

DOI: 10.11885/j.issn.1674-5086.2018.10.27.30

文章编号: 1674-5086(2020)02-0048-13

中图分类号: TE122

文献标志码: A

塔中地区原油含硫化合物类型与 TSR 成因关系

袁余洋^{1,2}, 汪天凯³, 蔡春芳^{4*}, 许辰璐⁴, 秦启荣²

1. 遵义师范学院工学院, 贵州 遵义 563006; 2. 西南石油大学地球科学与技术学院, 四川 成都 610500;
3. 中核工程咨询有限公司, 北京 丰台 100073; 4. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 朝阳 100029

摘要: 塔中奥陶系原油中检测到噻吩、四氢噻吩(Tetrahydrothiophenes, TIs)、苯并噻吩(Denzothiophenes, BTs)、二苯并噻吩(Dibenzothiophenes, DBTs)及硫代金刚烷(Thiaadamantanes, TAs)等多种含硫化合物, 这些化合物的含量及其单体硫同位素值存在较大差异。分析认为, 这些差异可能与热化学硫酸盐还原反应作用(Thermochemical Sulfate Reduction, TSR)对原油的改造有关。未经过 TSR 改造的原油样品, 其四氢噻吩及硫代金刚烷化合物含量均较低; 但是, 受过 TSR 改造的原油样品, 随着 TSR 程度的增高, 其二苯并噻吩类化合物的含量也随增高, 表明 TSR 过程中可能生成了二苯并噻吩类化合物。另外, 通过对比未经过 TSR 的寒武系原油样品和经受过强烈 TSR 改造的寒武系凝析油样品的硫同位素值及硫代金刚烷总浓度等数据, 证明 TSR 也改变了原油硫同位素值。在 TSR 强烈改造的原油样品中, DBTs 和硫代金刚烷单体化合物的硫同位素值在 36‰~40‰; 而在 TSR 改造较弱和未改造的奥陶系原油中, DBTs 主要来自于烃源岩裂解, 其硫同位素值相对较低(约 20‰), 与寒武系干酪根的硫同位素值接近。研究认为, 塔里木盆地奥陶系原油主要来自寒武系烃源岩, 而储层中一些有机硫同位素较高的原油主要为 TSR 改造所致。

关键词: 塔中地区; 含硫化合物; 硫同位素; 热化学硫酸盐还原反应(TSR); 硫代金刚烷

Relationships Between Sulfur-containing Compound Types in Crude Oil and Causes of Thermochemical Sulphate Reduction in Tazhong Area

YUAN Yuyang^{1,2}, WANG Tiankai³, CAI Chunfang^{4*}, XU Chenlu⁴, QIN Qirong²

1. College of Engineering and Technology, Zunyi Normal University, Zunyi, Guizhou 563006, China;
2. School of Geoscience and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China;
3. China Nuclear Engineering Consulting Co. Ltd., Fengtai, Beijing 100073, China;
4. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Chaoyang, Beijing 100029, China

Abstract: Various sulfur-containing compounds, such as thiophene, tetrahydrothiophene, benzothiophene dibenzothiophene, and thioadamantane, were detected in crude oil extracted from the Ordovician reservoirs in the Tazhong Area. These compounds differ in their contents and isotopic values for single-atom sulfur. The analysis results show that modifications of crude oil by thermochemical sulphate reduction (TSR) may be the cause of the differences. There is less tetrahydrothiophenes and thioadamantanes in the crude oil not modified by TSR. As crude oil is increasingly modified by TSR, the total dibenzothiophene (DBT) concentration increases. This indicates that DBTs are probably formed during TSR. Meanwhile, non-TSR-modified crude oil samples were compared to highly TSR-modified condensate oil samples from Cambrian reservoirs for their sulfur isotopic values and total thioadamantane concentrations. It was found that TSR can also change the sulfur isotopic values of crude oil. The DBTs and thioadamantanes in the highly TSR-modified crude oil samples have sulfur isotopic values of from 36‰ to 40‰. In contrast, the DBTs in slightly TSR-modified and non-TSR-modified crude oil from Ordovician reservoirs are mainly from cracking of source rocks; thus, their sulfur isotopic values are relatively low (~20‰) near that of kerogen in the Cambrian reservoirs. Thus, it is believed that the crude oil extracted from the Ordovician reservoirs in the Tarim Basin is mainly from Cambrian source rocks and the crude oil with higher organic sulfur isotopic values is mostly caused by TSR modification.

Keywords: Tazhong Area; sulfur-containing compound; sulfur isotope; thermochemical sulphate reduction (TSR); Thioadamantane

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1718.TE.20190415.1524.010.html>

袁余洋, 汪天凯, 蔡春芳, 等. 塔中地区原油含硫化合物类型与 TSR 成因关系[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2020, 42(2): 48-60.

YUAN Yuyang, WANG Tiankai, CAI Chunfang, et al. Relationships Between Sulfur-containing Compound Types in Crude Oil and Causes of Thermochemical Sulphate Reduction in Tazhong Area[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2020, 42(2): 48-60.

* 收稿日期: 2018-10-27 网络出版时间: 2019-04-15

通信作者: 蔡春芳, E-mail: cai_cf@yahoo.com

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41602124); 国家自然科学基金重点项目(41730424); 国家科技重大专项(2017ZX05008-003-040); 遵义师范学院博士基金项目(导师 BS[2018]07 号)

引言

石油是由各种烃类、非烃化合物混合而成,其组成除受烃源岩控制外,还受到油气运移过程及油气藏中次生变化的影响。不同类型的烃类及其不同的异构体自由能存在较大差异,这些化合物随温度升高逐渐发生 C—C、C—S、C—O 等键的断裂,使原油的碳数减少、稠环芳构化增强,向稳定的化合物转变。常见的原油次生变化作用有生物降解作用、热成熟作用、热化学硫酸盐还原反应(Thermochemical Sulfate Reduction, TSR)及细菌硫酸盐还原作用(Bacterial Sulfate Reduction, BSR)等^[1-3]。

在中国、美国及加拿大等多地的原油中均发现硫代金刚烷化合物,它是金刚烷分子中碳原子被硫原子取代而形成,多出现在具有较高地温、含有石膏层或膏泥层的石油与天然气储层中,是 TSR 的重要标志物化合物之一^[4-5]。塔中多个原油样品检出四氢噻吩、硫醇及硫代金刚烷等化合物,为塔中地区存在 TSR 提供了有力的证据^[6-7]。ZS1C 井所产出凝析油的地球化学分析也表明其经历了 TSR 改造^[8]。本研究通过分析塔中地区原油样品的有机地球化学特征,不仅发现了硫代金刚烷,还发现了四氢噻吩、二苯并噻吩等多种含硫化合物。对于快速埋藏、快速生烃盆地中的原油,如果未发生强烈 TSR 改造,其有机硫同位素可用于油源对比^[3]。因此,本文将尝试通过分析不同化合物浓度及单体硫同位素的差异,讨论其受 TSR 改造的程度。

