和元素硫 3 种硫酸盐体系开展 80 h 封闭体系模拟实验, 结合气体组成、气体组分碳同位素和液相产物进行定量分析, 系统揭示 TSR 对液态烃分子的改造作用。实验结果表明 3 种体系下均可形成一定的烃类气体和非烃气体, H_2S 气体产率具有 $CaSO_4$ 体系 < $MgSO_4$ 体系 < 元素硫体系。3 种体系下甲烷碳同位素分馏幅度遵循 $CaSO_4$ 体系 < 元素硫体系 < $MgSO_4$ 体系, 而 CO_2 碳同位素遵循 $CaSO_4$ 体系 > 元素硫体系 > $MgSO_4$ 体系的逆向分馏特征。3 种体系液相产物正构烷烃浓度下降达 42%~57%, 姥鲛烷/正十七烷和植烷/正十八烷 (Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18}) 含量比值显著降低, 揭示类异戊二烯烷烃降解速率高于正构烷烃。液相产物芳烃浓度、烷基二苯并噻吩系列 (DBTs) 浓度、二苯并噻吩/菲含量比值明显增加, 揭示硫自由基主导的芳构化反应路径。金刚烷浓度与单金刚烷成熟度参数显著增高, 且在化学动力学反射率 ($Easy\%R_o$) 为 1.21% 时首次检测到完整的 C_{60} — C_{30} 硫代单金刚烷系列, 证实硫代金刚烷通过硫自由基加成机制渐进富集。该实验创新性地构建了 TSR 分子标志物演化模型, 阐明了姥/植比 (Pr/Ph) 的稳定性、正构烷烃与类异戊二烯烷烃降解速率差异性可为 TSR 改造强度评价提供双重指标; 明确了硫代金刚烷的阶段性生成机制, 为 TSR 强度判定建立了新标尺; 提出了不同硫酸盐体系的同位素分馏差异可为油气藏 TSR 反应路径示踪提供关键地球化学依据。该成果对深层—超深层碳酸盐岩油气藏 TSR 次生改造过程的分子地球化学识别具有重要理论价值。

关键词: 正构烷烃; 金刚烷; 硫代金刚烷; 二苯并噻吩; 硫酸盐热化学还原作用; 分子地球化学; 东营凹陷; 渤海湾盆地

中图分类号: TE135 **文献标识码:** A

Experimental simulation of thermochemical sulfate reduction in different sulfur-bearing systems using crude oil from well Fengshen-1, Dongying Sag, Bohai Bay Basin

MA Anlai¹, BAO Yan², WANG Zhong²

(1. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 102260, China; 2. Research Institute of Geological Science, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying, Shandong 257015, China)

Abstract: Thermochemical sulfate reduction (TSR) is a common secondary alteration occurring in deep carbonate reservoirs. Earlier TSR simulation experiments have focused on reaction kinetics, gaseous product compositions, carbon isotopes of individual gas components, and sulfur isotope fractionation in H_2S , but the formation and evolutionary patterns of TSR-sensitive molecular markers remain poorly understood. To address this gap, a condensate sample from well Fengshen-1 in the Minfeng subsag of the Dongying Sag, Bohai Bay Basin, was selected as the study sample. Closed-system simulation experiments were conducted for 80 h under three sulfur-bearing systems: $CaSO_4$, $MgSO_4$, and elemental sulfur. Quantitative analyses of gas composition, compound-specific carbon isotopes of gas components, and liquid-phase products were then used to systematically characterize the alteration effects of TSR on liquid hydrocarbon molecules. As indicated by the experimental results, all three systems generated both hydrocarbon and non-hydrocarbon gases, and H_2S yields increased in the order of $CaSO_4$ system < $MgSO_4$ system < elemental sulfur system. Methane

收稿日期: 2025-09-01; 修回日期: 2025-11-20。

第一作者简介: 马安来 (1969—), 男, 博士、研究员, 油气地球化学和成藏机理。E-mail: maal.syky@sinopec.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42272167, 41772153); 国家自然科学基金企业创新发展联合基金项目 (U24B6001)。

carbon-isotope fractionation followed the sequence CaSO_4 system < elemental sulfur system < MgSO_4 system, whereas CO_2 carbon isotopes showed the opposite trend, following the order of CaSO_4 system > elemental sulfur system > MgSO_4 system. Across all three systems, n -alkane concentrations in the liquid products decreased by 42% to 57%, with $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ and $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ ratios also decreasing markedly, indicating that isoprenoid alkanes degraded faster than n -alkanes. At the same time, aromatic hydrocarbon concentrations, alkyl dibenzothiophene (DBT) series concentrations, and dibenzothiophene/phenanthrene ratios all increased markedly, suggesting sulfur radical-mediated aromatization reactions. Diamantoid concentrations and adamantane maturity indices also increased substantially, and a complete C_0 – C_3 thiadimantoid series was first detected at $\text{Easy}\%R_o$ of 1.21%, confirming the progressive enrichment of thiadimantoids via sulfur-radical addition. On this basis, this study establishes an evolutionary model for TSR-sensitive molecular markers, demonstrating that the stability of the pristane/phytane (Pr/Ph) ratio, coupled with the contrast in degradation rates between n -alkanes and isoprenoid alkanes, serve as two indicators for evaluating TSR alteration intensity. It also shows that the staged generation of thiadimantoids can serve as a new proxy for evaluating TSR intensity, while isotopic fractionation differences among the three sulfur-bearing systems provide critical geochemical evidence for tracing TSR reaction pathways in hydrocarbon reservoirs. These findings have significant implications for identifying TSR-induced secondary alteration processes in deep and ultra-deep carbonate reservoirs at the molecular geochemical level.

Key words: n -alkane, diamantoid, thiadimantoid, dibenzothiophene, thermochemical sulfate reduction, molecular geochemistry, Dongying Sag, Bohai Bay Basin

引用格式: 马安来, 鲍燕, 王忠. 渤海湾盆地东营凹陷丰深1井原油不同体系硫酸盐热化学还原模拟实验[J]. 石油与天然气地质, 2026, 47(3): 1018–1032. DOI: 10. 11743/ogg20260320.

MA Anlai, BAO Yan, WANG Zhong. Experimental simulation of thermochemical sulfate reduction in different sulfur-bearing systems using crude oil from well Fengshen-1, Dongying Sag, Bohai Bay Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2026, 47(3): 1018–1032. DOI: 10. 11743/ogg20260320.

硫酸盐热化学还原作用(thermochemical sulfate reduction, TSR)是在较高温度的碳酸盐岩储层中, 石油烃类与硫酸盐矿物反应形成 CO_2 、 H_2S 和固体沥青的过程^[1–5]。TSR 具有三重地质意义: ①作为油气藏高含 H_2S (含量 $\geq 10\%$) 的重要成因机制^[1–10]; ②通过溶蚀–沉淀作用改造储层物性^[11–13]; ③参与密西西比河谷型铅锌矿床的成矿作用^[5, 14–15]。

早期研究认为, TSR 反应为 H_2S 的自我催化反应, 基于模型化合物 TSR 模拟实验和同位素分馏动力学研究, 学界逐步将 TSR 反应划分为 2 个或 3 个阶段^[16–18], 三阶段划分方案中前 2 个阶段与两阶段划分方案相同^[18]。第一阶段为初始非催化阶段, 烃类还原 HSO_4^- , 硫酸盐还原形成的 H_2S 速率较慢, 含量较低^[16, 18]; 第二阶段为自催化加速阶段, 当生成的 H_2S 达到一定阈值, 反应进入 H_2S 自我催化阶段, 此阶段体系中长链烷烃及还原硫含量丰富, H_2S 与烃类反应形成的不稳定硫化物(LSCs)进一步催化硫酸盐还原反应^[16, 18]; 第三阶段为晚期衰减阶段, C_{5+} 烃类耗尽后, 以甲烷为主的轻烃继续参与反应, 催化效应减弱^[18]。三阶段模型中的前 2 个阶段与经典两阶段理论具有兼容性, 其核心差异在于对气态烃主导阶段的精细刻画。最新实验证据表明, 第三阶段反应速率较第二阶段降低约 65%, 印

证了反应机制的转变^[18]。

中国 TSR 研究历经 2 个重要阶段。第一阶段(2003—2010 年), 以四川盆地普光气田发现为契机, 建立了高含 H_2S 气藏的 TSR 判识技术体系。通过气藏组分分析(CH_4 含量为 72% ~ 85%, H_2S 含量为 12% ~ 17%)、甲烷碳同位素分馏($\delta^{13}\text{C}$ 由 -32% 增加至 -28%)、 H_2S 硫同位素值测定($\delta^{34}\text{S}$ 分布范围为 15‰ ~ 18‰)及动力学模拟实验, 揭示了 TSR 过程中硫酸盐还原路径与烃类氧化耦合机制, 确立“烃类裂解–硫同位素分馏–储层溶蚀”的三元响应模型^[19–25]。第二阶段(2011 年至今), 随着塔里木盆地塔中隆起 TZ4 井石炭系(H_2S 含量为 8.3%)和 ZS1C 井下寒武统肖尔布拉克组(H_2S 含量为 14.6%)高含硫化氢凝析气藏的发现^[26–27], 研究焦点转向分子地球化学示踪技术研发: ①硫代金刚烷浓度与 H_2S 含量显著正相关(相关系数 $R^2 = 0.87$), 浓度可作为 TSR 强度定量指标; ②甲基二苯并噻吩含量比值($4\text{-}/1\text{-MDBT} > 2.5$)与硫同位素联合验证 TSR 过程; ③实验证实硫代金刚烷形成遵循硫自由基加成机制, 其在模拟实验检出阈值对应化学动力学镜质体反射率($\text{Easy}\%R_o$) $\geq 1.3\%$ 。该研究体系的演进实现了从宏观气藏特征描述向微观分子机制解析的跨越, 为深层碳酸盐岩油气藏 TSR 改造强度评价与

成藏过程反演提供了关键地球化学依据^[26-33]。

传统理论认为,TSR主要发生于海相碳酸盐岩储层,而陆相断陷盆地膏盐层-砂砾岩体系中TSR活动性长期被忽视。渤海湾盆地东营凹陷孔(孔店组)一段上部一沙(沙河街组)四段上部发育4套膏盐岩层系,单套层序具典型三元结构:底部为灰质泥岩和薄层白云岩(厚度为2~5 m,总有机碳含量 $TOC \leq 0.5\%$);中部为膏质泥岩-杂卤石互层(厚度为8~12 m,硫酸盐含量为35%~60%);顶部为岩盐层(厚度为15~30 m,NaCl纯度>85%)。三维地震反演显示膏盐层横向连续分布(面积>800 km²),构成区域性流体封隔系统^[34-35]。2005年,中国石化胜利油田在东营凹陷民丰洼陷丰深1井沙四段下亚段盐下获得高产工业油气流;2019年,丰深斜101等井获得高产,实现了对深层砂砾岩体含油气范围整体控制^[36]。张勇提出丰深1井沙四段盐下原油主体来源于沙四段烃源岩,不排除孔二段烃源岩的贡献,天然气具有干酪根裂解气和原油裂解气的混源特征,以干酪根初次裂解气为主^[37]。王真等认为丰深1井原油成熟度(等效镜质体反射率 R_o)为1.50%^[38]。刘华等认为丰深1井气藏属于典型的气侵富化型气藏^[39]。流体包裹体岩相学及均一温度研究表明,丰深1井存在2幕原油充注和1幕天然气充注:第一幕(25.1~24.6 Ma)为正常原油充注,第二幕(2.8~0 Ma)为干酪根裂解气充注,第三幕(1.1~0 Ma)为原油二次裂解气调整,最终形成现今的凝析油气藏^[40]。丰深1井所在油气藏中天然气 H_2S 含量较低,表明TSR并不明显^[37,39]。

