

塔里木盆地海相油藏具有高热稳定性的 地球化学条件探讨

廖泽文^{1*}, 杨 珊¹, 张海祖², 刘 虎¹, 程 斌¹, 田彦宽¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国石油 塔里木油田分公司 勘探开发研究院, 新疆 库尔勒 841000)

摘 要: 塔里木盆地在埋深超过 8000 m、油藏经历 200 °C 以上高温改造仍然发现液态烃类流体稳定存在, 目前勘探工作正在面向深层-超深层拓展, 塔里木盆地海相原油具有的高热稳定性来自其较好的保存条件。本文总结了近年来塔里木盆地海相油藏研究进展, 结合宏观地质背景演化, 主要从微观过程入手探讨塔里木盆地海相油藏热稳定性的地球化学特征。认为宏观上塔里木盆地目前的低地温梯度有利于油藏的稳定保存; 而油藏储层中普遍缺乏氧化性矿物, 石膏类等含硫矿物也贫乏, 使得油藏储层中的烃-水-岩相互作用(包括热化学硫酸盐还原反应)发生的程度有限; 同时, 塔里木盆地海相油藏中地层水广泛发育、分布复杂, 这对油藏中的液态烃类, 特别是大分子烃类的热裂解具有抑制作用, 从而有利于油藏的稳定保存。有必要进一步开展针对塔里木盆地海相原油热稳定性的微观地球化学特征探讨, 特别是烃-水-岩相互作用中有利于原油烃类流体稳定保存的物理化学机理分析, 研究成果将有助于深化塔里木盆地深层-超深层油气藏的勘探研究工作。

关键词: 原油热稳定性; 烃-水-岩相互作用; 地球化学制约条件; 塔里木盆地

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2015)02-0189-07

Geochemical constraints on the thermally stable marine crude oil reservoirs in the Tarim Basin, NW China

LIAO Ze-wen^{1*}, YANG Shan¹, ZHANG Hai-zu², LIU Hu¹, CHENG Bin¹ and TIAN Yan-kuan¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Tarim Oilfield Company, Korla 841000, China

Abstract: Some liquid hydrocarbon fluids were found to be still thermally stable and occur in the Tarim Basin, NW China, even over the burial depth of 8000 m or the oil reservoirs experienced temperature more than 200 °C. Therefore, recently more exploration studies have been targeted to the deeper strata in order to find more marine crude oils in the Tarim Basin. High thermal stability of crude oil reservoirs in the Tarim Basin may be due to their fairly well preservation after accumulation. Based on the recent exploration progress in the Tarim Basin, this paper is aimed to probe the geochemical features of the thermally stable crude oil reservoirs concerning both their geological background and micro physiochemical properties of the petroleum fluids. It's concluded that the low geothermal gradient in the Tarim Basin is the most important factor in influencing the preservation of the petroleum, and the common absence of oxide minerals in the reservoirs is another key factor for the extensive occurrence of the crude oil reservoirs. Furthermore, the formation water extensively occurred in the reservoirs throughout the Tarim Basin, is also favorable to the petroleum preservation because inside the oil reservoir water will inhibit the thermal degradation of hydrocarbons to some degree. More work should be focused on the study of physiochemical reaction mechanisms of hydrocarbon-water-rock interactions, especially for the evaluation of relative importance of the radical reaction and the carbon cation mechanisms during these chemical reactions, and

收稿日期(Received): 2014-04-08; 改回日期(Revised): 2014-05-28; 接受日期(Accepted): 2014-08-19

基金项目: 国家自然科学基金(41472109; 41272149)

作者简介: 廖泽文(1969-), 男, 研究员, 有机地球化学专业。

* 通讯作者(Corresponding author): LIAO Ze-wen, E-mail: liaozw@gig.ac.cn, Tel: +86-20-85290190

LIAO Ze-wen et al.: Thermal stability of petroleum reservoirs in the Tarim Basin, China

thus the constrained factors for thermal stability of the crude oils in the Tarim Basin will be probed by using the geological reservoir rocks, the formation water and the crude oils. This kind of work will be helpful to the further exploration studies targeted to the deep marine crude oil reservoirs in the Tarim Basin, NW China.

Key words: thermal stability of crude oils; hydrocarbon-water-rock interaction; geochemical constraints; Tarim Basin

1 塔里木盆地海相油藏具有高的热稳定性

塔里木盆地海相碳酸盐岩储层中发现了大量的油藏(图 1), 成熟度适中的中上奥陶统烃源岩的发育被认为是一个重要的因素^[1], 而近年来在更深层位上发现了来自寒武系烃源岩贡献的油藏, 在埋深 8000 m 以下^[2]、油藏经历 200 °C 以上高温改造之后^[3], 其液态烃也能稳定存在。目前的研究认识表明塔里木盆地海相油藏普遍具有混源贡献的特征, 这是塔里木盆地多套海相烃源岩发育、多期生烃过程、地质构造活动复杂的必然结果^[4-8], 其中源自寒武系烃源岩的贡献在塔中复杂含油气系统中占有重要位置^[9-10], 这说明塔里木盆地海相油藏总体上体现出高的热稳定性。