1 地质背景和样品

塔里木盆地位于中国新疆南部,是中国面积最大的内陆盆地,面积达 $56 \times 10^4 \text{ km}^2$ (图 1),其沉积总

厚度达 16 000 m,包括埃迪卡拉纪—二叠纪海相地层和三叠纪—第四纪陆相地层。塔中隆起是塔里木盆地的重要组成部分,是一个在寒武纪—奥陶纪巨型褶皱背斜基础上形成并长期发育的继承性隆起,其隆起发育始于中晚奥陶世,至石炭纪已基本定型,后期经历了加里东期、海西期、印支期、燕山期、喜马拉雅期等多期构造运动叠加改造,发育了复杂的断裂系统。构造格局特征为东西分开,南北分带。塔中隆起分别与巴楚隆起、东南隆起、西南拗陷和北部拗陷相邻。由于加里东中期强烈隆升,塔中地区经历了较长时间的剥蚀和沉积缺失,多数地区缺少一间房组和吐木休克组,鹰山组顶部发育准层状不整合面。寒武系自下而上分别是下寒武统:吾松格爾组 and 肖尔布拉克组;中寒武统:阿瓦塔格组和沙依里克组;上寒武统:丘里塔格组。下寒武统岩性主要由台地相和台地边缘相白云岩夹暗色泥岩组成;中上寒武统为潮坪相含膏白云岩及硬石膏为主;其总体为一套浅海碳酸盐台地潮坪相及局限潟湖相的沉积组合。奥陶系自上而下分为:上统桑塔木组、良里塔格组、中下统鹰山组、蓬莱坝组。主要岩性由开阔台地相白云岩、堆积岩和生物碎屑灰岩以及生物礁相和浅滩相的颗粒灰岩组成,为一套潮上至潮间带的局限台地至台地边缘相沉积组合^[1-4]。

盆地内多区块、多层系含有丰富的油气资源,并且原油种类丰富,包括凝析油、蜡质油、正常原油及重油等,区内具有一定油气勘探开发价值的面积达 $2.2 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。自 1952 年至今,塔里木盆地的油气勘探已历经 60 余载,根据中国石油、中国石化最新一轮资源评价数据统计,塔里木盆地探明地质储量达 $22.3 \times 10^8 \text{ t}$,探明可采储量 $3.7 \times 10^8 \text{ t}$ ^[9]。本次测试所采集的样品均来自塔中地区(图 2,表 1)^[7, 10]。

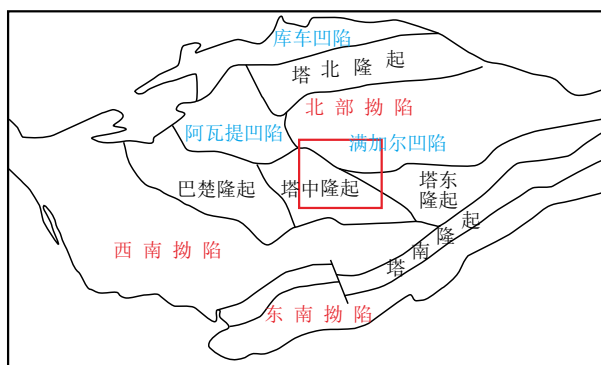


图 1 塔中隆起位置

Fig. 1 The location of Tazhong Uplift

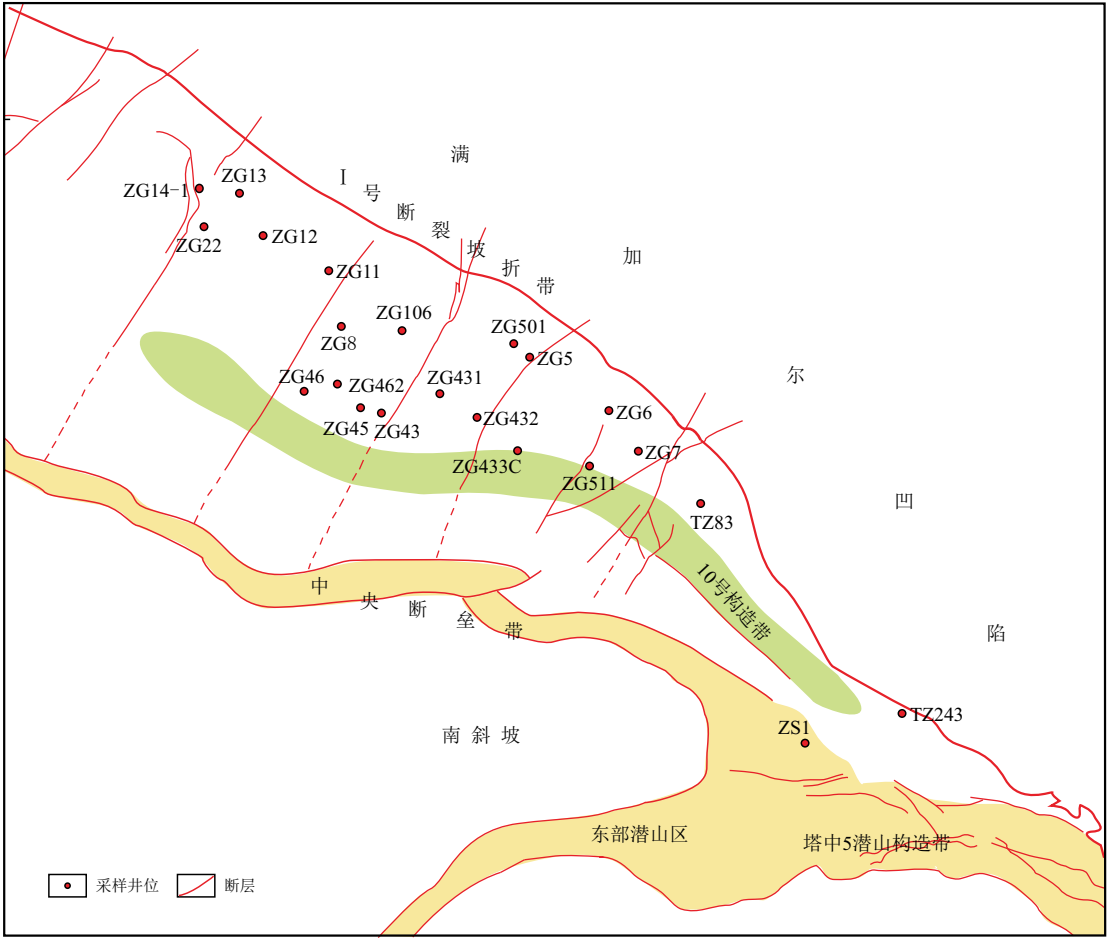


图 2 塔中隆起地质构造及原油采样井位图
Fig. 2 Geological structures and locations of crude oil sample wells of Tazhong Uplift

表 1 原油属性样品物理性质
Tab. 1 Physical properties of crude oil attribute samples

样号	层位	深度/m	密度/(g·cm ⁻³)	含蜡量/%	含硫量/%	饱和烃/%	芳烃/%	胶质/%	沥青质/%
ZS1C	Є ₁	6 861~6 944	0.930 0	2.80	2.06			0.29	0.18
ZG46	O _{1y}	5 039~5 367	0.802 8	7.08	0.42	83.80	13.70	0.43	0.04
TZ83	O _{1y}	5 666	0.831 9	23.00	0.36	88.30	10.40	1.30	0
TZ201C	O _{1y}	5 430~5 779	0.805 0	4.70	0.28	83.40	9.60	1.20	5.80
ZG43	O _{1y}	4 980~5 334	0.799 7	7.89	0.22	88.60	8.50	0.47	0.06
ZG431	O _{1y} —O _{3l}	5 362~5 463	0.811 0	6.40	0.48			1.91	0.11
ZG5	O _{1y}	6 351~6 460	0.782 0	5.10	0.22	73.70	3.80	21.50	1.00
ZG501	O _{3l}	6 100	0.794 0	6.63	0.05	87.40	6.50	1.10	5.10
ZS1-L	Є ₂	6 439~6 458	0.789 0	6.40	0.61	93.00	4.50	0.60	2.00

2 实验方法

(1) 原油单体含硫化合物分离。利用正己烷将原油样品中沥青质成分沉淀分离。将分离过沥青质的原油通过层析柱法,分离饱和烃、芳烃及含硫化合物。层析柱固定相通过硅胶与硝酸银(AgNO₃)混

合制成,洗脱剂为正己烷、二氯甲烷以及二氯甲烷和甲醇的混合溶剂(混合溶剂体积比为 9:1)。

(2) 分析含硫化合物。将约 200 μL 含硫化合物利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行检测、定量,毛细管柱为 HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。以 D-16 金刚烷为标样,进行定量分析。