基于油气藏地球化学资料,学者们系统研究了TSR对油气地球化学特征的影响^[6-7,30-33]。通过TSR模拟实验,揭示了气体组分和同位素在TSR过程中的变化规律^[20,41]。基于量子力学密度泛函理论,Ma等^[42]认为自然界TSR反应最有可能涉及硫酸氢根离子(HSO_4^-)和/或硫酸镁接触离子对($[MgSO_4]_{CIP}$),而不是“游离”硫酸根离子(SO_4^{2-})或溶剂化硫酸根离子对。该发现解释了天然储层中TSR启动温度(80~120℃)显著低于实验室纯硫酸盐体系(>150℃)的根本原因。实验条件下,如果仅使用自然储层岩石样品和水而不添加 $MgCl_2$ 或 $MgSO_4$,则无法完成TSR过程。 $MgSO_4$ 矿物在水中具有较高溶解度, $MgSO_4$ 体系硫酸镁接触离子对($[MgSO_4]_{CIP}$)浓度高,实验条件下TSR可快速完成。元素硫是一种强抽氢介质,在温度大于200℃下可以与水生成硫酸盐和 H_2S ,促进烃类的氧化降解^[43],文献中元素硫体系不是严格意义上的硫酸盐还原反应体系,但可以快速模拟TSR反应第二阶段 H_2S 的生成,进而氧化降解烃类^[44]。前期使用1,3-二甲基单金刚

烷在 $CaSO_4$ 、 $MgSO_4$ 和元素硫3种体系下进行了模拟实验^[45],3种体系下1,3-二甲基单金刚烷生成的二苯并噻吩和硫代金刚烷含量在80 h时长下的差异最为显著,然而对原油在不同体系下是否能够生成硫代金刚烷缺少实验证据。

为查明原油中分子化合物在不同体系TSR过程的演化特征,本研究选择丰深1井凝析油为研究对象,设置3组80 h的平行实验体系:① $CaSO_4$ 体系,模拟传统石膏型地层;② $MgSO_4$ 体系,在线镁离子富集性卤水环境;③元素硫体系,探讨硫沉积区次生硫化机制。对模拟实验气体产物和残留液相产物进行分析,旨在查明不同体系下指示TSR的分子标志物(如链烷烃参数、芳烃、金刚烷和硫代金刚烷的变化),为建立“矿物-流体-有机质”多相作用模型提供关键实验约束,以填补硫代金刚烷成因机制研究的实证空白。

1 地质背景

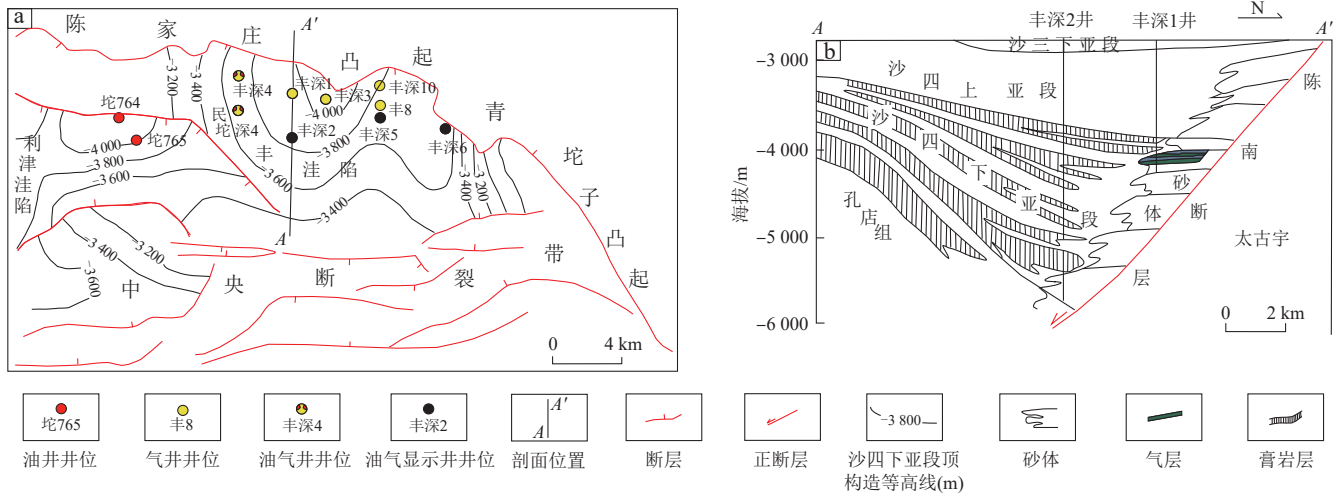
东营凹陷为渤海湾盆地济阳拗陷内部一个次级构造单元,具有北断、南超的箕状断陷盆地结构。北界受控于陈南断裂带,形成陡峭断坡,南侧发育渐进式超覆沉积。其新生代裂谷盆地经历了早期初始裂陷、晚期初始裂陷、裂陷伸展和晚期裂陷收敛4个阶段。民丰洼陷位于东营凹陷北部陡坡带东部,东邻青坨子凸起,西邻利津洼陷,南接中央断裂带,北邻陈家庄凸起。该洼陷构造演化主要受北部的控陷I级断层(陈南断层)控制(图1)。

民丰洼陷地层自下而上发育古近系孔店组(Ed)、沙河街组(Es)和东营组(Ed),新近系馆陶组(Ng)和明化镇组(Nm),以及第四系(Q)。沙河街组自下而上划分为沙四段(Es^4)、沙三段(Es^3)、沙二段(Es^2)和沙一段(Es^1)。沙四段沿陈南断层下盘发育大套的近岸水下扇砂砾岩体,为洼陷中心生成的油气提供了储集砂体。近年来,在民丰洼陷深层发现了挥发油藏、凝析油气藏和湿气藏等多相态油气藏,拓展了深层勘探潜力。

2 样品与实验

2.1 原油样品及试剂

原油样品取自民丰洼陷丰深1井沙四段下亚段盐下4316.5~4343.6 m深度的原油,储层温度为168℃,储层压力系数为0.97。原油密度为0.779 6 g/cm³,油气

图1 渤海湾盆地东营凹陷丰洼陷区域地质(a)及构造剖面(b)^[37]Fig. 1 Regional geology (a) and structural cross-section (b) of the Minfeng subsag in the Dongying Sag, Bohai Bay Basin^[37]

藏气/油比为 $1\,129\text{ m}^3/\text{m}^3$ 。 pVT (压力-体积-温度)相图表明为凝析油气藏。

模拟实验采用元素硫(纯度 99.98%, 分子量为 32.07, CAS 编号为 7704-34-9, $\delta^{34}\text{S}$ 为 -6.30‰)、硫酸盐包括二水硫酸钙(纯度 99.00%, 分子量为 172.17, CAS 编号为 10101.41.4, Lot 编号为 SLBG2840V, $\delta^{34}\text{S}$ 为 21.87‰)和硫酸镁(纯度 99.50%, 分子量为 120.37, CAS 编号为 7487-88-9, Lot 编号为 SLBP2135 V, $\delta^{34}\text{S}$ 为 3.43‰)均采购于 Sigma-Aldrich 公司。黄金管热模拟实验液相产物收集所使用的试剂为 CNW 公司的色谱纯二氯甲烷。

2.2 TSR 黄金管热模拟实验

TSR 模拟实验及元素硫模拟实验在文献[41]的基础上进行了部分改进。每只金管装有 30 mg 滑石、30 mg 硅酸盐矿物缓冲矿物以及 420 mg 的盐溶液, 盐溶液配方为含有质量分数 5.6% 的 MgCl_2 和 10.0% 的 NaCl 。使用 Mg^{2+} -滑石-硅酸盐体系作为缓冲矿物, 以维持体系在较高温度时 pH 值处于较低的范围($\text{pH} \approx 3$)^[46]。每只金管添加约 41 mg 的丰深 1 井原油作为反应物,

3 种体系分别添加 124.50 mg 的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (硫含量为 0.72 mmol), 90.34 mg 的 MgSO_4 (硫含量为 0.75 mmol)以及 24.49 mg 的元素硫(硫含量为 0.77 mmol)作为反应的硫源。元素硫在温度高于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的水热解条件下可以产生 H_2S 和硫酸盐^[43,47-48], 从而加速原油烃类的裂解(表 1)。

实验步骤:①将金管的一端压平并用氩弧焊封闭, 在添加样品之前, 开放的金管加热至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以去除潜在的有机物质。②金管在添加反应物之后, 用氩气吹扫 3 min 以去除空气。将金管开放的另一端压平并用氩弧焊封闭。③每只金管放置于独立的不锈钢反应釜中, 然后置于热解炉中。模拟实验在 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 的等温条件下进行, 反应时间为 80 h, 温度误差控制在 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内。封闭体系的恒压静水压力由水泵施压控制在 24 MPa, 以防止高温金管爆裂并消除压力对反应物的影响。④达到设定的反应时间后, 不锈钢高压釜在自动冷却系统的控制下, 迅速冷却至室温。反应釜泄压后, 取出高压釜中的金管清洗晾干称重, 若金管质量与加热前质量一致, 则表明金管在模拟实验过程中没有发生泄露, 可进行气体及液相产物分离。⑤每个实验

表1 渤海湾盆地东营凹陷丰深1井原油的 CaSO_4 、 MgSO_4 和元素硫体系模拟实验条件Table 1 Experimental conditions for closed-system simulation using crude oil from well Fengshen-1 in the Dongying Sag, Bohai Bay Basin, under CaSO_4 , MgSO_4 , and elemental sulfur systems

体系	Easy% R_o /%	原油质量/mg	添加硫源量/mg			硫含量/mmol	矿物质量/mg	盐溶液质量/mg
			$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	MgSO_4	元素硫			
CaSO_4 体系	1.21	41.03	124.50	0	0	0.72	59.90	417.65
MgSO_4 体系	1.21	41.26	0	90.34	0	0.75	60.13	421.52
元素硫体系	1.21	45.11	0	0	24.49	0.77	60.05	450.39

注: Easy% R_o 为基于化学动力学的镜质体反射率 R_o 。

体系放置两只金管,一只用于分析热模拟实验产物气体组成及气体组分同位素,另一只用于收集模拟实验的液相产物,并进行色谱、色谱-质谱和色谱-质谱/质谱分析。

2.3 模拟实验气体产物成分及同位素分析

每个实验体系的一只金管清洗干净后,放置于体积固定的真空系统中,该系统与 HP Agilent 7890GC 相连,在真空密闭条件下将金管扎破,释放后的气态产物引入气相色谱系统进行在线分析。色谱柱为 Poraplot Q 型色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),色谱升温程序:初始温度 40 °C,保持 6 min;以 25 °C/min 升温至 180 °C,保持 4 min。载气为氦气,流速 1.0 mL/min。按照石油行业标准《黄金管生烃热模拟实验方法》(SY/T 7035—2016)分析气体产物组成^[49],采用外标法定量分析气体产物组成和各成分的体积,定量分析误差在 ±5% 以内,标准气体含有甲烷、乙烷、丙烷、CO₂ 和 H₂S。