塔深 1 井是我国目前陆上最深的探井, 在寒武系层位埋深 8400 m 附近、温度 170 °C 左右、压力

80 MPa 环境下发现了液态烃类, 其正构烷烃分布完整^[2]; TD2 井寒武系稠油曾经历了 210 °C 的高温改造而保留至今, 该稠油被认为是寒武系自生自储、其饱和烃分布完整, 说明其高度的热稳定性^[3]。YM2 井在奥陶系层位上是一个形成于 2.5 亿年前的古油藏, 经历储层长期改造保留至今仍然以正常的黑油形式存在^[11], 这也说明了塔里木盆地海相油藏具有高度的热稳定性, 认为在台盆区现今埋深 7000~9000 m 深度范围内的斜坡区将是塔里木盆地海相油藏勘探的重要接替区^[12]。

与四川盆地海相油气藏比较, 除开复杂的地质构造变动外, 塔里木盆地现今的低地温梯度被认为是其海相油藏大量存在的主要因素^[12], 而塔深 1 井和 TD2 井寒武系油藏流体经历了高温改造而保留至今, 这类温度超过传统液态烃类稳定存在环境条件的油藏在塔里木盆地越来越多被发现。这已经不能仅仅通过宏观的低地温梯度或者高的储层压力来合理解释原油流体具有高的热稳定性, 而油藏储层矿

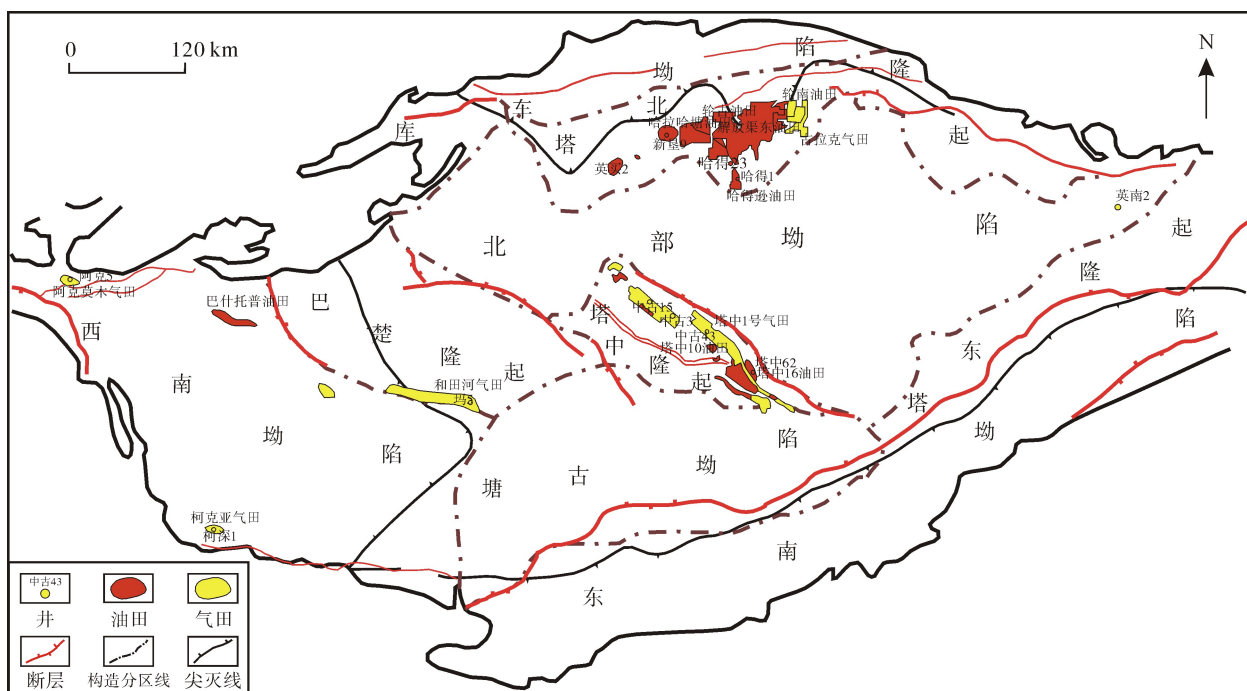


图 1 塔里木盆地海相油气藏现今分布

Fig.1 Oil/gas reservoir distribution in the Tarim Basin

物组成、油田水分布、烃-水-岩相互作用等微观地球化学特征也是重要的影响因素,在此方面塔里木盆地海相油藏可能有其自身的特点。

目前塔里木油田上的生产钻探工作正在面向深层-超深层部位挺进,油田勘探实践认为塔里木盆地海相油藏的主力烃源岩来自于寒武系的贡献,从塔中地区、经阿满过渡带、一直到塔北地区整体含油气,在上寒武统层位中的层间岩溶发育区块上将是古油藏勘探的有利目标。塔里木盆地针对海相油藏最新勘探成果表明油藏原油流体具有高的热稳定性,目前塔里木油田公司针对油藏勘探目标层位没有深度下限,只要发现有良好的储层、圈闭等成藏匹配条件,都将是油田钻探部署的目标层位。