(3) 原油有机硫同位素测试。取适量原油在氧气燃烧弹中充分燃烧氧化(氧气压力 2.0 MPa), 用溴水来氧化收集到的溶液, 再将氨水、HCl、10%BaCl₂ 溶液与之混合, 将有机硫转化为 BaSO₄ 沉淀, 并烘干、收集。称取烘干后的 BaSO₄ 粉末 15 mg, 与 Cu₂O(或 V₂O₅)、石英砂按照 1:8:8 比例进行混合研磨, 装入瓷舟。将瓷舟放入石英管, 在 1 050 °C 真空中反应 15 min, 释放的气体流经 600 °C 铜炉, 得到热解产生的 SO₂。最后, 用液氮冷冻收集制备的 SO₂ 气体于样品管中。收集的 SO₂ 在 Finnigan 公司的 Delta S 气体同位素质谱仪上完成硫同位素分析, 采用 V-CDT 作为标准, 分析精度优于 ±0.3 ‰。

(4) 单体含硫化合物硫同位素测试。本研究中对原油单体含硫化合物硫同位素由以色列耶路撒冷希伯来大学地球科学学院实验室协助完成测试。单体化合物的硫同位素测试仪器为气相色谱-质谱-电感耦合等离子体质谱联用仪(GC-MS-ICPMS), 柱箱升温程序为 60 °C(2 min), 60~315 °C(3 °C/min), 载气为氦气, 流量 1 mL/min。测定结果以国际标准物质 V-CDT 标准进行校正获得硫同位素值[δ³⁴S=

$(R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) \times 10^3, R = {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}]$ 。

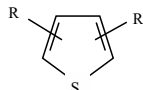
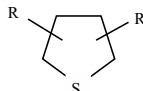
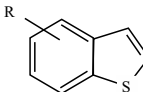
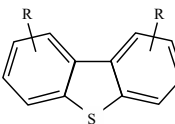
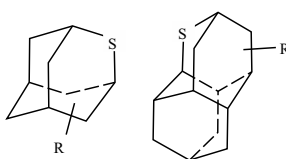
3 含硫化合物类型及硫同位素

3.1 含硫化合物类型及含量

含硫化合物是石油中常见的杂原子化合物, 主要分布于沥青质、非烃族组分中^[11], 王培荣汇总了数百种含硫化合物的鉴定方法^[12]。借鉴该文献, 在塔中原油样品中主要检测到了噻吩、四氢噻吩(TIs)、苯并噻吩(BTs)、二苯并噻吩(DBTs)和硫代金刚烷(TAs)等含硫化合物(表 2)^[4]。

硫代金刚烷在结构上与金刚烷相似, 由硫原子取代了金刚烷分子中的碳原子而形成, 具有很好的稳定性, 同系物主要包括甲基硫代金刚烷、二甲基硫代金刚烷及三甲基硫代金刚烷等^[13]。依据其所含笼的个数不同, 可分为一笼硫代金刚烷、二笼硫代金刚烷等^[14]。原油中常检测到的硫代金刚烷化合物为一笼至四笼硫代金刚烷, 随着笼数的增高, 其化合物含量呈降低趋势。目前, 仅在北美和塔里木盆地原油中检测到此类化合物, 并且作为 TSR 出现的分子标志物^[15]。

表 2 含硫化合物化学结构及特征
Tab. 2 Chemical structure and characteristics of sulfur compounds

名称	特征	结构
噻吩	含有一个硫原子的五元杂环化合物, 稳定较差。原油中常存在烷基噻吩化合物, 烷基噻吩稳定性优于噻吩。	
四氢噻吩 (TIs)	稳定性低的化合物, TSR 过程中产生, 很快被分解, 但有 H ₂ S 存在的条件下, 其可以高含量稳定存在。可快速继承原地 H ₂ S 的 δ ³⁴ S, 反映 H ₂ S 和有机硫之间硫同位素的平衡。	
苯并噻吩 (BTs)	稳定性低的化合物, 可能来源于烃源岩或 TSR, 其稳定性随烷基化程度的增大而增大。低烷基化的苯并噻吩能迅速继承原地 H ₂ S 的 δ ³⁴ S。	
二苯并噻吩 (DBTs)	稳定性较高。源岩中含量变化较大, 可能来源于烃源岩或 TSR。可大部分来自烃源岩, δ ³⁴ S 继承于烃源岩, 与 TSR 形成的化合物 δ ³⁴ S 具有一定差别。	
硫代金刚烷 (TAs)	稳定性很好。可少量来源于烃源岩。主要由 TSR 产生。随着 TSR 的程度增加, 硫代金刚烷(一笼、二笼、三笼)化合物含量大幅增加。	

一笼硫代金刚烷基峰 $m/z = 154 + 14n$ ($n=0, 1, 2, 3, 4, 5$), 即 $m/z=154, m/z=168, m/z=182, m/z=196, m/z=210, m/z=224$ 等(图 3)。本研究测试的原油样

品中, 检测到多种硫代金刚烷化合物, 不同样品其含量差异较大。

对原油样品中含硫化合物浓度的研究在烃源

岩成熟度、油气运移以及原油次生变化等方面具有重要意义。本次测试的原油样品中,稳定性相对较差的四氢噻吩和苯并噻吩含量相对较低,稳定性相对较好的二苯并噻吩和一笼硫代金刚烷含量相对较高。其中,一笼硫代金刚烷含量最为丰富的是原

油样品 ZS1C,其含量达 1 936.6 μg/g(表 3)。另外,由于含硫化合物的来源可能继承烃源岩,也可能由 TSR 反应生成。因此,通过结合单体含硫化合物 δ³⁴S 值可以对这些化合物的来源进行判断,进而为油源对比研究提供参考。

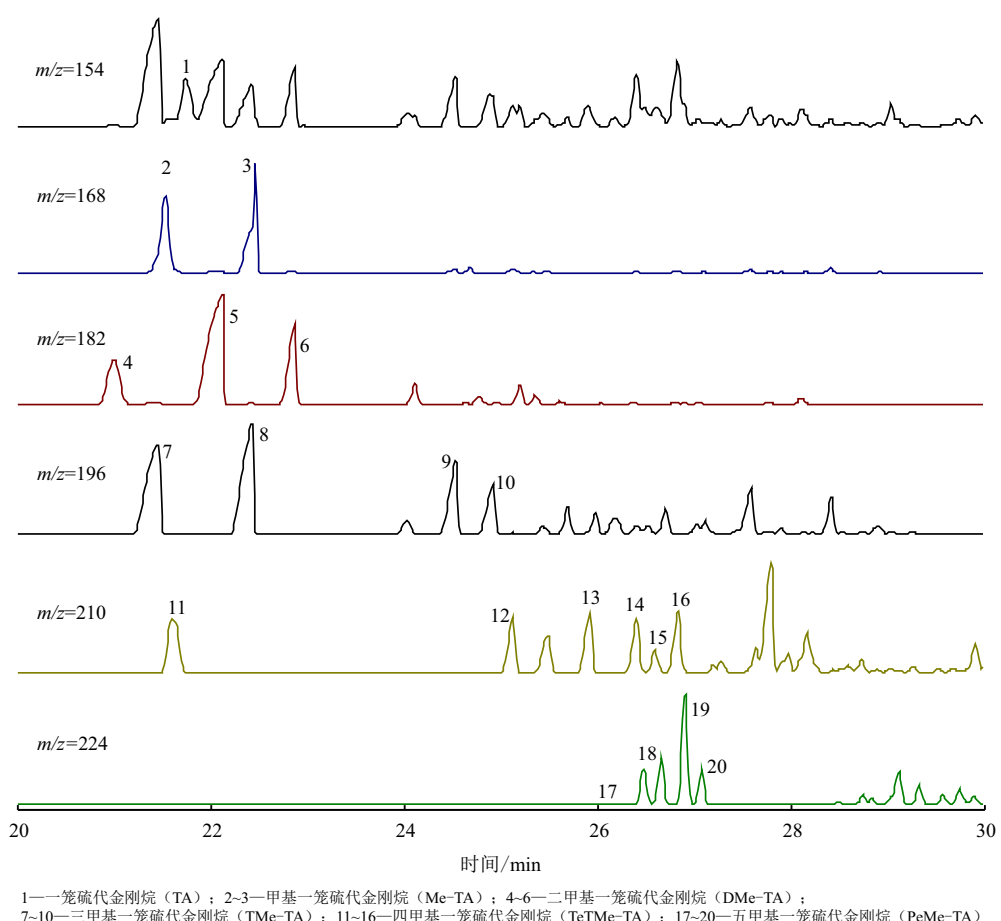


图 3 一笼硫代金刚烷化合物色谱-质谱图(以 ZS1C 原油样品为例)
Fig. 3 Chromatography-mass spectrometry of 1-thiaadamantane compounds(Taking ZS1C sample as an example)