气体组分碳同位素分析采用 HP 6890N 气相色谱-Isoprime 100 型同位素比值质谱联用仪(GC-IRMS)进行,色谱柱为 Poraplot Q(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),升温程序:初始温度为 50 °C,保持 4 min;以 20 °C/min 升温至 190 °C,保持 5 min。所有碳同位素重复测试至少两次,误差小于 0.3‰。

2.4 模拟实验液相产物分析

每个实验体系的另一只金管用二氯甲烷清洗干净后,放置于液氮中冷却 30 min。小心剪开金管,将剪开的金管放置于装有 4 mL 二氯甲烷的样品瓶中,超声 20 min 充分溶解分析产物,静置 12 h 后取出金管,剪开金管,用二氯甲烷溶液清洗金管内壁 3 次,然后加入适量的氘代正二十四烷烃(C₂₄D₅₀)、D₁₆-单金刚烷和 D₁₀-蒎内标物用于定量分析。3 种内标物浓度分别为 1.475 42, 0.169 66 和 0.112 97 μg/μL。

液相实验产物的全烃气相色谱、色谱-质谱、色谱-质谱/质谱分析仪器及分析方法见文献[45,50]。

3 实验结果

3.1 不同体系下气体产率及组分碳同位素值

3.1.1 气体产率

3 种体系下 80 h 时长模拟条件下生成的烃类气体主要包括 C₁ 和 C₂—C₅,模拟终点 C₁ 和 C₂—C₅ 烃类气体产率分布范围分别为 0.24 ~ 1.67 mmol/g 和 0.50 ~ 1.21 mmol/g(表 2)。C₁ 和 C₂—C₅ 烃类气体产率由低至高的顺序分别为 CaSO₄ 体系 < 元素硫体系 < MgSO₄ 体系(图 2)。

3 种体系下生成的非烃气体主要是 H₂S 和 CO₂,含有痕量的 H₂。H₂S 和 CO₂ 气体产率分布范围分别为 0.42 ~ 25.05 mmol/g 和 1.88 ~ 3.92 mmol/g。3 种体系下 H₂S 气体产率由低至高依次为 CaSO₄ 体系 < MgSO₄ 体系 < 元素硫体系,CO₂ 气体产率由低至高依次为 CaSO₄ 体系 < 元素硫体系 < MgSO₄ 体系(图 2)。

3.1.2 气体组分碳同位素值

丰深 1 井天然气 nC₁—nC₄ 烃类气体组分稳定碳同位素值分别为 -48.0‰, -34.0‰, -27.3‰ 和 -25.6‰,天然气组分碳同位素值具有正碳同位素序列(表 2;图 3),乙烷碳同位素值小于 -28‰,为典型的油型气。丰深 1 井原油在 3 种体系下气相产物 nC₁—nC₄ 烃类气体组分碳同位素值均呈现正碳同位素序列。3 种体系下生成的气态烃 nC₁—nC₄ 碳同位素值依次按照 CaSO₄ 体系 < 元素硫体系 < MgSO₄ 体系顺序变化,与丰深 1 井天然气组分碳同位素比较,MgSO₄ 体系下气态烃中 nC₁ 和 nC₂ 碳同位素分馏效应最强,两者之间碳同位素值

表 2 渤海湾盆地东营凹陷丰深 1 井原油在 CaSO₄、MgSO₄ 和元素硫 3 种模拟实验体系下 80 h 时长气体产率和组分碳同位素值

Table 2 Gas yields and compound-specific carbon isotopic compositions obtained after 80 h of simulation experiments using crude oil from well Fengshen-1 in the Dongying Sag, Bohai Bay Basin, under CaSO₄, MgSO₄, and elemental sulfur systems

样品	Easy%R _o /%	气体产率/(mmol/g)					δ ¹³ C/‰					
		烃类气体		H ₂	CO ₂	H ₂ S	烃类气体					CO ₂
		C ₁	C ₂ —C ₅				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	
丰深 1 井天然气	—	—	—	—	—	—	-48.00	-34.00	-27.30	-25.60	—	—
CaSO ₄ 体系	1.21	0.24	0.50	0.02	1.88	0.42	-46.76	-35.34	-30.81	-27.95	-27.23	-4.82
MgSO ₄ 体系	1.21	1.67	1.21	0.02	3.92	13.54	-31.36	-25.87	-25.88	-25.12	-24.62	-29.51
元素硫体系	1.21	0.81	0.98	0.22	2.63	25.05	-39.65	-29.39	-28.17	-27.55	—	-21.81

注:丰深 1 井天然气组分碳同位素值据文献[39]。Easy%R_o为基于化学动力学模型的镜质体反射率 R_o;δ¹³C 为稳定碳同位素值。“—”代表无数据。

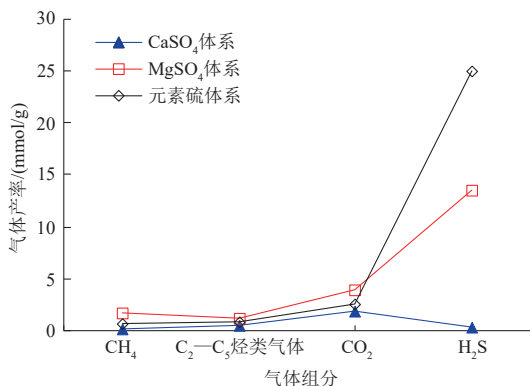


图2 渤海湾盆地东营凹陷丰深1井原油在CaSO₄、MgSO₄和元素硫3种模拟实验体系下的气体产率

Fig. 2 Gas yields obtained after 80 h of simulation experiments using crude oil from well Fengshen-1 in the Dongying Bay Basin, under CaSO₄, MgSO₄, and elemental sulfur systems

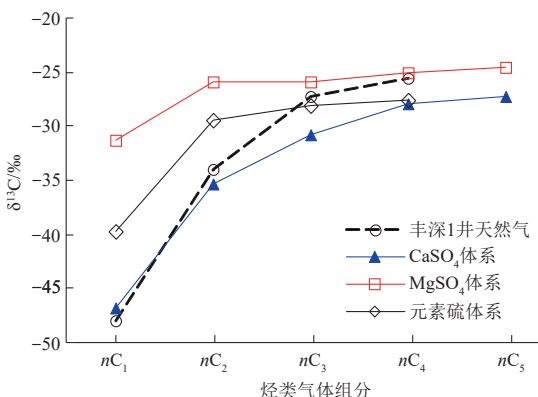


图3 渤海湾盆地东营凹陷丰深1井原油在3种模拟实验体系下80 h时长气体组分碳同位素值比较

Fig. 3 Carbon isotopic distribution curves of gas components in natural gas and in gases generated after 80 h of simulation experiments using crude oil from well Fengshen-1 in the Dongying Sag, Bohai Bay Basin, under the three sulfur-bearing systems

的差值分别为16.64‰和8.13‰,而nC₃和nC₄烃类气体的碳同位素与丰深1井天然气中nC₃和nC₄烃类气体的碳同位素分馏效应较弱。

3种体系下气体产物CO₂碳同位素值分布范围为-28.51‰~-4.82‰,具有CaSO₄体系>元素硫体系>MgSO₄体系的特征,MgSO₄体系生成的CO₂与CaSO₄体系生成的CO₂碳同位素值差值高达24‰以上。

3.2 链烷烃浓度及比值参数

3.2.1 正构烷烃浓度

图4为丰深1井原油、3种体系模拟实验液相产物的全烃气相色谱和色谱-质谱分析m/z 85质量色谱图。

从图中可以看出,在80 h时长的不同模拟体系下正构烷烃与丰深1井原油正构烷烃面貌存在一定差异。CaSO₄体系的液相产物正构烷烃m/z 85质量色谱图与丰深1井原油正构烷烃面貌相差异相对较小;而MgSO₄体系下液相产物正构烷烃面貌与初始原油相差较大,正构烷烃丰度大幅度降低;元素硫体系下液相产物正构烷烃面貌介于CaSO₄体系和MgSO₄体系之间。对丰深1井原油和3种体系残余液相产物正构烷烃定量分析表明,丰深1井原油nC₁₀₊正构烷烃的含量为175.58 mg/g, CaSO₄体系、元素硫体系和MgSO₄体系下,残余液相产物正构烷烃含量分别为144.33, 83.33和18.33 mg/g(表3),表明由CaSO₄体系—元素硫体系—MgSO₄体系对原油中正构烷烃的降解作用依次增强。MgSO₄体系下80 h的TSR模拟结果显示,正构烷烃几乎消失殆尽。

3.2.2 链烷烃比值

姥/植比(Pr/Ph,姥烷/植烷含量比值)是划分原油和烃源岩沉积环境的重要指标,Pr/Ph ≤ 1表明烃源岩处于缺氧的沉积环境,Pr/Ph > 1则表明烃源岩处于氧化条件^[51]。丰深1井凝析油Pr/Ph为0.77,表明沙四段下亚段烃源岩为还原性沉积环境。在3种体系下,残余液相产物的Pr/Ph分布范围为0.80~0.82(表3),与凝析油Pr/Ph比值相差不大,表明在TSR过程中,Pr/Ph比值基本不发生变化。

姥烷/正碳十七烷(Pr/nC₁₇)和植烷/正碳十八烷(Ph/nC₁₈)常用来划分原油烃源母质类型、氧化还原环境和成熟度^[51]。丰深1井凝析油Pr/nC₁₇和Ph/nC₁₈比值分别为0.73和0.97,表明烃源岩母质类型为Ⅱ型有机质、还原性较强。3种体系残余液相产物的Pr/nC₁₇和Ph/nC₁₈的比值分布范围分别为0.07~0.38和0.10~0.51(表3),两个参数均呈现下降的趋势,这种变化趋势与成熟度造成的变化趋势具有相似性。从3种体系中Pr/nC₁₇和Ph/nC₁₈的比值来看,对原油改造强度的顺序依次为MgSO₄体系>元素硫体系>CaSO₄体系。

全油气相色谱中正构烷烃轻/重比可用于划分有机质成熟度,在全油色质分析中,于m/z 85质量色谱图中计算了丰深1井原油和模拟残余液相产物的nC₁₀₊正构烷烃的轻/重比。丰深1井凝析油nC₂₁/nC₂₂₊和(nC₂₁+nC₂₂)/(nC₂₈+nC₂₉)烃类含量比值分别为2.17和2.99,3种体系下nC₂₁/nC₂₂₊分布范围为2.93~9.42,(nC₂₁+nC₂₂)/(nC₂₈+nC₂₉)比值分布范围为2.99~9.00,3种体系下nC₂₁/nC₂₂₊和(nC₂₁+nC₂₂)/(nC₂₈+nC₂₉)比值增加的