2 塔里木盆地海相油藏高热稳定性的地球化学条件

2.1 成藏后盆地低地温梯度有利于原油流体的保存

塔里木盆地台盆区海相油藏主要形成于晚加里东期-早海西期(440~360 Ma, 寒武系烃源岩贡献)以及晚海西期(300~220 Ma, 寒武系、奥陶系烃源岩贡献)。据报道塔里木盆地古地温演变特征为寒武纪-

奥陶纪为 35 °C/km, 志留纪-泥盆纪为 30 °C/km, 石炭纪-二叠纪为 31~32 °C/km, 三叠纪-古近纪为 25~30 °C/km, 新近纪以来为 17~22 °C/km, 目前具有低地温和低大地热流值的特点^[12]。油藏形成后盆地低地温梯度使得目前塔里木海相油藏埋深在 5000 m 以上,其油藏储层温度主要分布在 140~160 °C 范围内,这是塔里木盆地目前海相油藏稳定存在的一个重要因素。

王飞宇等^[13]针对不同地质时期塔里木盆地中下寒武统顶界有机质成熟度平面变化开展了研究,结果表明在晚加里东期寒武系烃源岩已达到较高成熟度,这对应着塔里木台盆区海相油藏第 1 期大量成藏。但自二叠纪末(250 Ma)以来平面上台盆区塔中和塔北地区成熟度参数变化不大^[13],这是塔里木盆地后期抬升地温梯度变低的结果;这也使得塔中和塔北地区早期形成的油藏可以较好地保存至今,目前海相油藏多富集在塔中和塔北区块上。

2.2 油藏后期调整复杂-非稳态油藏广泛发育

塔里木盆地地质演化历史复杂,经历了多次的构造沉降、隆升和多次油气成藏、调整过程,目前一些油藏仍然处于非稳态油藏的动态调整演化过程中^[7,14]。图 2 例举了塔中 4 井区油藏非稳态调整的

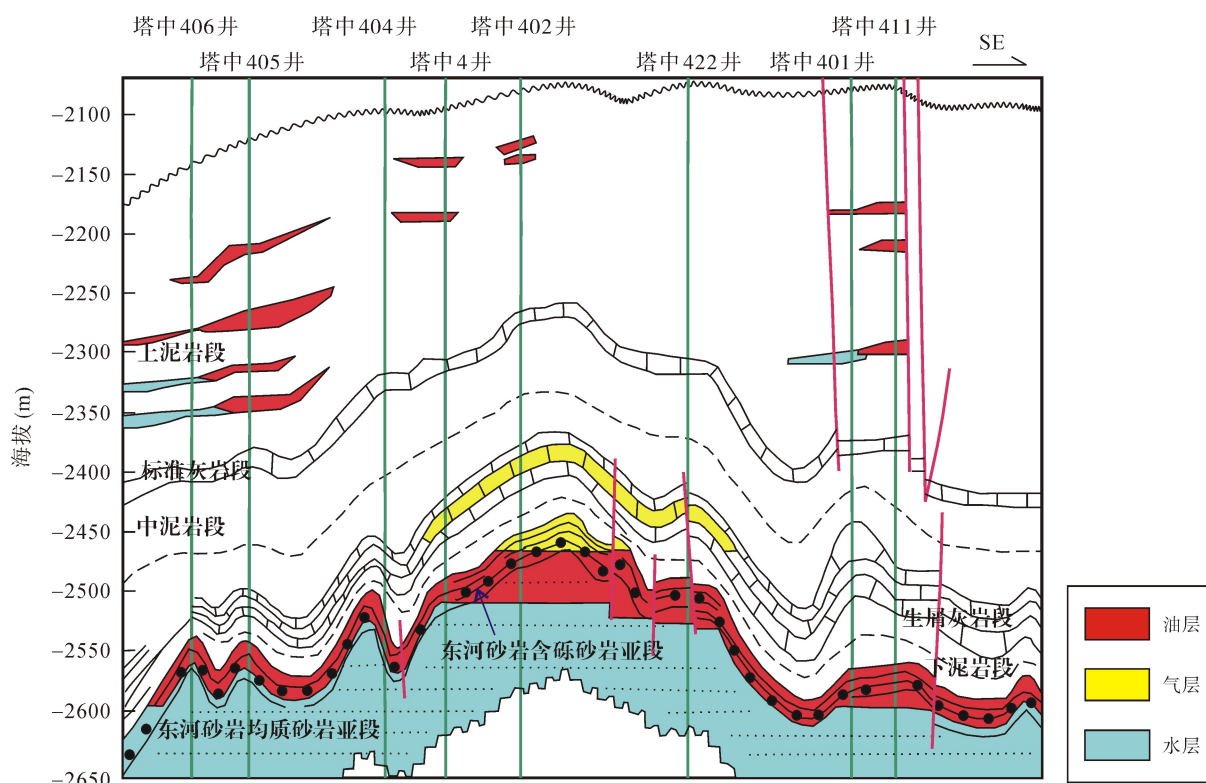


图 2 塔中 4 井区石炭系油藏(引自文献[14])