表 3 原油样品中各类含硫化合物浓度
Tab. 3 Concentration of sulfur compounds in crude oil samples

样号	层位	深度/m	TIs/(μg·g ⁻¹)	BTs/(μg·g ⁻¹)	DBTs/(μg·g ⁻¹)	TAs/(μg·g ⁻¹)
ZS1C	Є ₁	6 861~6 944	77.2	5.3	32 288.0	1 936.6
ZG46	O _{1y}	5 039~5 367	36.9	1.7		195.8
TZ83	O _{1y}	5 666	4.6	3.8	2 526.1	140.2
TZ201C	O _{1y}	5 430~5 779				
ZG43	O _{1y}	4 980~5 334	89.3	1.8		40.7
ZG431	O _{1y} —O _{3l}	5 362~5 463	27.2	2.8		22.3
ZG5	O _{1y}	6 351~6 460	106.8	0.6	2 021.1	104.2
ZG501	O _{3l}	6 100	2.9	1.3	2 432.8	27.7
ZS1-L	Є ₂	6 439~6 458	3.7		479.0	19.0

3.2 单体含硫化合物硫同位素

本次研究选取含硫化合物较为丰富的样品进行单体含硫化合物硫同位素值测试,得到四氢噻吩系

列化合物、苯并噻吩系列化合物、二苯并噻吩系列化合物及硫代金刚烷系列化合物等大量含硫化合物硫同位素值数据(表 4)。

表 4 单体含硫化合物硫同位素值

Tab. 4 Sulfur isotope value of monomer sulfur compounds

样号	四氢噻吩 (TIs) 硫同位素值				
	C ₇ -TI	C ₈ -TI	C ₉ -TI	C ₁₀ -TI	平均
ZS1C	36.0	37.0	38.5	38.3	37.4
ZG46	20.4	20.2	19.6	20.9	20.3
TZ201C	21.1	21.9	20.4	22.7	21.5
TZ83		21.7	24.3	25.0	23.7
ZG43			23.3	23.7	23.5
ZG431			24.0	22.9	23.5
ZG5			24.9	24.0	24.4
ZG501					
ZS1-L					

样号	苯并噻吩 (BTs) 硫同位素值								
	3/4-MeBT	DMeBT ^{1*}	DMeBT2*	TMeBT ^{1*}	TMeBT ^{2*}	TMeBT ^{3*}	C ₄ -BT ^{1*}	C ₄ -BT ^{2*}	平均
ZS1C		40.4							40.4
ZG46		23.2	28.5	28.8	33.8	29.0	38.8	35.9	31.1
TZ201C		20.6	26.1	25.7	30.4	27.1	35.0	33.1	28.3
TZ83		22.3	19.6	21.1	20.0	20.1	21.1		20.7
ZG43		25.3	23.5	23.9	24.1	24.3	24.6	24.0	24.2
ZG431		23.4	22.1	22.8	21.9	23.3	19.7	21.8	22.1
ZG5		24.2		22.0	20.8	21.0	22.3		22.1
ZG501		25.3	22.2	26.1	24.0	25.0		22.0	24.1
ZS1-L	21.2	25.2			23.3	23.6		23.3	

样号	二苯并噻吩 (DBTs) 硫同位素值										
	DBT	4-MeDBT	3/2-MeDBT	1-MeDBT	4-EtDBT	4,6-DMeDBT	2,4/2,6/3,6-DMeDBT	DMeDBT	TMeDBT ^{1*}	TMeDBT ^{2*}	平均
ZS1C	36.9	36.7	36.7	38.5		36.0	36.0	36.3	34.3	34.4	36.2
ZG46	24.6	26.7	26.3	29.0	30.3	27.5	29.1	29.3	30.6	32.0	28.5
TZ201C	19.6	21.6	21.6	23.1	25.2	23.9	25.1	25.4	26.7	29.2	24.1
TZ83	18.4	17.6	18.3	19.0	17.0	16.9	17.9	18.8	17.0		17.9
ZG43	17.4	17.9	17.3	20.1	18.9	17.4	17.8	17.8	17.9	18.0	18.0
ZG431	16.0	15.5	15.6	17.7	17.4	16.0	16.1	15.7	16.2	15.7	16.2
ZG5	18.7	17.3	17.8	19.6	18.9	16.2	16.8	18.3	16.3	16.7	17.7
ZG501	18.5	19.9	19.8	20.5	19.7	20.1	20.1	19.9	20.1	20.4	19.9
ZS1-L	23.0	22.1	22.1	24.4	22.3	20.3	21.2	20.8	19.4	20.3	21.6

样号	一笼硫代金刚烷 (TAs) 硫同位素值									
	5,7-DMe/3,5,7-TMe-TA	5-Me-TA	1,5-DMe/1,5,7-TMe-TA	1-Me-TA	1,3-DMe-TA	C ₂ /C ₃ -TA	1,3,7-TMe-TA	1,3,5-TMe-TA	平均	
ZS1C	40.4	38.4	39.6	39.0	39.9	39.6	39.4	41.4	39.7	
ZG46	39.8	38.8	39.8	37.6	40.3	36.5		36.8	38.5	
TZ201C	37.2	37.9	38.7	37.8	39.3	40.2	41.8		39.0	
TZ83	24.7	24.1	25.8	26.6	24.4	25.3	25.4	25.8	25.3	
ZG43	22.7	23.5	22.3			22.8	23.4	24.6	23.2	
ZG431	22.5	24.8	25.6			22.8	26.2	27.8	24.9	
ZG5	22.6	25.2	24.9	25.0	24.6		23.2	23.8	24.2	
ZG501	22.7	23.1	23.3	25.4		22.2	23.1	24.5	23.5	
ZS1-L										

注: MeBT—甲基苯并噻吩; DMeBT—二甲基苯并噻吩; TMeBT—三甲基苯并噻吩; DBT—二苯并噻吩; MeDBT—甲基二苯并噻吩; DMeDBT—二甲基二苯并噻吩; TMeDBT—三甲基二苯并噻吩; Me-TA—甲基一笼硫代金刚烷; DMe-TA—二甲基一笼硫代金刚烷; TMe-TA—三甲基一笼硫代金刚烷; “*”——同一化合物的同分异构体, 在 GC-MS 谱图上, 因各化合物出峰时间不同, 故难以确定每一个化合物取代基位置, 所以用上标数字进行区分。

由于四氢噻吩(TIs)、苯并噻吩(BTs)及二苯并噻吩(DBTs)稳定性依次增强, DBTs 系列化合物含量及检测到的硫同位素数据也最为丰富。同时, 在相同样品中, 不同碳数的同系物硫同位素值接近; 而在不同样品中, 硫同位素值则差异较大(图 4)。