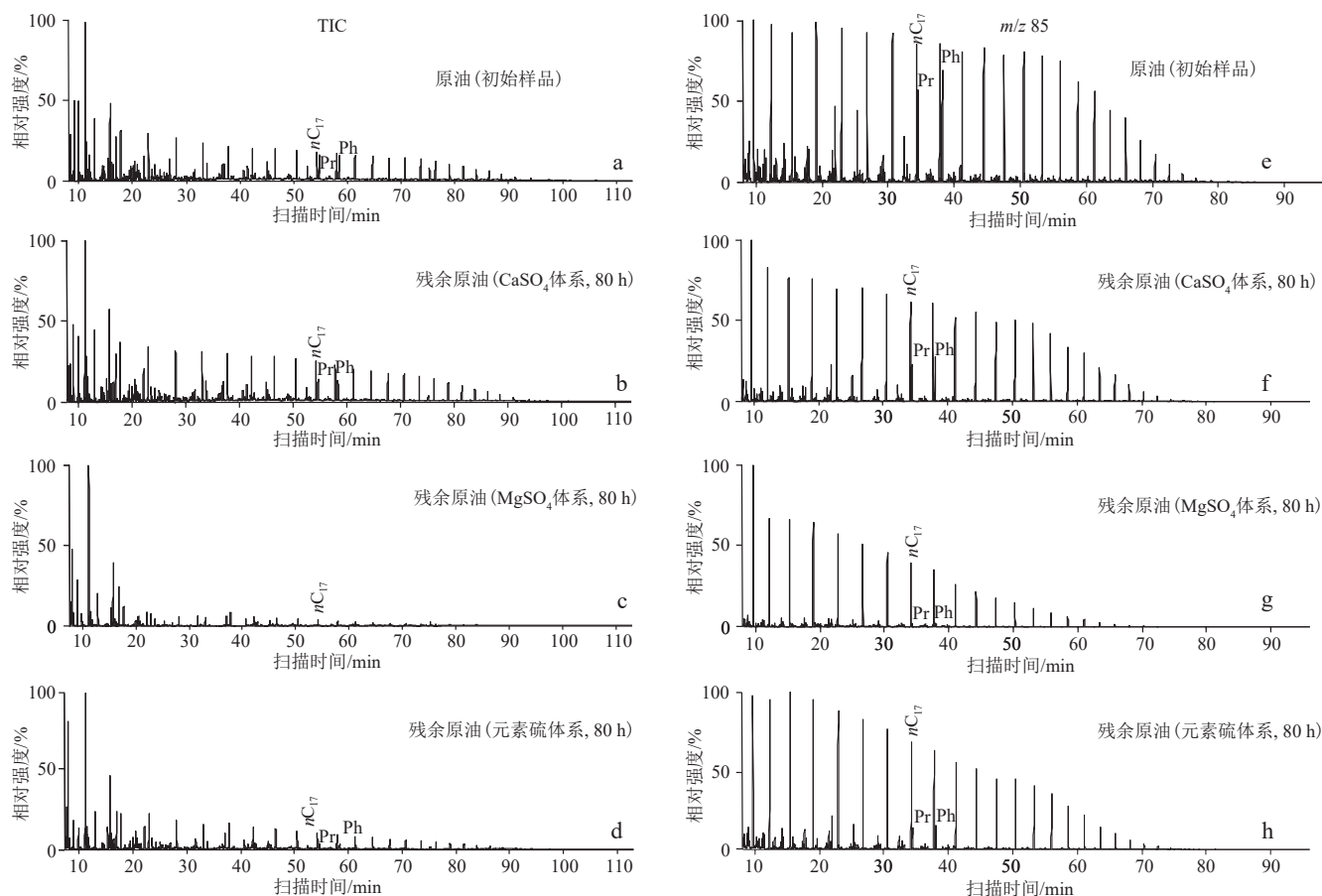


图4 渤海湾盆地东营凹陷丰深1井原油及其在 CaSO_4 、 MgSO_4 和元素硫模拟实验体系下80 h时长残余液相产物全烃气相色谱图(a—d)及相应色谱-质谱分析 m/z 85 质量色谱图(e—h)

Fig. 4 Whole-oil gas chromatograms (a—d) and m/z 85 mass chromatograms (e—h) of the original crude oil and residual liquid products obtained after 80 h of simulation experiments using crude oil from well Fengshen-1 in the Dongying Sag, Bohai Bay Basin, under CaSO_4 , MgSO_4 , and elemental sulfur systems (Pr为姥鲛烷; Ph为植烷; $n\text{C}_{17}$ 为正十七烷。)

表3 渤海湾盆地东营凹陷丰深1井原油及其在不同模拟实验体系下80 h时长残余液相产物的链烷烃参数
Table 3 Alkane parameters of liquid products obtained after 80 h of simulation experiments using crude oil from well Fengshen-1 in the Dongying Sag, Bohai Bay Basin, under different sulfur-bearing systems

样品	Easy% R_o /%	$n\text{C}_{10+}/(\text{mg/g})^*$	Pr/Ph	Pr/ $n\text{C}_{17}$	Ph/ $n\text{C}_{18}$	$n\text{C}_{21-}/n\text{C}_{22+}$	$(n\text{C}_{21} + n\text{C}_{22})/(n\text{C}_{28} + n\text{C}_{29})$
原油(初始样品)	—	175.58	0.77	0.73	0.97	2.17	2.99
残余原油(CaSO_4 体系, 80 h)	1.21	144.33	0.80	0.38	0.51	2.93	4.22
残余原油(MgSO_4 体系, 80 h)	1.21	18.33	0.80	0.07	0.10	9.42	9.00
残余原油(元素硫体系, 80 h)	1.21	83.33	0.82	0.25	0.33	4.21	5.25

注: “—”为无数据; *是在 m/z 85 质量色谱图中定量的正构烷烃浓度。Easy% R_o 为基于化学动力学模型的镜质体反射率 R_o ; $n\text{C}_{10+}$ 为 C_{10+} 正构烷烃总浓度; Pr/Ph为姥鲛烷/植烷含量比值; Pr/ $n\text{C}_{17}$ 为姥鲛烷/正十七烷含量比值; Ph/ $n\text{C}_{18}$ 为植烷/正十八烷含量比值; $n\text{C}_{21-}/n\text{C}_{22+}$ 为碳数 ≤ 21 的正构烷烃/碳数 ≥ 22 的正构烷烃含量比值; $(n\text{C}_{21} + n\text{C}_{22})/(n\text{C}_{28} + n\text{C}_{29})$ 为 $(\text{C}_{21}$ 正构烷烃 + C_{22} 正构烷烃)/ $(\text{C}_{28}$ 正构烷烃 + C_{29} 正构烷烃)含量比值。

顺序依次为 CaSO_4 体系 < 元素硫体系 < MgSO_4 体系。

3.3 金刚烷浓度和比值

3.3.1 金刚烷浓度

丰深1井原油及3种体系模拟液相产物均可检出

金刚烷系列化合物(图5), 金刚烷化合物鉴定参见文献[52], 检出的金刚烷以单金刚烷系列化合物为主。金刚烷化合物浓度为 $162.92 \mu\text{g/g}$, 其中单金刚烷系列和双金刚烷系列化合物浓度分别为 $155.89 \mu\text{g/g}$ 和 $7.03 \mu\text{g/g}$ (表4)。3种体系单金刚烷系列、双金刚烷系列和金刚烷系列化合物浓度分布范围分别为 $167.17 \sim$

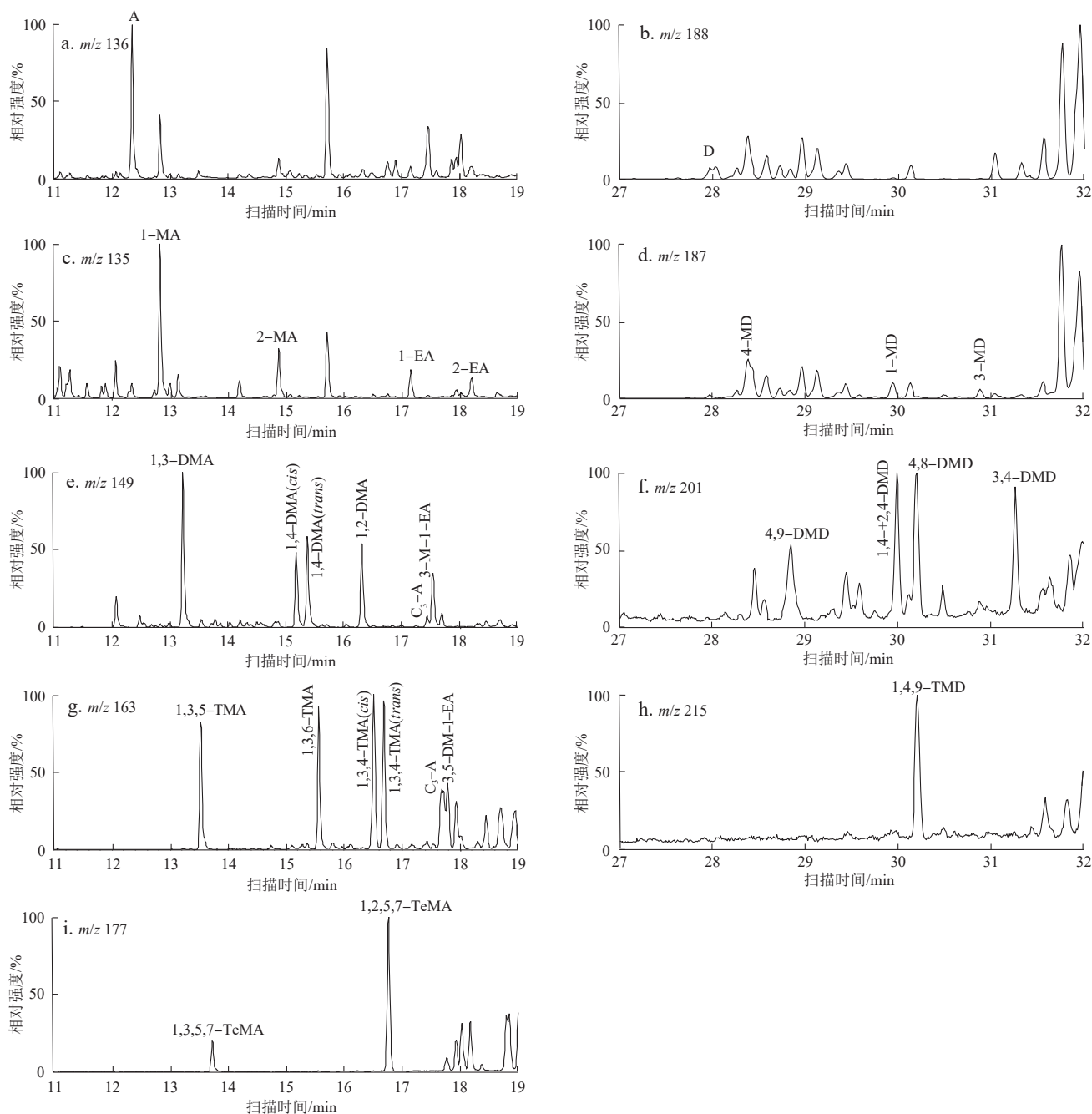


图5 渤海湾盆地东营凹陷丰深1井原油在 MgSO_4 模拟实验体系下 80 h 时长残余液相产物中金刚烷质量色谱图

Fig. 5 Mass chromatograms of diamondoids in liquid products after 80 h of simulation experiments using crude oil from well Fengshen-1 in the Dongying Sag, Bohai Bay Basin, under the MgSO_4 system