Fig.2 TZ4 Carboniferous oil reservoirs (cited from reference [14])

分布特征, 可以看到处于低部位的油藏并没有统一的油水界面, 正上方是伴生的凝析气藏, 而上面则分布着分散状的油藏或水层。断裂是油藏向上调整的主要通道, 而塔里木盆地由于多期地质构造演化, 在油藏储层中断裂发育, 这就使得塔里木盆地非稳态油藏广泛发育, 直到目前一些油藏仍然处于动态调整过程中。

塔中 4 井区油藏叠置复杂分布, 在塔中地区、特别塔中 1 号坡折带上的油藏也存在这类油藏叠置、油、气、水垂向上复杂分布的特征, 表明油藏经历了后期复杂的调整。在塔里木盆地海相油藏中这类非稳态调整油藏使得原油烃类流体不断从更深部位向上迁移、再次聚集(富集)成藏^[7], 调整后的油藏将相对处于更低的温度环境中, 从而有利于原油流体的稳定保存。虽然这类非稳态的调整改造对深部的油藏保存具有负面影响, 但调整后的油藏聚集带具有更好的热稳定环境, 对塔里木盆地海相油藏的稳定保存起到积极的作用。

2.3 塔里木盆地油藏储层中岩石矿物组成有利于原油流体的保存

正如同黏土矿物可以催化干酪根生烃有利于油气生成一样^[15], 油藏储层岩石中多种矿物也会催化氧化降解原油组分从而对油藏的稳定保存带来负面影响^[16-17]。对比模拟研究赤铁矿(Fe_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)、磁黄铁矿(FeS)、黄铁矿(FeS_2)及其不同配伍组分对水相中小分子烃类的氧化降解, Seewald^[16]认为油藏储层岩石中矿物对小分子烃类具有严重的破坏作用, 其中赤铁矿和含硫矿物的影响尤其严重。

储层岩石中含硫矿物对烃类的破坏作用, 其中最重要的就是热化学硫酸盐还原(TSR)反应的改造, 主要通过硫酸盐对烃类进行氧化降解而破坏油藏的稳定存在。四川盆地海相油气藏虽然也主要储存于碳酸盐中, 但储层岩石中硫酸盐含量也较丰富, 这就使得 TSR 反应在四川盆地海相油气藏中广泛发育。TSR 反应是一类研究程度比较高、在海相油藏储层中针对烃类的改造机制比较明晰的化学反应, 主要通过储层岩石中的硫酸盐比如石膏(CaSO_4)等针对烃类氧化降解^[9,18-21], 而硫酸盐本身被还原成低价态产物直至硫化氢(H_2S)气体, 这也是四川盆地海相油气藏中硫化氢气体普遍具有较高浓度的一个根

本原因。

但塔里木盆地海相油藏储层岩石主要由碳酸盐矿物组成, 包括方解石、白云石等矿物, 与四川盆地海相碳酸盐岩储层比较相对缺乏硫酸盐矿物的分布, 因此 TSR 反应并不广泛发育, 只是在一些局部区块上小规模该类针对烃类流体的改造有所报道^[9]。同时塔里木油藏储层中, 在比较高纯度的海相碳酸盐岩矿物中, 上面提到的各种氧化性金属矿物也没有广泛发育, 这与砂岩储层岩石中普遍发育氧化性矿物形成强烈对比, 因此针对烃类流体的氧化降解改造也非常有限, 塔里木盆地海相油藏储层岩石中这种矿物分布特征有利于原油烃类流体的稳定保存, 使得油藏体现出高的热稳定性。

2.4 塔里木盆地油藏储层中地层水广泛分布有利于原油流体的保存

塔里木盆地海相油藏储层中地层水普遍发育, 与其他盆地比较油藏储层中地层水分布更为广泛, 含油气系统中往往是油层与水层呈现互层叠置分布的特征^[22-23], 这也是塔里木盆地海相碳酸盐岩古喀斯特地貌保存残留的结果, 因此塔里木盆地储层中地层水对原油热稳定性的影响及其机制须要深入探讨。图 3 示意了塔里木盆地海相油藏储层中地层水