硫代金刚烷具有金刚烷结构, 稳定性很强, 形成后保存率较高。本次测试发现多种硫代金刚烷化合物(一笼、二笼、三笼), 不过, 由于二笼、三笼硫代金刚烷化合物含量相对较低, 因此, 仅对一笼硫代金刚烷系列化合物进行硫同位素值测试, 包括甲基

一笼硫代金刚烷、二甲基一笼硫代金刚烷、三甲基一笼硫代金刚烷和乙基、丙基一笼硫代金刚烷等。其测试结果与其他含硫化合物硫同位素值类似, 表现出不同样品间硫同位素值变化较大, 而同一样品不同化合物硫同位素值变化相对较小(图 5)。

例如, 样品 ZS1C 硫代金刚烷系列化合物 $\delta^{34}\text{S}$ 为 38.4‰~41.4‰, 平均 39.7‰; 样品 ZG501 硫代金刚烷系列化合物 $\delta^{34}\text{S}$ 为 22.2‰~25.4‰, 平均 23.5‰。由此可见, 不同样品间硫代金刚烷系列化合物的成因存在一定差异。

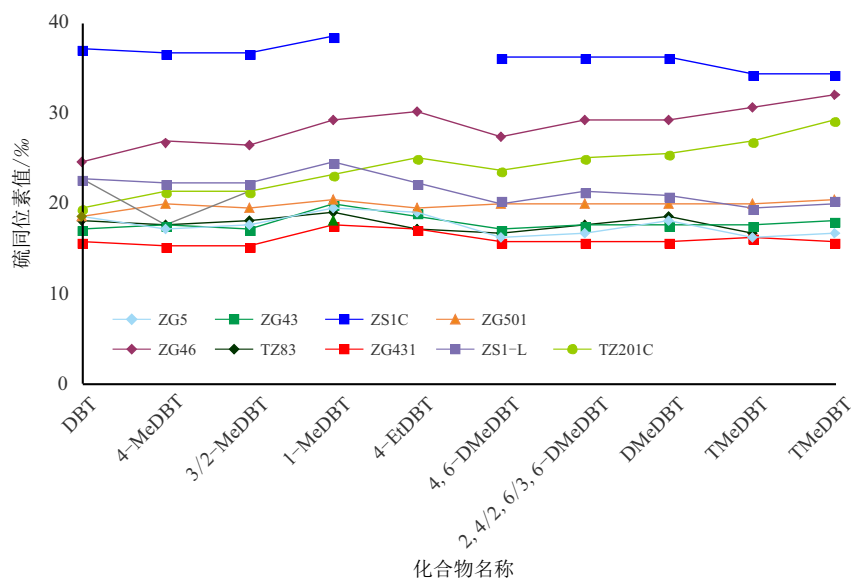


图 4 二苯并噻吩硫同位素值分布

Fig. 4 Sulfur isotope value distribution of dibenzothiophene

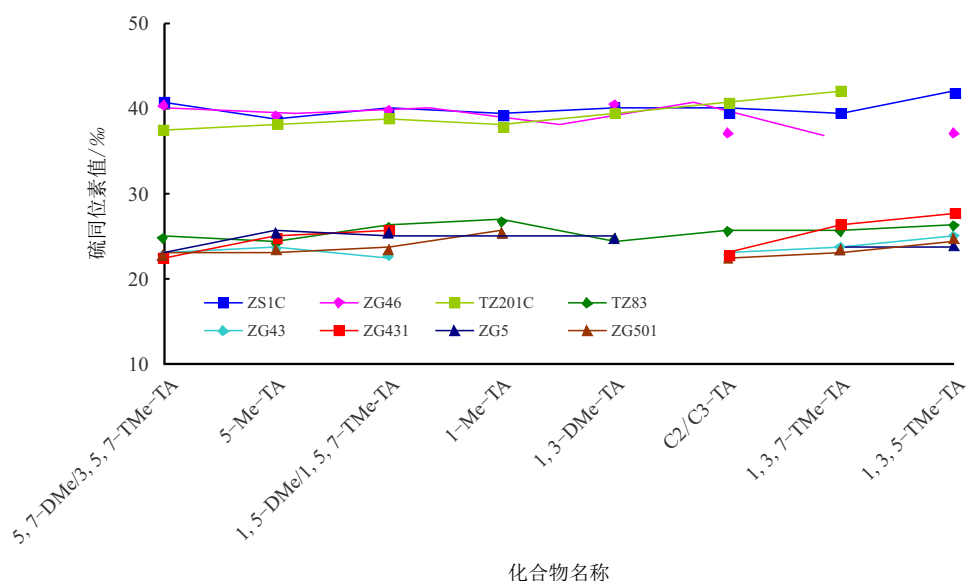


图 5 一笼硫代金刚烷硫同位素值分布

Fig. 5 Sulfur isotope value distribution of 1-thiaadamantane

4 讨 论

4.1 TSR 成因含硫化物

研究发现,全球许多油藏中均发现 TSR 的存在,其中,在碳酸盐储层中,含硫化物与石油发生有机和无机化作用,TSR 特征的反应产物包括元素硫及 H_2S 。而元素硫及 H_2S 可与烃类继续反应,生成一系列含硫化物,包括:硫代金刚烷、硫醇、四氢噻吩、二苯并噻吩等^[4, 15-20]。目前,对 H_2S 在反应过程中所起到的作用主要有两种观点:(1) H_2S 与烃类反应生成不稳定的硫醇或含硫有机化合物,促进 TSR 进行^[21-23]; (2) H_2S 与 SO_4^{2-} 反应,产生元素硫^[24]。最近,袁际华等再现了含 H_2S 或元素硫参与的 TSR 实验,通过实验过程中的实时光谱检测,发现实验溶液中含有 S^{3-} 自由基离子^[25]。由此可见,硫醇、硫化物或 S^{3-} 等中间产物促进了 TSR 的进行,同时生成了多种含硫化物。

在 TSR 反应过程中,烃类可与硫酸盐反应产生 H_2S ,并使硫并入到烃类化合物中,形成新的含硫化物。含硫化物形成的先后顺序与其自身的稳定性有关,热稳定性较差的化合物形成相对较快,含量相对较高。含硫化物的形成顺序依次为:噻吩、四氢噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩、硫代金刚烷。硫代金刚烷具有较高的热稳定性,一旦形成很难再发生进一步的反应。因此,硫代金刚烷被认为是发生 TSR 反应的特征化合物。Wei 等通过对美国墨西哥湾盆地侏罗系不同成熟度及 TSR 改造程度的原油和凝析油进行对比研究^[16],认为硫代金刚烷类化合物的来源有两种:(1) 少量来源于干酪根;(2) TSR 反应生成。同时,Zhu 等研究认为,塔中地区深层的 H_2S 与 TSR 反应密切相关^[17],硫代金刚烷化合物浓度与 H_2S 之间存在较好的正相关关系。因此,可以认为原油中硫代金刚烷化合物浓度是最好的反映 TSR 改造程度的指标^[3, 16, 26]。

目前,在塔中地区寒武系—奥陶系的研究中,发现大量硬石膏、重晶石、黄铁矿、方解石、沥青和硫化氢,其岩矿、均一温度及同位素证据都证明着 TSR 作用的存在。本次实验的原油样品中,检测到含量差异较大的硫代金刚烷化合物(包括一笼硫代金刚烷、二笼硫代金刚烷及三笼硫代金刚烷),也表明了部分原油样品受到 TSR 的影响,其中,一笼硫代金刚烷含量最为丰富,可用于表征 TSR 的改造

程度。对二苯并噻吩(DBTs)浓度与一笼硫代金刚烷浓度相关性进行分析,结果如图 6 所示,可以看出,随一笼硫代金刚烷浓度的增高(代表 TSR 改造程度),DBTs 浓度也呈明显的增高趋势,这反映了 TSR 过程中生成了新的 DBTs。同时受 TSR 改造程度较强的油样中,DBTs 单体化合物的硫同位素值高于干酪根有机硫同位素值,表明其具有非干酪根来源的 DBTs。