A. 单金刚烷; MA. 甲基单金刚烷; EA. 乙基单金刚烷; DMA. 二甲基单金刚烷; *cis*. 顺式; *trans*. 反式; 3-M-1-EA. 3-甲基-1-乙基单金刚烷; TMA. 三甲基单金刚烷; C₃-A. C₃ 烷基-单金刚烷; 3,5-DM-1-EA. 3,5-二甲基-1-乙基单金刚烷; TeMA. 四甲基单金刚烷; D. 双金刚烷; MD. 甲基双金刚烷; DMD. 二甲基双金刚烷; TMD. 三甲基双金刚烷

260.57, 14.25 ~ 18.24 和 181.61 ~ 278.81 $\mu\text{g/g}$ 。在本模拟实验中,原油和模拟实验液态产物金刚烷系列均以单金刚烷系列化合物占绝对优势。3种体系下金刚烷系列浓度由低到高的顺序依次为 MgSO_4 体系 < CaSO_4 体系 < 元素硫体系。

原油中(4+3-)甲基双金刚烷(MD)含量是表征

原油裂解程度的指标^[53],丰深1井原油(4+3-)MD浓度为 1.58 $\mu\text{g/g}$ 。3种模拟实验体系 80 h 时长液相产物中(4+3-)MD浓度分布范围为 4.09 ~ 8.94 $\mu\text{g/g}$,3种体系下(4+3-)MD浓度由低到高的顺序分别为 CaSO_4 体系 < MgSO_4 体系 < 元素硫体系。上述结果表明,在不同 TSR 体系中,均能生成一定浓度的金刚烷。

表4 渤海湾盆地东营凹陷丰深1井原油及其在3种模拟实验体系下80 h时长残余液相产物中金刚烷和硫代金刚烷系列化合物浓度及其比值

Table 4 Concentrations and ratios of diamondoid and thiadiamondoid series compounds in the crude oil and in liquid products obtained after 80 h of simulation experiments using crude oil from well Fengshen-1 in the Dongying Sag, Bohai Bay Basin, under three sulfur-bearing systems

样品	Easy% R_o /%	化合物浓度/($\mu\text{g/g}$)					MAI /%	MDI /%	1,3-/(1,3-+ 1,4-)DMA	1,3,5-/(1,3,5-+ 1,3,6-)TMA
		Ds	As	Dias	(4-+3-)MD	TAs				
原油(初始样品)	—	162.92	155.89	7.03	1.58	0	61.76	19.56	0.29	0.43
残余原油 (CaSO_4 体系, 80 h)	1.21	238.60	224.36	14.25	4.09	0.02	65.03	34.19	0.30	0.44
残余原油 (MgSO_4 体系, 80 h)	1.21	181.61	167.17	14.43	4.91	0.24	73.57	51.75	0.45	0.48
残余原油 (元素硫体系, 80 h)	1.21	278.81	260.57	18.24	8.94	0.27	69.71	70.61	0.37	0.45

注:“—”代表无数据。Easy% R_o 为基于化学动力学模型的镜质体反射率 R_o ;Ds为金刚烷系列化合物;As为单金刚烷系列化合物;Dias为双金刚烷系列化合物;MD为甲基双金刚烷;TAs为硫代金刚烷; MAI 为甲基单金刚烷指数, $MAI=1-MA/(1-+2-)MA \times 100\%$;MDI为甲基双金刚烷指数, $MDI=4-(4-+1-+3-)MD \times 100\%$;DMA为二甲基单金刚烷;TMA为三甲基单金刚烷。

3.3.2 金刚烷成熟度参数

甲基单金刚烷指数(MAI)和甲基双金刚烷指数(MDI)是确定原油和烃源岩重要的成熟度参数^[52]。由于丰深1井原油和3种模拟体系下双金刚烷含量较低,甲基双金刚烷浓度均小于 $9 \mu\text{g/g}$, m/z 187质量色谱图中,甲基双金刚烷峰型不佳, MDI 存在一定的误差。 MAI 及不同构型二甲基单金刚烷(DMA)含量比值和不同构型三甲基单金刚烷(TMA)含量比值可用来确定原油的成熟度^[54-55]。丰深1井原油样品 MAI 为61.76%,3种实验体系下 MAI 分布范围为65.03%~73.57%, MAI 在3种体系下由低到高的顺序依次为 CaSO_4 体系<元素硫体系< MgSO_4 体系。丰深1井原油1,3-/(1,3-+1,4-)DMA和1,3,5-/(1,3,5-+1,3,6-)TMA含量比值分别为0.29和0.43,3种模拟实验体系液相产物中上述两个比值的分布范围分别为0.30~0.45和0.44~0.48,均呈现与初始原油比值增加的特点。3种模拟实验体系80 h时长下,上述两个比值均表现出 CaSO_4 体系<元素硫体系< MgSO_4 体系的变化特征。

3.4 芳烃浓度和化合物比值

3.4.1 芳烃浓度

丰深1井原油芳烃化合物浓度为 22.82 mg/g ,在3种模拟体系80 h时长下,丰深1井原油液相产物芳烃化合物浓度分布范围为 $28.12 \sim 37.68 \text{ mg/g}$ (表5),3种体系下液相产物中芳烃化合物浓度由低到高顺序依次为 MgSO_4 体系< CaSO_4 体系<元素硫体系。丰深1井

原油 C_0 — C_3 二苯并噻吩系列(DBTs)浓度为 $172.18 \mu\text{g/g}$,3种模拟体系80 h时长下, C_0 — C_3 DBTs浓度分布范围为 $229.56 \sim 1381.67 \mu\text{g/g}$ (表5),3种体系下 C_0 — C_3 DBTs浓度呈现 CaSO_4 体系<元素硫体系< MgSO_4 体系的变化特征。

3.4.2 不同芳烃含量比值

二苯并噻吩/菲含量比值(DBT/P)常用来划分原油及其烃源岩的沉积环境^[56],丰深1井原油DBT/P比值为0.05。3种体系80 h时长液相产物中DBT/P比值分布范围为0.05~0.43(图6;表5),DBT/P比值分布顺序依次为 CaSO_4 体系<元素硫体系< MgSO_4 体系。在 CaSO_4 模拟体系中,DBT/P比值与初始原油样品相比基本无变化。

甲基菲指数(MPI_1)和不同甲基菲含量比值(F_1)常用来评价原油和烃源岩的成熟度^[57-58]。丰深1井原油 MPI_1 和 F_1 比值分别为0.82和0.62(表5),3种体系80 h模拟时长液相产物中 MPI_1 和 F_1 比值的分布范围分别为0.54~0.82和0.50~0.61。 CaSO_4 体系下,模拟产物的 MPI_1 和 F_1 比值与初始原油基本相同,3种体系下 MPI_1 的大小依次为 CaSO_4 体系<元素硫体系< MgSO_4 体系,而 F_1 比值大小顺序依次为 MgSO_4 体系< CaSO_4 体系<元素硫体系。

不同烷基二苯并噻吩(MDBT)含量比值如4-/1-MDBT和(2-+3-)/1-MDBT可以用来确定原油和烃源岩的成熟度^[59]。在原油成熟度评价中,4-/1-MDBT在挥发油-凝析油阶段常发生反转。丰深1井原油4-/1-MDBT和(2-+3-)/1-MDBT分别为28.38和15.55。

表5 渤海湾盆地东营凹陷丰深1井原油及其在3种模拟实验体系下80 h时长残余液相产物中芳烃化合物浓度及其比值

Table 5 Concentrations and ratios of aromatic compounds in the crude oil and in liquid products from simulation experiments under three sulfur-bearing systems for well Fengshen-1 in the Dongying Sag, Bohai Bay Basin

样品	Easy% R_o /%	化合物浓度/($\mu\text{g/g}$)						DBT/P	MPI_1	F_1	4-/1- MDBT	(2-+3-)/ 1-MDBT
		芳烃	C_0-C_3 - DBTs	C_0 -DBT	C_1 - MDBTs	4-MDBT	1-MDBT					
原油 (初始样品)	—	22 824	172. 18	26. 22	58. 49	36. 94	1. 30	0. 05	0. 82	0. 62	28. 38	15. 55
残余原油 (CaSO_4 体系, 80 h)	1. 21	30 708	229. 56	29. 71	73. 16	45. 95	4. 59	0. 05	0. 82	0. 59	10. 00	4. 92
残余原油 (MgSO_4 体系, 80 h)	1. 21	28 117	1 381. 67	382. 09	552. 65	552. 65	172. 46	0. 43	0. 54	0. 50	0. 74	0. 62
残余原油 (元素硫体系, 80 h)	1. 21	37 681	1 106. 18	375. 98	316. 56	112. 88	111. 43	0. 42	0. 73	0. 61	1. 01	0. 83

注:“—”为无数据。Easy% R_o 为基于化学动力学模型的镜质体反射率;芳烃为所有定量的芳烃化合物; C_0-C_3 -DBTs为无烷基取代二苯并噻吩至 C_3 烷基取代二苯并噻吩化合物; C_0 为无烷基取代; C_1 为甲基取代;DBT为二苯并噻吩-MAL;MDBT为甲基二苯并噻吩;DBT/P为二苯并噻吩/菲含量比值; MPI_1 为甲基菲(MP)指数, $MPI_1=1.5\times(3-+2-)\text{MP}/(\text{P}+9-\text{MP}+1-\text{MP})$; F_1 为甲基菲比值, $F_1=(3-+2-)\text{MP}/(3-+2-+9-+1-)\text{MP}$ 。

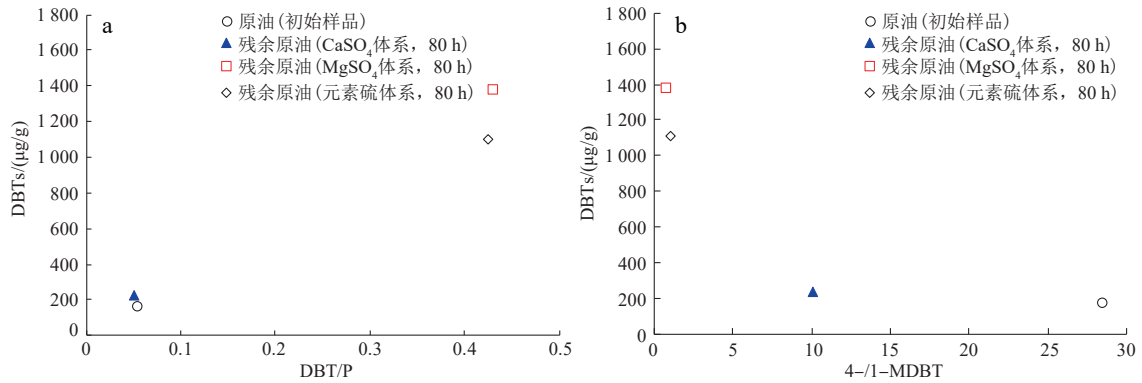


图6 渤海湾盆地东营凹陷丰深1原油及其在3种模拟实验体系下80 h时长残余液相产物中二苯并噻吩系列浓度与DBT/P(a)和4-/1-MDBT含量比值(b)之间的关系