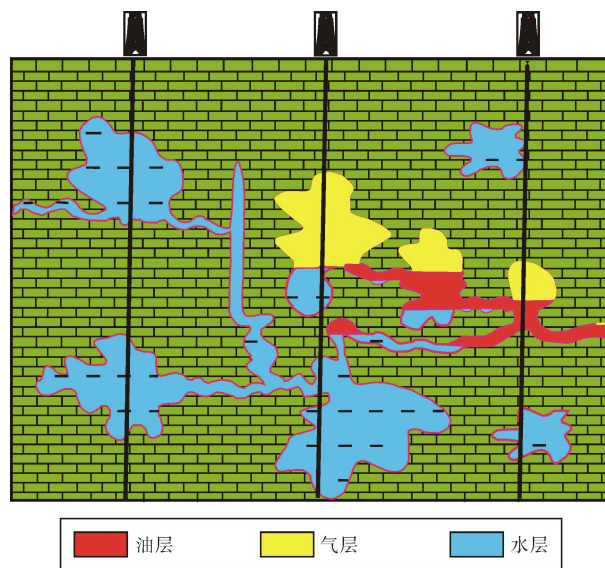


图 3 塔里木盆地海相碳酸盐油藏储层中油、气、水分布示意图(引自庞雄奇等^[1])

Fig.3 Schematic diagram of the oil, gas, and water distributions in the marine oil reservoirs of Tarim Basin (cited from Pang *et al.*^[1])

1) 庞雄奇, 姜振学, 吕修祥, 刘洛夫, 李素梅, 向才富. 塔里木盆地塔中隆起油气成藏机理与勘探方向, 库尔勒, 中国石油塔里木油田分公司勘探开放研究院, 2008.

的分布特征, 可以看到水层与油气藏之间基本上具有连通的配置关系, 这也是塔里木油田开发中同一口钻井时而出油、时而出水的原因。

原油的热稳定性体现到微观分子水平上就是指原油中的分子、特别是烃类分子发生降解改造的难易程度, 发生在油藏中原油烃类分子的化学降解可以包括自由基机理和离子反应机理。通常在水反应体系条件下烃类降解主要通过自由基机理, 这类反应很大程度上由温度控制, 油藏储层内岩石矿物组成也可能催化启动该类反应, 而自由基反应启动之后往往可以通过链式传递使得反应可以进行得比较彻底, 这对油藏的破坏将是非常严重的。储层中水的存在将抑制自由基反应的发展, 相对而言更加有利于离子反应的发生, 而离子反应往往需要矿物的催化氧化作用, 并且由于反应在水介质中发生, 通常对水溶性较强的小分子烃类、或者极性化合物有较大破坏作用, 但对长链的大分子烃类影响程度有限, 因此相对而言有利于油藏的保存。在实际油藏储层中往往两种机制同时发生, 这与油藏储层岩性、矿物组成、温度、压力、含水性等因素密切相关, 而两种改造机制的相对贡献程度就严重影响到原油的热稳定性。

但油藏储层中水对原油稳定性的影响程度及其机制还没有统一的认识, 这与水在高温条件下其物理化学性质的改变直接相关^[24]。随着温度升高水的物理化学性质得到改善, 其化学活泼性增大, 因此在油藏储层环境中配合氧化性矿物催化作用其本身可以积极参与到针对原油烃类组分的改造破坏中来。当温度超过水的临界值后, 其物理化学性质有更大的改变, 针对有机质的裂解将有更大的破坏作用, 其化学反应机理也有根本的改变^[25]。但这在油藏环境中基本不会出现, 除非受到岩浆热液的影响, 因此重点需要关注在油藏储层温度范围内水对原油稳定性的影响程度。

前面讲到塔里木盆地海相油藏储层岩石中相对缺乏氧化性矿物的分布, 储层岩石主要由碳酸盐矿物组成, 而储层中地层水广泛发育, 由于水与岩石形成水润湿性的隔膜, 可以抑制原油中烃类流体的热裂解。同时分散溶解在原油中的水分子可以在一定程度上淬灭烃类裂解的自由基反应机制^[26-27]; 另外油藏储层中的温度基本上在 160 °C 以下, 对水分子化学活泼性的增强效应有限。因此油藏储层中水的存在总体上可以有利于原油的稳定保存^[17], 塔里

木盆地海相油藏储层中地层水的广泛发育有利于原油烃类流体的热稳定性保持。

2.5 单质硫对原油流体稳定保存的影响

最近有研究报道单质硫在水相中于相对低的温度条件下(100~130 °C)可以对烃类加以降解破坏^[28], 在弱碱性水溶液(pH = 8~8.5)中利用单质硫与 1-辛烯反应, 发现单质硫在该条件下发生歧化反应, 使得体系中产生了羟基自由基以及巯基自由基活泼粒子, 从而对 1-辛烯进行氧化生成酮类、硫醇类等系列化合物。虽然该反应在水相中进行, 笔者认为反应是通过自由基机制发生的, 但该反应并未经过醇中间体过程而直接可以得到产物系列酮类化合物。前面提到水相体系中不利于自由基机理, 并且该反应中有羟基自由基存在, 该反应的详细化学机理过程仍然是不清楚的, 也许反应体系中经历了特殊的自由基历程, 这是由单质硫的特殊性质决定的。单质硫多以多聚态存在, 比如自然界中主要以环状的 S₈ 形式稳定存在, 早有研究报道单质硫在碱性溶液里可以多聚硫自由基阴离子(S₃⁻)的形式存在^[29-30], 也就是在多个硫原子上可以同时带上一个负电荷和一个自由基。最近有研究报道在深部地质流体中发现了稳定存在的多聚硫自由基阴离子粒子 S₃⁻^[31-32], 在同一个化学粒子单元上同时带上一个负电荷和一个自由基通常具有很强的化学活泼性、其本身很难稳定存在, 而多聚硫自由基阴离子的稳定存在与硫元素具有高的电负性和强的可极化性直接相关。