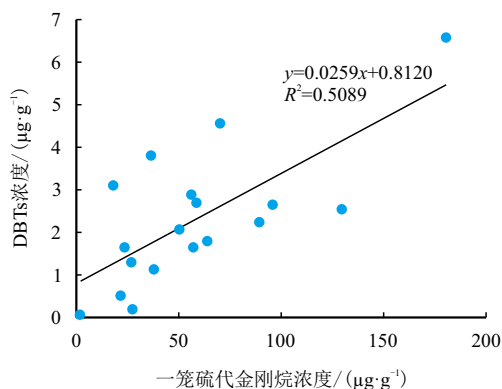


图 6 DBTs 与一笼硫代金刚烷浓度变化关系

Fig. 6 Relationship between DBTs and concentration change of 1-thiaadamantane

4.2 TSR 对单体含硫化物硫同位素的影响

原油中的含硫化物并非单一来源,干酪根裂解及 TSR 反应均可产生含硫化物。在 TSR 反应过程中,溶解的硫酸盐矿物完全被还原,硫酸盐转化的 H_2S 没有或很少发生硫同位素分馏效应^[18, 27-28]。并且当 H_2S 并入到烃类形成新的含硫化物,其分馏效应也不明显,因此,TSR 成因的有机硫化物硫同位素组成与储层中硫酸盐硫同位素组成相近。通过对含硫化物硫同位素值测试,可以判断其成因。

通过对原油样品噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩以及硫代金刚烷的单体含硫化物硫同位素值统计可以看出,对于大部分样品来说,二苯并噻吩硫同位素值相对较低,而噻吩、苯并噻吩以及硫代金刚烷之间的硫同位素值较为接近;对于同一系列化合物而言,不同样品间具有较大差别(图 7)。一些样品的含硫化物硫同位素值($\delta^{34}\text{S}$)甚至高于同时期的海水或硬石膏的硫同位素值(例如 ZS1C)。如果 TSR 发生在水溶液中,具有硫同位素分馏效应^[29-31],生成的 H_2S 比地层水硫酸盐硫同位素值轻,残余的硫酸盐硫同位素值重。由于寒武纪海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值比奥陶纪的海水高,因此,寒武系原油硫

代金刚烷 $\delta^{34}\text{S}$ 值更重。

二苯并噻吩和硫代金刚烷热稳定性较高,而苯并噻吩和四氢噻吩化合物热稳定性相对较差。因此,热稳定性差的四氢噻吩、苯并噻吩化合物在 TSR- H_2S 与烃类反应时形成的较早、较快;稳定性相对较高的二苯并噻吩类化合物,形成较慢。若 TSR 改造程度较高,TSR 形成大量二苯并噻吩类化合物,远多于干酪根来源的二苯并噻吩,其硫同位素值也会相对偏高。稳定性相对更高的硫代金刚烷,在 TSR 改造程度较低时也可以形成,但形成慢、生成的量很少,只有到 TSR 改造程度较高时才能大量形成。此时形成的硫代金刚烷主要是由富 $^{34}\text{SO}_4^{2-}$ 与烃类直接反应,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值较重。因此,高浓度的硫代金刚烷及其较重的 $\delta^{34}\text{S}$ 值表明原油样品受到了强烈的 TSR 改造。

ZS1C、ZG46 和 TZ201C 井原油样品含有高硫同位素值的硫代金刚烷化合物,并且存在新形成的苯并噻吩及二苯并噻吩类化合物,说明这些样品可

能受到强烈 TSR 改造。同时,与二苯并噻吩化合物相比,苯并噻吩化合物硫同位素值相对较高,产生这种现象的原因可能有两种:(1)原油中苯并噻吩化合物(硫同位素相对较低)转变为二苯并噻吩,而新形成的苯并噻吩化合物相对硫同位素值较高;(2)二苯并噻吩是干酪根和 TSR 反应两种来源的混合物,而苯并噻吩化合物基本上是 TSR 成因,因而存在一定差异。

另外,ZG46 井原油样品产自奥陶系,然而,其硫代金刚烷 $\delta^{34}\text{S}$ 值高于奥陶纪海水,与 ZS1C 井原油硫代金刚烷 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近,其成因可能有两种:(1)硫代金刚烷形成于原地 TSR,反应物硫酸根来自寒武系地层水^[32];(2)寒武系油藏经 TSR 改造过的原油运移而来(如 ZS1C 井原油),这也与 Zhu 等研究结果吻合^[33]。由于这些有机含硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值高于当时海水和硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,说明 TSR 发生于封闭体系,没有新的硫酸根补给,或者补给的速率低于被还原的速率。

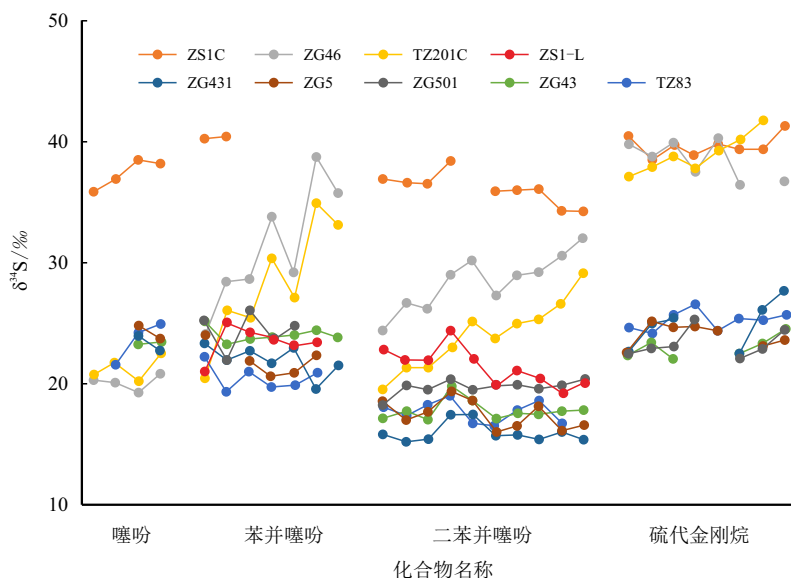


图 7 原油中不同含硫化物同位素组成

Fig. 7 Different sulfur isotopic compositions of sulfide compounds in crude oil

与其他样品相比,ZS1-L 样品较为特殊,其苯并噻吩及二苯并噻吩硫同位素值十分接近,并没有像其他样品出现二苯并噻吩硫同位素值最低的现象。与此同时,ZS1-L 样品中硫代金刚烷化合物含量较低,因此,推断 ZS1-L 样品并未受到 TSR 改造,其含硫化合物大部分来自于烃源岩,硫同位素值可用于油-源对比。对于 TZ83、ZG43、ZG431、ZG5 和 ZG501 样品来说,四氢噻吩、苯并噻吩及硫代金刚

烷硫同位素与二苯并噻吩相差较大,表明其受到不同程度的 TSR 作用。

总体来看,受 TSR 改造程度相对较弱的两类原油,其二苯并噻吩化合物硫同位素值仍可用于油源对比:(1)硫代金刚烷 $\delta^{34}\text{S}$ 值高于同一原油苯并噻吩类化合物,而二苯并噻吩类化合物最轻,例如 TZ83、ZG43、ZG431、ZG5 和 ZG501 等;(2)二苯并噻吩类化合物与硫代金刚烷、苯并噻吩类化合物硫