Fig. 6 Relationships between DBT series concentrations and the DBT/P ratio (a), and between DBT series concentrations and the 4-/1-MDBT ratio (b), in the crude oil and in liquid products obtained after 80 h of simulation experiments under the three sulfur-bearing systems for well Fengshen-1 in the Dongying Sag, Bohai Bay Basin

3种体系下80 h时长4-/1-MDBT和(2-+3-)/1-MDBT比值分布范围分别为0.74~10.00和0.62~4.92,上述两个比值由高至低依次为 CaSO_4 体系>元素硫体系> MgSO_4 体系。

3.5 硫代金刚烷浓度

采用色谱-质谱/质谱方法,根据塔里木盆地寒武系中深1C井原油硫代金刚烷色谱-质谱/质谱馏出时间^[60],对模拟实验体系液相产物中的硫代金刚烷系列化合物进行了定量分析。丰深1井凝析油中不含硫代金刚烷系列化合物(表4),3种体系下液相产物可以检测到微量硫代金刚烷,主要是硫代单金刚烷系列化合物(图7)。硫代单金刚烷系列化合物浓度为0.02~0.27 $\mu\text{g/g}$ (表4),3种体系硫代金刚烷浓度从小到大依

次为 CaSO_4 体系< MgSO_4 体系<元素硫体系。

4 讨论

4.1 类异戊二烯烷烃易于发生TSR

类异戊二烯烷烃(Pr和Ph)在TSR模拟实验过程中呈现显著降解敏感性,其地球化学指纹($\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 和 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$)与TSR反应强度呈系统性负相关关系。加拿大Alberta盆地Brazeau地区Nisku储层原油实例表明, H_2S 体积浓度每增加1%, $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 比值下降0.15~0.22,揭示了TSR对类异戊二烯烷烃的优先消耗机制^[7]。塔中地区奥陶系不同TSR改造程度原油的分析表明,硫代金刚烷浓度增加1 $\mu\text{g/g}$ 可导致 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 比值

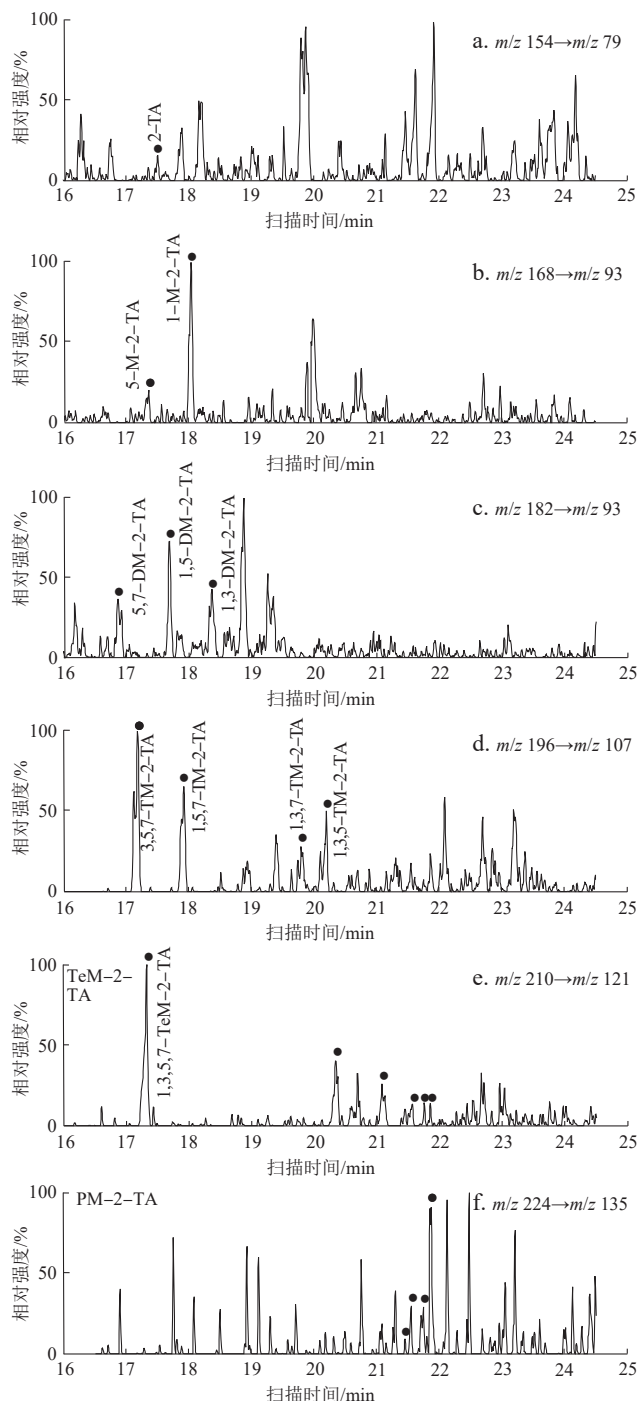


图7 渤海湾盆地东营凹陷丰深1井原油在 MgSO_4 模拟实验体系下 80 h 时长残余液相产物硫代金刚烷质量色谱图

Fig. 7 Mass chromatograms of thiadimondoids in liquid products obtained after 80 h of simulation experiments using crude oil from well Fengshen-1 in the Dongying Sag, Bohai Bay Basin, under the MgSO_4 system

2-TA. 2-硫代单金刚烷; M-2-TA. 甲基-2-硫代单金刚烷; DM-2-TA. 二甲基-2-硫代单金刚烷; TM-2-TA. 三甲基-2-硫代单金刚烷; TeM-2-TA. 四甲基-2-硫代单金刚烷; PM-2-TA. 五甲基-2-硫代单金刚烷

降低 0.08, 而 Pr/Ph 比值保持稳定^[32], 表明类异戊二烯烷烃 Pr 和 Ph 的 β 位甲基空间位阻效应相近, 其 C—C

键断裂活化能差异小于 5 kJ/mol, 导致同步氧化特征。3 种体系下 Pr/ $n\text{C}_{17}$ 和 Ph/ $n\text{C}_{18}$ 比值皆具有 $\text{CaSO}_4 <$ 元素硫体系 $< \text{MgSO}_4$ 的特点, 表明 TSR 反应与硫酸根离子解离度 (即活性硫迁移效率) 正相关^[41], 证实矿物晶格能是制约反应动力学的关键因素。

实验测得类异戊二烯烷烃/正构烷烃氧化速率比 ($k_{\text{iso}}/k_{n\text{-alkane}}$) 达 1.8 ~ 2.5, 主要归因于: ①支链结构降低 C—H 键解离能 (Pr: 397 kJ/mol, $n\text{C}_{17}$: 410 kJ/mol); ②超共轭效应增强自由基中间体稳定性; ③空间位阻差异影响硫酸根阴离子攻击效率^[16, 41-42]。

在等温、等时热模拟条件下, CaSO_4 与 MgSO_4 体系展现出显著差异的 TSR 反应效能。尽管热成熟作用本身可导致 Pr/ $n\text{C}_{17}$ 与 Ph/ $n\text{C}_{18}$ 比值降低 (降幅为 15% ~ 22%), 但 TSR 的叠加效应使该地球化学指标产生额外 7% ~ 12% 的衰减, 揭示硫酸盐还原作用对烃类改造具有独立于热演化的化学驱动机制。 MgSO_4 体系相较于 CaSO_4 体系, 其特殊性体现在: 高离子强度环境体系内 Mg^{2+} 浓度 (0.28 mol/L) 较 Ca^{2+} (0.15 mol/L) 提升 87%, SO_4^{2-} 活度系数增加 1.3 倍, 形成稳定的接触离子对 ($[\text{MgSO}_4]_{\text{CP}}$), 该超分子结构通过降低硫酸根解离活化能 (活化能 ΔG 由 58 kJ/mol 降至 43 kJ/mol) 显著提升硫酸盐还原反应动力学速率^[42]。

4.2 TSR 过程中形成芳烃及二苯并噻吩系列化合物

正构烷烃 (正戊烷和正十六烷) 模型化合物在 MgSO_4 体系下的 TSR 模拟实验液相产物表明, 生成的含硫芳烃化合物主要包括硫醇、硫醚和噻吩类化合物, 且随着模拟温度的升高, 液相产物中含硫化合物向热稳定性高的噻吩类硫化物转化^[23]。单金刚烷模型化合物 TSR 模拟实验产物分析表明, 液相产物中可以形成二苯并噻吩类化合物^[44-45, 50]。

3 种模拟体系下液相产物芳烃化合物浓度与初始原油芳烃化合物浓度比较可以发现, 芳烃化合物浓度均较初始原油提升 23% ~ 37%, 证实 TSR 显著促进芳构化反应, 其中 MgSO_4 体系芳烃富集程度最高, 这与强酸性环境和高活性硫供给能力直接相关。

DBT/P-Pr/Ph 比值图版常用来判别原油和烃源岩的沉积环境^[56], 从 3 种模拟体系下液相产物的 DBT/P 比值来看, MgSO_4 体系使得 DBT/P 比值大幅度增加, 这是由于 TSR 过程中生成的硫化氢、元素硫或者低价态的硫化物与烃类逆反应形成二苯并噻吩的缘故^[2, 28], 金刚烷模型化合物在不同体系下模拟实验结果进一步证实上述结论^[44-45, 50], 塔里木盆地原油 DBT/P 比值大于 2 且具有较高浓度的 DBT 多是由于 TSR 所致^[28]。由于

4-MDBT比1-MDBT稳定,因而甲基二苯并噻吩比值(MDR)是重要的芳烃成熟度参数,该比值在凝析油阶段发生反转^[59]。丰深1井凝析油具有较高的MDR,模拟结果表明3种体系下较初始原油MDR比值下降,这是由于在TSR模拟过程中生成的1-MDBT浓度远高于4-MDBT浓度,如初始油样1-MDBT和4-MDBT浓度分别为1.30 $\mu\text{g/g}$ 和36.94 $\mu\text{g/g}$; CaSO_4 、 MgSO_4 和元素硫体系下,80 h模拟终点液相产物中1-MDBT的浓度分别为4.59, 234.24和111.43 $\mu\text{g/g}$,对应体系下4-MDBT浓度分别为45.95, 172.46和112.88 $\mu\text{g/g}$, TSR模拟实验表明,1-MDBT的 $\delta^{34}\text{S}$ 较快与硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 接近^[61]。美国Gulf of Mexico侏罗系原油中1-MDBT的同位素较4-MDBT的同位素偏重,特别是TSR改造原油,1-MDBT较4-MDBT的 $\delta^{34}\text{S}$ 偏高13%,且接近于苯并噻吩(BT)单体的 $\delta^{34}\text{S}$,表明1-MDBT与BT化合物均有来自 ^{34}S 富集的硫源贡献^[44]。