这暗示着单质硫针对原油中烃类组分的改造可能经历了目前我们尚未认识清楚的化学反应机理, 上面讲到的单质硫针对 1-辛烯的反应可能就是经历了特殊多聚硫粒子的反应历程。目前也有越来越多的研究报道在 TSR 反应过程中中间价态的含硫粒子单元可能发挥了重要的作用^[18,19,33,34], 这是否也与多聚态的单质硫有关值得深入探讨。目前在塔里木塔中地区特别是塔中 4 井区发现其原油中含硫量特别高(主要是原油中二苯并噻吩类化合物^[35]), 笔者认为这与 TSR 反应的贡献不大, 可能来自深层寒武系烃源岩母质的贡献。但塔里木盆地寒武系烃源岩母质并不普遍具有该特征, 这是否可能由于单质硫针对烃类改造的结果值得探讨, 因为已有研究表明单质硫与原油烃类组分反应可以生成噻吩、苯并噻吩类化合物^[28], 因此很有必要研究该类反应与塔里木盆地高含硫原油之间的关系、以及对原油热稳定

性的影响及其微观化学反应机制。

3 小结与研究展望

通过前面的讨论,我们发现塔里木盆地海相油藏具有高的热稳定性,除开宏观的地质背景因素比如低地温梯度、构造变动复杂外,即使历经高温改造液态烃类油藏仍能稳定保存下来,说明塔里木盆地海相油藏可能也具有特殊的微观地球化学保存条件。这就涉及到油藏储层岩石的矿物组成、地层水的分布特征及其物理化学性质、原油烃类组分本身的地球化学特征,而微观分子水平上的烃-水-岩相互作用特征将是重要的影响制约因素。

因此,面向塔里木盆地深层海相油气藏为研究对象,很有必要进一步针对其具有高热稳定性的微观地球化学特征及其影响制约因素开展研究。主要研究工作可以包括以下几个方面:

(1) 储层岩石中金属矿物对烃类流体的催化氧化降解作用机制及其影响程度,讨论在储层中针对烃类改造的离子反应机理和自由基反应机理发生的条件及其相对贡献;

(2) 地层水的分布特征对原油热稳定性的影响,特别针对储层的改造和原油中小分子烃类的破坏机制,探讨地层水在烃类降解/原油稳定性保持方面的影响程度及其微观化学机制;

(3) 单质硫针对原油烃类组分的破坏作用及其微观化学反应机理,探讨该类改造作用在塔里木盆地海相油藏中可能的影响,特别是在塔中高含硫油藏具体区块上可能的贡献。

在以上针对塔里木盆地海相油藏热稳定性研究基础上,有望认识塔里木盆地海相油藏具有高热稳定性的微观地球化学特征,结合宏观地质构造演化特征、储层发育,特别随着塔里木盆地海相烃源岩研究等多种成藏要素的深化,可以有利于塔里木盆地面向深层-超深层目标层位的勘探取得更好的突破。

文章中的一些认识得益于与中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室彭平安研究员的讨论,同时在与中国石油塔里木油田分公司王招明总地质师、杨海军院长、肖中尧博士等的交流中获益匪浅,在此表示诚挚的感谢!

参考文献(References):

[1] 张水昌,梁狄刚,张宝民,王飞宇,边立曾,赵孟军. 塔里木

盆地海相油气的生成[M]. 北京:石油工业出版社,2004:1-418.

Zhang Shui-chang, Liang Di-gang, Zhang Bao-min, Wang Fei-yu, Bian Li-zeng, Zhao Meng-jun. The Formation of Marine Oil and Gas in Tarim Basin [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2004: 1-418 (in Chinese).

[2] 翟晓先,顾忆,钱一雄,贾存善,王杰,蔺军. 塔里木盆地塔深1井寒武系油气地球化学特征[J]. 石油实验地质,2007,29(4): 329-333.

Zhai Xiao-xian, Gu Yi, Qian Yi-xiong, Jia Cun-shan, Wang Jie, Lin Jun. Geochemical characteristics of the Cambrian oil and gas in well Tashen 1, the Tarim Basin [J]. Pet Geol Exp, 2007, 29(4): 329-333 (in Chinese with English abstract).

[3] 张水昌,王招明,王飞宇,梁狄刚,肖中尧,黄海平. 塔里木盆地塔东2油藏形成历史——原油稳定性与裂解作用实例研究[J]. 石油勘探与开发,2004,31(6): 25-31.