同位素值相近, 如 ZS1-L。

4.3 塔里木盆地奥陶系原油烃源岩的判识与确定

塔里木盆地在寒武纪—奥陶纪为快速埋藏、快速生烃的盆地, 生烃环境为封闭—半封闭潮坪相环境, 干酪根快速裂解为原油。在幕次性排烃之前, 原油和硫化氢仍然保存在封闭体系中, 原油在未受 TSR 等次生作用改造的前提下, 不存在或存在很弱的硫同位素分馏效应。因此, 获得未受改造原油的 $\delta^{34}\text{S}$ 值就可以大体确定烃源岩的时代了, 这是进行

烃源岩与原油对比的基础^[21]。

寒武纪—奥陶纪干酪根 $\delta^{34}\text{S}$ 值表现为逐渐减小的趋势, 与同时期海水硫同位素值变化趋势相似, 干酪根 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值比同期海水硫酸盐低约 15.0‰~20.0‰, 是细菌硫酸盐还原过程中平均的分馏效应^[30]。寒武系烃源岩干酪根硫同位素为 10.4‰~21.6‰, 奥陶系烃源岩干酪根硫同位素为 3.8‰~8.7‰(表 5)^[1], 其中, 库鲁塔格露头及肖尔布拉克露头采样位置见参考文献[34]。

表 5 塔里木盆地烃源岩干酪根硫同位素
Tab. 5 Sulfur isotopes of kerogen in source rocks of Tarim Basin

样号	露头, 深度/m	层位	岩性	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$
TZ72	5 062	O ₃	泥灰岩	3.8
TD2-1	4 361	O ₃	深灰色页岩	8.7
HE3	4 042	O ₃	深灰色泥晶灰岩	5.8
TZ12	4 669	O ₃	灰色泥灰岩	6.8
TC1	5 715	Є ₁	泥晶灰岩	10.4
TD2	4 771	Є ₁	深灰色泥岩	19.4
Y2-15	库鲁塔格露头	Є ₁	黑色页岩	21.6
Y2-34				21.3
XD-Y	肖尔布拉克露头	Є ₁	黑色页岩	20.8
XK2				18.0
Y4				13.8

ZS1C 原油产层地层水的 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子浓度较高, 储层温度也达到了 169.0 °C^[32], 这些条件为 ZS1C 原油样品受 TSR 改造提供了条件, 同时 ZS1C 原油样品的硫同位素值明显高于其他样品, 且各单体含硫化化合物硫同位素也具有相同特征, 因此, ZS1C 原油样品经历了强烈的 TSR 改造, 不能用于油源对比。而未经 TSR 改造的 ZS1 和 TD2 原油样品, 其硫同位素值可以做油源对比($\delta^{34}\text{S}$ 值为 18.7‰、23.4‰), 因为它与寒武系的干酪根硫同位素值更为接近(10.4‰~21.8‰)。同时, 对于受 TSR 改造程度较低的原油样品, 其二苯并噻吩系列单体化合物硫同位素值受到的影响相对较小(如 TZ83、ZG43、ZG431、ZG5 和 ZG501), 也可用于油源对比, 这些样品的单体硫同位素值在 16.2‰~21.6‰, 其与寒武系烃源岩硫同位素值相近。以上论述有力地证明了塔中原油主要来自寒武系烃源岩(硫同位素值为 10.4‰~21.6‰), 而非奥陶系烃源岩(硫同位素值为 3.8‰~8.7‰)。

5 结 论

(1) 塔中原油样品中检测到多种含硫化化合物,

包括噻吩、四氢噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩及硫代金刚烷等, 这些化合物的含量及其单体硫同位素值存在很大差异。未经历 TSR 作用改造的原油, 其四氢噻吩及硫代金刚烷化合物含量均较低; 随着 TSR 程度的增高, 二苯并噻吩类化合物(DBTs)总浓度也随之增高, 具有较好的相关性, 这表明 TSR 生成了新的 DBTs。

(2) 当 TSR 成因的二苯并噻吩类化合物多于干酪根来源的二苯并噻吩时, 其硫同位素值也具有 TSR 改造特征。如 TSR 改造程度较高的 ZS1C 凝析油样品, 其 DBTs 和硫代金刚烷单体化合物的硫同位素值高达 36.0‰~40.0‰。选取奥陶系储层中受 TSR 改造相对较弱的原油样品, 即 DBTs 主要为烃源岩裂解成因来源, 测得其硫同位素为 20.0‰左右, 这与寒武系干酪根的硫同位素值相近, 有力地证明了奥陶系储层中的原油主要由寒武系烃源岩所形成。

参考文献

[1] CAI Chunfang, ZHANG Chunming, WORDEN R H, et al. Application of sulfur and carbon isotopes to oil-source rock correlation: A case study from the Tazhong Area,

- Tarim Basin, China[J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 83–84: 140–152. doi: 10.1016/j.orggeochem.2015.03.012
- [2] CAI Chunfang, HU Wangshui, WORDEN R H. Thermochemical sulphate reduction in Cambro–Ordovician carbonates in Central Tarim[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2001, 18(6): 729–741. doi: 10.1016/S0264-8172(01)00028-9
- [3] 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. doi: 10.1016/j.gca.2016.02.036
- [4] CAI Chunfang, XIAO Qilin, FANG Chenchen, et al. The effect of thermochemical sulfate reduction on formation and isomerization of thiadiamondoids and diamondoids in the Lower Paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China[J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 101: 49–62. doi: 10.1016/j.orggeochem.2016.08.006
- [5] PETERS K E, FOWLER M G. Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(1): 5–36. doi: 10.1016/S0146-6380(01)00125-5
- [6] 姜乃煌, 朱光有, 张水昌, 等. 塔里木盆地塔中 83 井原油中检测出 2-硫代金刚烷及其地质意义[J]. *科学通报*, 2007, 52(24): 2871–2875. doi: 10.3321/j.issn:0023-074x.2007.24.009
- JIANG Naihuang, ZHU Guangyou, ZHANG Shuichang, et al. Detection of 2-thiaadamantanes in the oil from Well TZ-83 in Tarim Basin and its geological implication[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(3): 396–401. doi: 10.1007/s11434-008-0099-6
- [7] 沈卫兵, 陈践发, 罗广平, 等. 塔中隆起奥陶系储层与油源断裂复合控藏模式[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2018, 40(5): 71–83. doi: 10.11885/j.issn.1674-5086.2017-11.26.01
- SHEN Weibing, CHEN Jianfa, LUO Guangping, et al. Composite controls on oil and gas accumulation by fractures in source rocks and Ordovician reservoirs in the Tazhong Uplift[J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 2018, 40(5): 71–83. doi: 10.11885/j.issn.1674-5086.2017-11.26.01
- [8] ZHU Guangyou, HUANG Haiping, WANG Hhuitong. Geochemical significance of discovery in Cambrian reservoirs at Well ZS1 of the Tarim Basin, Northwest China[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(3): 1332–1344. doi: 10.1021/ef502345n
- [9] 张抗, 门相勇. 中国未开发石油储量分析和对策[J]. *中国石油勘探*, 2014, 19(5): 23–31. doi: 10.3969/j.issn.1672-7703.2014.05.002
- ZHANG Kang, MEN Xiangyong. Analysis and strategy of China's undeveloped oil reserves[J]. *China Petroleum Exploration*, 2014, 19(5): 23–31. doi: 10.3969/j.issn.1672-7703.2014.05.002
- [10] LI Sumei, AMRANI A, PANG Xiongqi, et al. Origin and quantitative source assessment of deep oils in the Tazhong Uplift, Tarim Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 78: 1–22. doi: 10.1016/j.orggeochem.2014.10.004
- [11] 刘忠亮, 张成富, 李清辰, 等. 东濮凹陷西南部晚古生代—早新生代烃源研究[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2018, 40(2): 35–45. doi: 10.11885/j.issn.1674-5086.2016.12.19.03
- LIU Zhongliang, ZHANG Chengfu, LI Qingchen, et al. Study on hydrocarbon source rock of Late Paleozoic–Early Cenozoic in the Southwestern Dongpu Sag[J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 2018, 40(2): 35–45. doi: 10.11885/j.issn.1674-5086.2016.12.19.03
- [12] 王培荣. 生物标志物质量色谱图集[M]. 北京: 石油工业出版社, 1993.
- [13] 盛国英, 傅家谟, BRASSELL S C, 等. 膏盐盆地高硫原油中的长链烷基噻吩类化合物[J]. *地球化学*, 1986, 15(2): 138–146. doi: 10.19700/j.0379-1726-1986.02.005
- SHENG Guoying, FU Jiamo, BRASSELL S C, et al. Long chain alkyl-thiophenoid compounds found in sulphur-high crude oil from a hypersaline basin[J]. *Geochimica*, 1986, 15(2): 138–146. doi: 10.19700/j.0379-1726.1986.02.005
- [14] 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. doi: 10.3321/j.issn:0023-074X-2005.02.013
- WANG Tieguan, HE Faqi, LI Meijun, et al. Alkyldibenzothiophenes: Molecular tracers for filling pathway in oil reservoirs[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(22): 2399–2404. doi: 10.1360/03wd0583
- [15] WEI Zhibin, MOLDOWAN J M, FAGO F, et al. Origins of thiadiamondoids and diamondoidthiols in petroleum[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(6): 3431–3436. doi: 10.1021/ef7003333
- [16] WEI Zhibin, WALTERS C C, MOLDOWAN J M, et al. Thiadiamondoids as proxies for the extent of thermochemical sulfate reduction[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 44(3): 53–70. doi: 10.1016/j.orggeochem.2011.11.008
- [17] ZHU Guangyou, ZHANG Baotao, YANG Haijun, et al.