4.3 模拟实验体系硫代金刚烷的生成与成因

早期研究采用模型化合物TSR模拟实验研究硫代金刚烷的形成机制^[44,47]。对于原油在TSR模拟实验中能否形成硫代金刚烷以及硫代金刚烷形成的中间产物存在一定的争议。Peng等对塔里木盆地寒武系阿瓦塔格组(C_2a)ZS1-L井进行TSR模拟实验,仅在Easy% R_o 为1.81%的液相产物中同时检测出硫代金刚烷和双金刚烷化合物,且硫代金刚烷与双金刚烷类参数之间具有较好的相关性,据此提出原油中的硫代金刚烷和金刚烷是同时形成的,来自于原油中的非金刚烷结构的化合物^[62]。Gvirtzman等对美国墨西哥湾盆地中富含硫代金刚烷的原油进行 CaSO_4 、 CaSO_4 +少量及过量元素硫的模拟实验,实验产物中硫代单金刚烷的 $\delta^{34}\text{S}$ 并未发生明显的改变,因而认为在TSR过程中未有明显的硫代金刚烷的生成^[44]。

基于模拟实验产物色谱-质谱/质谱分析,3种体系模拟实验条件在Easy% R_o 为1.21%演化条件下均可以形成痕量的完整系列的 C_{10} — C_{15} 烷基取代的硫代单金刚烷系列,硫代单金刚烷浓度为0.02~0.27 $\mu\text{g/g}$ 。需要指出的是,残余产物中的硫代金刚烷浓度计算是基于初始模拟的原油质量,而实验过程中原油质量损失率达18%~35%,经残留物质量归一化计算后,硫代金刚烷的相对浓度提升至0.15~0.41 $\mu\text{g/g}$,增幅达2.3~5.8倍,表明基于初始原油质量的绝对浓度计算体系可能低估实际硫化效率。在模拟实验条件下,由于形成的硫代金刚烷浓度较低,因而对于硫代金刚烷含量较高的原油,其模拟实验产物的硫代金刚烷单体硫同

位素并不会发生明显的同位素分馏效应^[44]。

基于模型化合物及原油TSR模拟实验结果^[47,44-45,62],原油中硫代金刚烷的形成具有两种成因:①低温成岩阶段涉及阳碳离子重排机制形成痕量的硫代金刚烷,这种硫代金刚烷单体硫同位素值相对较低,往往与干酪根硫同位素值接近;②在高温后生阶段涉及硫自由基机制形成含量明显的硫代金刚烷,这种成因的硫代金刚烷单体硫同位素值相对较高,与储层中硫酸盐硫同位素值接近,这种机制中硫代金刚烷的形成往往需要中间产物作为载体,含氧化合物(如金刚烷酮)可能是其中间产物^[44-45,50]。在自由基机制中,原油中硫代金刚烷的形成涉及了新生成的富集重硫同位素的硫代金刚烷的持续添加,因而原油中硫代金刚烷的硫同位素随着新生成硫代金刚烷含量的增加而逐渐变重^[44]。

5 模拟实验意义及工作展望

一般认为,TSR发生于温度高于120 $^{\circ}\text{C}$ 的储层中,Orr提出TSR启动温度可以低至80 $^{\circ}\text{C}$ ^[63],Zhang等认为塔里木盆地中深1C井TSR温度在155 $^{\circ}\text{C}$ 之上^[28-29],这表明TSR启动温度受地质环境,如膏盐岩矿物类型、活性硫丰度以及地层水pH值的调控,需结合具体盆地条件分析。

从丰深1井凝析油在不同体系模拟的实验结果看,在相同温度、相同时间下, H_2S 产率、链烷烃浓度和比值、DBTs浓度和比值、金刚烷浓度和比值以及硫代金刚烷浓度存在较大差异,这归因于体系中($[\text{MgSO}_4]_{\text{crp}}$)和低价态活性硫浓度的差异, MgSO_4 体系对原油具有最强的改造作用。

模拟实验结果表明,不同体系的正构烷烃浓度、DBTs浓度、金刚烷和硫代金刚烷浓度存在较大差异,今后应开展不同体系模拟产物的单体烃碳同位素和单体硫同位素研究,结合正构烷烃、DBTs和硫代金刚烷浓度,精准追踪TSR反应路径与硫源贡献。此外,需构建TSR反应动力学模型,结合温度、压力和硫源种类,预测油气藏 H_2S 的空间分布规律,以支撑高含硫油气藏勘探开发风险评价。

6 结论

1) CaSO_4 、 MgSO_4 和元素硫3种模拟实验体系均产生显著的烃类气体与酸性气体,其中 H_2S 气体产率呈现阶梯式递增(CaSO_4 体系< MgSO_4 体系<元素硫体系),揭示硫酸盐矿物种类与活性硫供给效率共同控制

H₂S生成潜力。

2) 正构烷烃降解速率显著高于类异戊二烯烷烃,证实TSR过程中长链正构烷烃优先作为电子供体参与硫酸盐还原反应。

3) 二苯并噻吩浓度显著提升,DBT/P比值和MDR比值显著增大,指示硫杂环化合物通过芳构化-硫化路径持续富集。1-MDBT浓度增加速率较快,反应甲基取代点位选择性受控于自由基稳定性差异。

4) 3种模拟体系液相产物单金刚烷浓度显著提升,单金刚烷类成熟度参数增加,证实TSR促进金刚烷类化合物的形成。在Easy%R_o为1.21%的成熟演化阶段即检出完整的硫代单金刚烷系列,说明硫代金刚烷通过自由基机制形成,而非与双金刚烷同步形成。

5) 结合单体硫同位素、单体碳同位素和分子标志物浓度,构建TSR多维评价体系,可以精确解译TSR反应阶段、硫源贡献比例及矿物-流体协同作用模型,建议建立基于膏盐岩矿物组成(Ca²⁺/Mg²⁺)和地层水离子强度(Cl⁻浓度)的反应活化能预测方程,提升含硫油气藏动态评价精度。

参 考 文 献

- [1] ORR W L. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation—Study of Big Horn Basin Paleozoic oils[J]. AAPG Bulletin, 1974, 58(11): 2295–2318.
- [2] WORDEN R H, SMALLEY P C, OXTOBY N H. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C[J]. AAPG Bulletin, 1995, 79(6): 854–863.
- [3] MACHEL H G, KROUSE H R, SASSEN R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction[J]. Applied Geochemistry, 1995, 10(4): 373–389.
- [4] 蔡春芳, 李宏涛. 沉积盆地热化学硫酸盐还原作用评述[J]. 地球科学进展, 2005, 20(10): 1100–1105.
CAI Chunfang, LI Hongtao. Thermochemical sulfate reduction in sedimentary basins: A review [J]. Advances in Earth Science, 2005, 20(10): 1100–1105.
- [5] CAI Chunfang, LI Hongxia, LI Kaikai, et al. Thermochemical sulfate reduction in sedimentary basins and beyond: A review[J]. Chemical Geology, 2022, 607: 121018.
- [6] CLAYPOOL G E, MANCINI E A. Geochemical relationships of petroleum in Mesozoic reservoirs to carbonate source rocks of Jurassic Smackover Formation, southwestern Alabama[J]. AAPG Bulletin, 1989, 73(7): 904–924.
- [7] MANZANO B K, FOWLER M G, MACHEL H G. The influence of thermochemical sulphate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau river area, Alberta, Canada [J]. Organic Geochemistry, 1997, 27(7/8): 507–521.
- [8] 杨华敏, 王萍, 陶成, 等. 天然气中硫化氢含量及硫同位素联测方法[J]. 石油实验地质, 2024, 46(1): 166–172.
YANG Huamin, WANG Ping, TAO Cheng, et al. Combined measurement of hydrogen sulfide content and sulfur isotope in natural gas[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2024, 46(1): 166–172.
- [9] 李涛, 宿亚仙, 李华斌, 等. 普光高含硫气田双疏涂层井筒防硫实验研究[J]. 断块油气田, 2025, 32(6): 1038–1043, 1050.
LI Tao, SU Yaxian, LI Huabin, et al. Experimental study on sulfur prevention in wellbore with amphiphobic coating in Puguang high-sulfur gas field[J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2025, 32(6): 1038–1043, 1050.
- [10] 任泓宇, 张子铁, 肖重阳, 等. 顺北4号断裂带凝析气藏相态特征及差异富集主控因素[J]. 油气藏评价与开发, 2025, 15(1): 56–63.
REN Hongyu, ZHANG Ziyi, XIAO Chongyang, et al. Phase characteristics and main controlling factors of differential enrichment of condensate gas reservoirs in the Shunbei No. 4 fault zone [J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2025, 15(1): 56–63.
- [11] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. TSR对深部碳酸盐岩储层的溶蚀改造——四川盆地深部碳酸盐岩优质储层形成的重要方式[J]. 岩石学报, 2006, 22(8): 2182–2194.
ZHU Guangyou, ZHANG Shuichang, LIANG Yingbo, et al. Dissolution and alteration of the deep carbonate reservoirs by TSR: An important type of deep-buried high-quality carbonate reservoirs in Sichuan Basin[J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(8): 2182–2194.
- [12] 蔡春芳, 赵龙. 热化学硫酸盐还原作用及其对油气与储集层的改造作用: 进展与问题[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(5): 851–859.
CAI Chunfang, ZHAO Long. Thermochemical sulfate reduction and its effects on petroleum composition and reservoir quality: Advances and problems[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(5): 851–859.
- [13] 张水昌, 朱光有, 何坤. 硫酸盐热化学还原作用对原油裂解成气和碳酸盐岩储层改造的影响及作用机制[J]. 岩石学报, 2011, 27(3): 809–826.
ZHANG Shuichang, ZHU Guangyou, HE Kun. The effects of thermochemical sulfate reduction on occurrence of oil-cracking gas and reformation of deep carbonate reservoir and the interaction mechanisms [J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(3): 809–826.
- [14] BASUKI N I, TAYLOR B E, SPOONER E T C. Sulfur isotope evidence for thermochemical reduction of dissolved sulfate in Mississippi valley-type zinc-lead mineralization, Bongara area, northern Peru[J]. Economic Geology, 2008, 103(4): 183–199.
- [15] 刘文均, 郑荣才. 硫酸盐热化学还原反应与花垣铅锌矿床[J]. 中国科学: 地球科学, 2000, 30(5): 456–464.
LIU Wenjun, ZHENG Rongcai. Thermochemical sulfate reduction and Huayuan Pb and Zn deposits [J]. Science China Earth Sciences, 2000, 30(5): 456–464.
- [16] ZHANG Tongwei, ELLIS G S, MA Qisheng, et al. Kinetics of uncatalyzed thermochemical sulfate reduction by sulfur-free paraffin[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 96: 1–17.
- [17] 张水昌, 帅燕华, 何坤, 等. 硫酸盐热化学还原作用的启动机制研究[J]. 岩石学报, 2012, 28(3): 739–748.
ZHANG Shuichang, SHUAI Yanhua, HE Kun, et al. Research on the initiation mechanism of thermochemical sulfate reduction