Zhang Shui-chang, Wang Zhao-ming, Wang Fei-yu, Li Di-gang, Xiao Zhong-yao, Huang Hai-ping. Oil accumulation history in Tadong 2 oil reservoir in Tarim Basin, NW China — A case study of oil stability and cracking [J]. Pet Explor Develop, 2004, 31(6): 25-31 (in Chinese with English abstract).

[4] 王招明,肖中尧. 塔里木盆地海相原油的油源问题的综述[J]. 科学通报,2004,49(增刊): 1-8.

Wang Zhao-ming, Xiao Zhong-yao. A comprehensive review concerning the problem of marine crudes sources in Tarim Basin [J]. Chinese Sci Bull, 2004, 49(suppl): 1-8 (in Chinese).

[5] 马安来,金之钧,张水昌,王毅. 塔里木盆地寒武-奥陶系烃源岩的分子地球化学特征[J]. 地球化学,2006,35(6): 593-601.

Ma An-lai, Jin Zhi-jun, Zhang Shui-chang, Wang Yi. Molecular geochemical characteristics of Cambrian-Ordovician source rocks in Tarim Basin, NW China [J]. Geochimica, 2006, 35(6): 593-601 (in Chinese with English abstract).

[6] Li Sumei, Pang Xiongqi, Jin Zhijun, Yang Haijun, Xiao Zhongyao, Gu Qiaoyuan, Zhang Baoshou. Petroleum source in the Tazhong Uplift, Tarim Basin: New insights from geochemical and fluid inclusion data Original [J]. Org Geochem, 2010, 41(9): 531-553.

[7] 张水昌,张宝民,李本亮,朱光有,苏劲,王晓梅. 中国海相盆地跨重大构造期油气成藏历史——以塔里木盆地为例[J]. 石油勘探与开发,2011,38(1): 1-15.

Zhang Shui-chang, Zhang Bao-min, Li Ben-liang, Zhu Guang-you, Su Jin, Wang Xiao-mei. History of hydrocarbon accumulations spanning important tectonic phases in marine sedimentary basins of China: Taking the Tarim Basin as an example [J]. Pet Explor Develop, 2011, 38(1): 1-15 (in Chinese with English abstract).

[8] Tian Yankuan, Zhao Jing, Yang Chupeng, Liao Zewen, Zhang Lühui, Zhang Haizu. Multiple-sourced features of marine oils in the Tarim Basin, NW China — Geochemical evidence from occluded hydrocarbons inside asphaltene [J]. J Asian Earth Sci, 2012, 54/55: 174-181.

[9] Cai Chunfang, Li Kaikai, Ma Anlai, Zhang Chunming, Xu Zhiming, Worden R H, Wu Guanhui, Zhang Baoshou, Chen Lixin. Distinguishing Cambrian from Upper Ordovician source rocks: Evidence from sulfur isotopes and biomarkers