- Origin of deep strata gas of Tazhong in Tarim Basin, China[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 74: 85–97. doi: 10.1016/j.orggeochem.2014.03.003
- [18] CAI Chunfang, WORDEN R H, BOTTRELL S H, et al. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China[J]. *Chemical Geology*, 2003, 202(1–2): 39–57. doi: 10.1016/S0009-2541(03)00209-2
- [19] CAI Chunfang, ZHANG Chunming, CAI Liulu, et al. Origins of Palaeozoic oils in the Tarim Basin: Evidence from sulfur isotopes and biomarkers[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3–4): 197–210. doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.08.012
- [20] 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 alkylidibenzothiophenes[J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 86: 5–18. doi: 10.1016/j.orggeochem.2015.05.008
- [21] CAI Chunfang, LI Kaikai, MA Anlai, et al. Distinguishing Cambrian from Upper Ordovician source rocks: Evidence from sulfur isotopes and biomarkers in the Tarim Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(7): 755–768. doi: 10.1016/j.orggeochem.2009.04.008
- [22] AMRANI A, LEWAN M D, AIZENSHTAT Z. Stable sulfur isotope partitioning during simulated petroleum formation as determined by hydrous pyrolysis of Ghareb Limestone, Israel[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(22): 5317–5331. doi: 10.1016/j.gca.2005.06.026
- [23] ZHANG Tongwei, AMRANI A, ELLIS G S, et al. Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H₂S initiation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 72(14): 3518–3530. doi: 10.1016/j.gca.2008.04.036
- [24] 冯俊熙, 杨胜雄, 孙晓明, 等. 琼东南盆地甲烷微渗漏活动地球化学示踪研究[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2018, 40(3): 63–75. doi: 10.11885/j.issn.1674-5086.2017.12.01.01
- FENG Junxi, YANG Shengxiong, SUN Xiaoming, et al. Geochemical tracers for methane microleakage activity in the Qiongdongnan Basin[J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 2018, 40(3): 63–75. doi: 10.11885/j.issn.1674-5086.2017.12.01.01
- [25] 袁际华, 柳广弟. 苏北盆地泰州组原油有机地球化学特征及成因[J]. *西南石油大学学报*, 2007, 29(6): 34–38. doi: 10.3863/j.issn.1674-5086.2007.06.008
- YUAN Jihua, LIU Guangdi. Geochemistry and genesis of crude oil of Taizhou formation in Northern Jiangsu Basin[J]. *Journal of Southwest Petroleum University*, 2007, 29(6): 34–38. doi: 10.3863/j.issn.1674-5086.2007.06.008
- [26] GVIRTZMAN Z, SAID-AHMAD W, ELLIS G S, et al. Compound-specific sulfur isotope analysis of thiadimondoids of oils from the Smackover Formation, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 167: 144–161. doi: 10.1016/j.gca.2015.07.008
- [27] 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. doi: 10.1016/0883-2927(95)00008-8
- [28] CAI Chunfang, XIE Zengye, WORDEN R H, et al. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan Basin, China: Towards prediction of fatal H₂S concentrations[J]. *Marine & Petroleum Geology*, 2004, 21(10): 1265–1279. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2004.09.003
- [29] 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. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2013.08.006
- [30] 贾智彬, 侯读杰, 孙德强, 等. 热水沉积区黑色页岩稀土元素特征及其地质意义——以贵州中部和东部地区下寒武统牛蹄塘组页岩为例[J]. *天然气工业*, 2018, 38(5): 44–51. doi: 10.3787/j.issn.1000-0976.2018.05.005
- JIA Zhibin, HOU Dujie, SUN Deqiang, et al. Characteristics and geological implications of rare earth elements in black shale in hydrothermal sedimentation areas: A case study from the Lower Cambrian Niutitang Fm shale in central and eastern Guizhou[J]. *Natural Gas Industry*, 2018, 38(5): 44–51. doi: 10.3787/j.issn.1000-0976.2018.05.005
- [31] CAI Chunfang, LI Kaikai, ZHU Yangming, et al. TSR origin of sulfur in the Permian and Triassic reservoir bitumen in East Sichuan Basin, China[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(9): 871–878. doi: 10.1016/j.orggeochem.2010.03.009
- [32] ZHU Guangyou, WANG Huitong, WENG Na. TSR-altered oil with high-abundance thiaadamantanes of a deepburied Cambrian gas condensate reservoir in Tarim Basin[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 69: 1–12. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2015.10.007
- [33] ZHU Guangyou, HUANG Haiping, WANG Huitong. Geochemical significance of discovery in Cambrian reservoirs at Well ZS1 of the Tarim Basin, Northwest Chi-

na[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(3): 1332–1344. doi: 10.1021/ef502345n

- [34] ZHU Guangyou, CHEN Feiran, CHEN Zhiyong, et al. Discovery and basic characteristics of high-quality source rocks found in the Yuertusi Formation of the Cambrian in Tarim Basin, China[J]. Journal of Natural Gas Geoscience, 2016, 1(1): 21–33. doi: 10.1016/j.jnggs.2016.05.002

作者简介



袁余洋, 1982 年生, 男, 汉族, 河南周口人, 讲师, 博士, 主要从事沉积岩石学、沉积地球化学方面的研究。E-mail: yuanyy1234@126.com



汪天凯, 1988 年生, 男, 汉族, 内蒙古包头人, 工程师, 博士, 主要从事能源战略发展方面的研究工作。E-mail: tkwang@189.cn



蔡春芳, 1966 生, 男, 汉族, 福建福清人, 研究员, 博士生导师, 主要从事沉积盆地流体-岩石相互作用方面的研究工作。E-mail: cai_cf@yahoo.com



许辰璐, 1988 年生, 男, 汉族, 黑龙江哈尔滨人, 博士, 主要从事稳定同位素应用于古海洋环境恢复和油气源对比方面的研究工作。E-mail: xcl@mail.iggcas.ac.cn



秦启荣, 1964 年生, 男, 汉族, 四川广安人, 教授, 博士生导师, 主要从事含油气盆地构造地质、特殊储层评价等方面的研究工作。E-mail: qqrong@swpu.edu.cn

编辑: 张云云

编辑部网址: <http://zk.swpuxb.com>