- (TSR)[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(3): 739–748.
- [18] XIA Xinyu, ELLIS G S, MA Qisheng, et al. Compositional and stable carbon isotopic fractionation during non-autocatalytic thermochemical sulfate reduction by gaseous hydrocarbons [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 139: 472–486.
- [19] 马永生. 四川盆地普光超大型气田的形成机制[J]. *石油学报*, 2007, 28(2): 9–14, 21.
MA Yongsheng. Generation mechanism of Puguang gas field in Sichuan Basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 28(2): 9–14, 21.
- [20] 张水昌, 帅燕华, 朱光有. TSR促进原油裂解成气: 模拟实验证据[J]. *中国科学: 地球科学*, 2008, 38(3): 307–311.
ZHANG Shuichang, SHUAI Yanhua, ZHU Guangyou. TSR promotes the formation of oil-cracking gases: Evidence from simulation experiments[J]. *Science China Earth Sciences*, 2008, 38(3): 307–311.
- [21] 岳长涛, 李术元, 丁康乐, 等. 影响天然气保存的TSR反应体系模拟实验研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 2005, 35(1): 48–53.
YUE Changtao, LI Shuyuan, DING Kangle, et al. Study of simulation experiments on the TSR system and its effect on the natural gas destruction[J]. *Science China Earth Sciences*, 2005, 35(1): 48–53.
- [22] 何坤, 张水昌, 米敬奎, 等. 不同硫酸盐引发的热化学还原作用对原油裂解气生成的影响[J]. *石油学报*, 2013, 34(4): 720–726.
HE Kun, ZHANG Shuichang, MI Jingkui, et al. Effects of thermochemical reduction initiated by different sulfates on the generation of oil cracking gas[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2013, 34(4): 720–726.
- [23] 丁康乐, 李术元, 岳长涛, 等. 原油中有机硫化物成因的硫酸盐热化学还原反应模拟研究[J]. *燃料化学学报*, 2008, 36(1): 48–54.
DING Kangle, LI Shuyuan, YUE Changtao, et al. A simulation on the formation of organic sulfur compounds in petroleum from thermochemical sulfate reduction [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2008, 36(1): 48–54.
- [24] ZHU Guangyou, ZHANG Shuichang, LIANG Yingbo, et al. Isotopic evidence of TSR origin for natural gas bearing high H₂S contents within the Feixianguan Formation of the northeastern Sichuan Basin, southwestern China [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2005, 48(11): 1960–1971.
- [25] CAI Chunfang, ZHANG Chunming, HE Hong, et al. Carbon isotope fractionation during methane-dominated TSR in East Sichuan Basin gasfields, China: A review [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 48: 100–110.
- [26] LI Sumei, SHI Quan, PANG Xiongqi, et al. Origin of the unusually high dibenzothiophene oils in Tazhong-4 Oilfield of Tarim Basin and its implication in deep petroleum exploration [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 48: 56–80.
- [27] ZHU Guangyou, WANG Huitong, WENG Na. TSR-altered oil with high-abundance thiaadamantanes of a deep-buried Cambrian gas condensate reservoir in Tarim Basin [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 69: 1–12.
- [28] ZHANG Shuichang, HUANG Haiping, SU Jin, et al. Geochemistry of Paleozoic marine petroleum from the Tarim basin, NW China: Part 5. Effect of maturation, TSR and mixing on the occurrence and distribution of alkyldibenzothiophenes [J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 86: 5–18.
- [29] ZHANG Shuichang, SU Jin, HUANG Haiping, et al. Genetic origin of sour gas condensates in the Paleozoic dolomite reservoirs of the Tazhong Uplift, Tarim Basin [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 68(Part A): 107–119.
- [30] CAI Chunfang, XIAO Qilin, FANG Chenchen, et al. The effect of thermochemical sulfate reduction on formation and isomerization of thiadimondoids and dimondoids in the Lower Paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China [J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 101: 49–62.
- [31] CAI Chunfang, AMRANI A, WORDEN R H, et al. Sulfur isotopic compositions of individual organosulfur compounds and their genetic links in the Lower Paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 182: 88–108.
- [32] CAI Chunfang, TANG Youjun, LI Kaikai, et al. Relative reactivity of saturated hydrocarbons during thermochemical sulfate reduction [J]. *Fuel*, 2019, 253: 106–113.
- [33] MA Anlai, JIN Zhijun, ZHU Cuishan, et al. Detection and significance of higher thiadimondoids and dimondoidthiols in oil from the Zhongshen 1C well of the Tarim Basin, NW China [J]. *Science China Earth Sciences*, 2018, 61(10): 1440–1450.
- [34] 徐磊, 操应长, 王艳忠, 等. 东营凹陷古近系膏盐岩成因模式及其与油气藏的关系[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2008, 32(3): 30–35, 39.
XU Lei, CAO Yingchang, WANG Yanzhong, et al. Genetic model of salt-gypsum rock of Paleogene in Dongying depression and its relationship with hydrocarbon reservoir [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2008, 32(3): 30–35, 39.
- [35] 高志强. 东营凹陷超压系统与油气成藏关系[J]. *特种油气藏*, 2024, 31(5): 67–76.
GAO Zhiqiang. The relationship between overpressure systems and hydrocarbon accumulation in the Dongying Sag [J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2024, 31(5): 67–76.
- [36] 王永诗, 巩建强, 陈冬霞, 等. 渤海湾盆地东营凹陷盐家地区深层砂砾岩油气藏相态演化及成藏过程[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(5): 1159–1172.
WANG Yongshi, GONG Jianqiang, CHEN Dongxia, et al. Phase evolution and accumulation mode of hydrocarbons in deep coarse-grained clastic reservoirs in the Yanjia area, Dongying Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(5): 1159–1172.
- [37] 张勇. 东营凹陷北部陡坡带沙四段盐下天然气成因类型分析——以丰深1井为例[J]. *石油天然气学报*, 2008, 30(2): 394–398.
ZHANG Yong. Genetic analysis on Es₄ nature gases in northern steep slope of Dongying Depression——An example of Well Fengshen 1 [J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2008, 30(2): 394–398.
- [38] 王真. 东营凹陷北部沙四段盐下天然气成因及来源[J]. *油气地质与采收率*, 2009, 16(1): 5–8.
WANG Zhen. Genesis and source of the natural gas under the Es₄ salt-gypsum beds in north Dongying Depression [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2009, 16(1): 5–8.

- [39] 刘华, 蒋有录, 徐浩清, 等. 东营凹陷民丰地区深层裂解气藏成因类型与成藏模式[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2012, 42(6): 1638–1646.
LIU Hua, JIANG Youlu, XU Haoqing, et al. Genetic types and accumulation model of the deep cracked gas pools of Minfeng area in Dongying Sag[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2012, 42(6): 1638–1646.
- [40] 平宏伟, 陈红汉, 宋国奇, 等. 东营凹陷北带民丰洼陷深层凝析油藏成藏史及其勘探意义[J]. 石油学报, 2012, 33(6): 970–977.
PING Hongwei, CHEN Honghan, SONG Guoqi, et al. Accumulation history of the deeply buried condensate reservoir in Minfeng Sag of the northern Dongying Depression and its exploration significance[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(6): 970–977.
- [41] MESHOULAM A, ELLIS G S, SAID AHMAD W, et al. Study of thermochemical sulfate reduction mechanism using compound specific sulfur isotope analysis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 188: 73–92.
- [42] MA Qisheng, ELLIS G S, AMRANI A, et al. Theoretical study on the reactivity of sulfate species with hydrocarbons [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(18): 4565–4576.
- [43] ROBINSON B W. Sulphur isotope equilibrium during sulphur hydrolysis at high temperatures[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1973, 18(3): 443–450.
- [44] GVIRTZMAN Z, SAID-AHMAD W, ELLIS G S, et al. Compound-specific sulfur isotope analysis of thiadiamondoids of oils from the Smackover Formation, USA [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 167: 144–161.
- [45] MA Anlai, ZHAN Zhaowen, ZHU Cuishan, et al. Formation and evolution of thiadiamondoids in petroleum: Evidence from thermochemical sulfate reduction simulation experiments with 1, 3-dimethyladamantane [J]. Energy Geoscience, 2025, 6(3): 100440.
- [46] ZHANG Tongwei, ELLIS G S, WANG Kangshi, et al. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction [J]. Organic Geochemistry, 2007, 38(6): 897–910.
- [47] WEI Zhibin, MOLDOWAN J M, FAGO F, et al. Origins of thiadiamondoids and diamondoidthiols in petroleum[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(6): 3431–3436.
- [48] 彭燕燕, 蔡春芳, 吴亮亮, 等. 元素硫促进原油烃类热裂解及其对 TSR 作用启动机制的影响[J]. 地球化学, 2022, 51(4): 441–452.
PENG Yanyan, CAI Chunfang, WU Liangliang, et al. Promotion of thermal cracking of crude oils by elemental sulfur and its effect on the initiation mechanism of TSR [J]. Geochimica, 2022, 51(4): 441–452.
- [49] 石油地质勘探专业标准化委员会. 黄金管生烃热模拟实验方法: SY/T 7035–2016[S]. 北京: 石油工业出版社, 2016.
Petroleum Geological Exploration Professional Standardization Committee. Method of thermal simulation in gold tubes for hydrocarbon generation of source rocks: SY/T 7035–2016 [S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2016.
- [50] MA Anlai, JIN Zhijun, ZHU Cuishan, et al. Formation mechanism of thiadiamondoids: Evidence from thermochemical sulfate reduction simulation experiments with model compounds [J]. Organic Geochemistry, 2023, 177: 104554.
- [51] CONNAN J, CASSOU A M. Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44(1): 1–23.
- [52] CHEN Junhong, FU Jiamo, SHENG Guoying, et al. Diamondoid hydrocarbon ratios: Novel maturity indices for highly mature crude oils[J]. Organic Geochemistry, 1996, 25(3/4): 179–190.
- [53] DAHL J E, MOLDOWAN J M, PETERS K E, et al. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking [J]. Nature, 1999, 399(6731): 54–57.
- [54] FANG Chenchen, XIONG Yongqiang, LIANG Qianying, et al. Variation in abundance and distribution of diamondoids during oil cracking[J]. Organic Geochemistry, 2012, 47: 1–8.
- [55] ZHU Biqing, LIU Quanyou, XU Huiyuan, et al. Diamondoids evolution in various phase states of ultra-deep hydrocarbons in Tarim Basin, NW China[J]. Petroleum Science, 2025, 22(4): 1446–1464.
- [56] 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.
- [57] RADKE M, WELTE D H, WILLSCH H. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46(1): 1–10.
- [58] KVALHEIM O M, CHRISTY A A, TELNÆS N, et al. Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(7): 1883–1888.
- [59] 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.
- [60] 马安来, 朱翠山, 顾忆, 等. 塔中地区中深1C井寒武系原油低聚硫代金刚烷含量分析[J]. 天然气地球科学, 2018, 29(7): 1009–1019.
MA Anlai, ZHU Cuishan, GU Yi, et al. Concentrations analysis of lower thiadiamondoids of Cambrian oil from Well Zhongshen 1C of Tazhong Uplift, Tarim Basin, NW China [J]. Natural Gas Geoscience, 2018, 29(7): 1009–1019.
- [61] AMRANI A, DEEV A, SESSIONS A L, et al. The sulfur-isotopic compositions of benzothiophenes and dibenzothiophenes as a proxy for thermochemical sulfate reduction [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 84: 152–164.
- [62] PENG Yanyan, CAI Chunfang, FANG Chenchen, et al. Diamondoids and thiadiamondoids generated from hydrothermal pyrolysis of crude oil and TSR experiments [J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 196.
- [63] ORR W L. Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas [J]. Organic Geochemistry, 1977, 10: 499–516.