- in the Tarim Basin [J]. *Org Geochem*, 2009, 40(7): 755–768.
- [10] Tian Yankuan, Yang Chupeng, Liao Zewen, Zhang Haizu. Geochemical quantification of mixed marine oils from Tazhong Area of Tarim Basin, NW China [J]. *J Pet Sci Eng*, 2012, 90/91: 96–106.
- [11] Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liu Keyu, Yang Haijun, Zhang Bin, Su Jin, Zhang Yaguang. A well-preserved 250 million-year-old oil accumulation in the Tarim Basin, western China: Implication for hydrocarbon exploration in old and deep basins [J]. *Mar Pet Geol*, 2013, 43: 478–488.
- [12] 朱光有, 杨海军, 苏劲, 何坤, 韩剑发, 顾礼敬, 朱永峰, 张保涛. 塔里木盆地海相石油的真实勘探潜力[J]. *岩石学报*, 2012, 28(3): 1333–1347.
Zhu Guang-you, Yang Hai-jun, Su Jin, He Kun, Han Jian-fa, Gu Li-jing, Zhu Yong-feng, Zhang Bao-tao. True exploration potential of marine oils in the Tarim Basin [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2012, 28(3): 1333–1347 (in Chinese with English abstract).
- [13] 王飞宇, 张水昌, 张宝民, 肖中尧, 刘长伟. 塔里木盆地寒武系海相烃源岩有机成熟度及演化史[J]. *地球化学*, 2003, 32(5): 461–468.
Wang Fei-yu, Zhang Shui-chang, Zhang Bao-min, Xiao Zhong-yao, Liu Chang-wei. Maturity and its history of Cambrian marine source rocks in the Tarim Basin [J]. *Geochimica*, 2003, 32(5): 461–468 (in Chinese with English abstract).
- [14] 杨海军, 孙龙德, 朱光有, 肖中尧. 塔里木盆地非稳态油藏特征与形成机制[J]. *石油学报*, 2012, 33(6): 1103–1112.
Yang Hai-jun, Sun Long-de, Zhu Guang-you, Xiao Zhong-yao. Characters and formation mechanism of unsteady reservoirs in Tarim Basin [J]. *Acta Pet Sinica*, 2012, 33(6): 1103–1112 (in Chinese with English abstract).
- [15] Geatches D L, Clark S J, Greenwell H C. Role of clay minerals in oil-forming reactions [J]. *J Phys Chem A*, 2010, 114(10): 3569–3575.
- [16] Seewald J S. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Constraints from mineral buffered laboratory experiments [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(10): 1641–1664.
- [17] Seewald J S. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins [J]. *Nature*, 2003, 426(6964): 327–333.
- [18] Ma Qisheng, Ellis G S, Amrani A, Zhang Tongwei, Tang Yongchun. Theoretical study on the reactivity of sulfate species with hydrocarbons [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72(18): 4565–4576.
- [19] Zhang Tongwei, Ellis G S, Walters C C, Kelemen S R, Wang Kang-shi, Tang Yongchun. Geochemical signatures of thermochemical sulfate reduction in controlled hydrous pyrolysis experiments [J]. *Org Geochem*, 2008, 39(3): 308–328.
- [20] Xiao Qilin, Sun Yongge, Chai Pingxia. Experimental study of the effects of thermochemical sulfate reduction on low molecular weight hydrocarbons in confined systems and its geochemical implications [J]. *Org Geochem*, 2011, 42(11): 1375–1393.
- [21] 何坤, 张水昌, 米敬奎, 毛榕, 帅燕华, 毕丽娜. 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 Shui-chang, Mi Jing-kui, Mao Rong, Shuai Yan-hua, Bi Li-na. Effects of thermochemical reduction initiated by different sulfates on the generation of oil cracking gas [J]. *Acta Pet Sinica*, 2013, 34(4): 720–726 (in Chinese with English abstract).
- [22] 刘大永, 陈键, 彭平安, 肖中尧, 张宝收, 卢玉红, 张海祖, 于赤灵. 轮南地区碳酸盐岩油气藏类型对地层水特征的控制作用[J]. *石油学报*, 2012, 33(3): 367–371.
Liu Da-yong, Chen Jian, Peng Ping-an, Xiao Zhong-yao, Zhang Bao-shou, Lu Yu-hong, Zhang Hai-zu, Yu Chi-ling. The control of reservoir types in Lunan oilfield on characters of formation water [J]. *Acta Pet Sinica*, 2012, 33(3): 367–371 (in Chinese with English abstract).
- [23] Chen Jian, Liu Dayong, Peng Pingan, Yu Chiling, Zhang Baoshou, Xiao Zhongyao. The sources and formation processes of brines from the Lunnan Ordovician paleokarst reservoir, Tarim Basin, northwest China [J]. *Geofluids*, 2013, 13(3): 381–394.
- [24] Siskin M, Katritzky A R. Reactivity of organic compounds in hot water: Geochemical and technological implications [J]. *Science*, 1991, 254(5029): 231–237.
- [25] Xu Tao, Liu Qingya, Liu Zhenyu, Wu Junfei. The role of supercritical water in pyrolysis of carbonaceous compounds [J]. *Energy Fuel*, 2013, 27(6): 3148–3153.
- [26] Price L. Thermal stability of hydrocarbons in nature: Limits, evidence, characteristics, and possible controls [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57(14): 3261–3280.
- [27] Lewan M. Experiments on the role of water in petroleum formation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(17): 3691–3723.
- [28] Said-Ahmad W, Amrani A, Aizenshtat Z. The action of elemental sulfur plus water on 1-octene at low temperatures [J]. *Org Geochem*, 2013, 59: 82–86.
- [29] Chivers T, Drummond I. Characterization of the trisulfur radical anion S_3^- in blue solutions of alkali polysulfides in hexamethylphosphoramide [J]. *Inorg Chem*, 1972, 11(10): 2525–2527.
- [30] Chivers T, Lau C. Raman spectroscopic identification of the S_4N^- and S_3^- ions in blue solutions of sulfur in liquid ammonia [J]. *Inorg Chem*, 1982, 21(1): 453–455.
- [31] Manning C E. Sulfur surprises in deep geological fluids [J]. *Science*, 2011, 331(6020): 1018–1019.
- [32] Pokrovski G S, Dubrovinsky L S. The S_3^- ion is stable in geological fluids at elevated temperatures and pressures [J]. *Science*, 2011, 331(6020): 1052–1054.
- [33] Amrani A, Zhang Tongwei, Ma Qisheng, Ellis G S, Tang Yongchun. The role of labile sulfur compounds in thermochemical sulfate reduction [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72(12): 2960–2972.
- [34] Nguyen V P, Burklé-Vitzthum V, Marquaire P M, Michels R. Thermal reactions between alkanes and H_2S or thiols at high pressure [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2013, 103: 307–319.
- [35] Li Sumei, Shi Quan, Pang Xiongqi, Zhang Baoshou, Zhang Haizu. Origin of the unusually high dibenzothiophene oils in Tazhong-4 oilfield of Tarim Basin and its implication in deep petroleum exploration [J]. *Org Geochem*, 2012, 48: 56–80.