

# 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

彭燕燕<sup>1,2</sup>, 蔡春芳<sup>1,2\*</sup>, 吴亮亮<sup>3</sup>, 孙鹏<sup>4</sup>

(1. 中国科学院 地质与地球物理研究所 中国科学院新生代地质与环境重点实验室, 北京 100029; 2. 中国科学院大学 地球与行星科学学院, 北京 100049; 3. 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; 4. 长江大学 资源与环境学院, 湖北 武汉 430100)

**摘要:** 利用 S 提供石英管封闭反应体系中的初始 H<sub>2</sub>S, 通过原油与硫酸钙或硫酸镁在含水条件下的热模拟实验对比研究 S 对原油烃类热裂解过程及热化学硫酸盐还原(TSR)作用启动机制的影响。结果表明, 在大于 336 °C 含水实验条件下, 烃类能够在短时间内将 S 全部还原成 H<sub>2</sub>S。H<sub>2</sub>S 对原油热裂解成气有明显促进作用, 使烃类气体和 CO<sub>2</sub> 的产率显著增加, 同时提高气体的干燥系数。S 还原生成的 H<sub>2</sub>S 易与烃类反应生成不稳定含硫化合物, 该有机硫中间体在 S 催化烃类热裂解过程发挥重要作用。结合实验中生成 H<sub>2</sub>S 的 δ<sup>34</sup>S 和生成气体的 H<sub>2</sub>S/S<sup>0</sup> 发现, 硫酸镁比难溶的硫酸钙更易启动 TSR 反应。

**关键词:** 元素硫; 热裂解; 热化学硫酸盐还原; 模拟实验

中图分类号: P593; P599 文献标志码: A 文章编号: 0379-1726(2022)04-0441-12

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2022.04.007

## Promotion of thermal cracking of crude oils by elemental sulfur and its effect on the initiation mechanism of TSR

PENG Yanyan<sup>1,2</sup>, CAI Chunfang<sup>1,2\*</sup>, WU Liangliang<sup>3</sup>, SUN Peng<sup>4</sup>

(1. CAS Key Laboratory of Cenozoic Geology & Environment, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 4. Department of Geochemistry, Yangtze University, Wuhan 430100, Hubei, China)

**Abstract:** In this study, hydrothermal pyrolysis experiments were conducted using a quartz-tube system with calcium sulfate or magnesium sulfate and elemental sulfur. We examined the effect of elemental sulfur on the thermal cracking of crude oil and the initiation mechanism of TSR. Our results showed that hydrocarbons completely reduced elemental sulfur to H<sub>2</sub>S in a short time above 336 °C. Meanwhile, the presence of H<sub>2</sub>S significantly promoted the thermal cracking of crude oil into gas, which increased the gas yield and dryness. The H<sub>2</sub>S generated by the reduction of elemental sulfur easily reacted with hydrocarbons to generate labile sulfur compounds (LSC), which may play a significant role in the thermal cracking of hydrocarbons catalyzed by elemental sulfur under our experimental conditions. Furthermore, MgSO<sub>4</sub> is more effective for the onset of TSR relative to CaSO<sub>4</sub> based on sulfur isotopes of H<sub>2</sub>S and the ratio of H<sub>2</sub>S/S<sup>0</sup>.

**Key words:** elemental sulfur; thermal cracking; thermochemical sulfate reduction; simulation experiment

收稿日期: 2020-04-12; 改回日期: 2022-02-21

项目资助: 国家自然科学基金重点项目(41730424)和国家自然科学基金中国-以色列合作课题(41961144023)联合资助。

第一作者简介: 彭燕燕(1995-), 女, 博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: pengyanyan@mail.iggcas.ac.cn

通信作者: 蔡春芳(1966-), 男, 研究员, 主要从事有机地球化学和古环境研究。E-mail: cai\_cf@mail.iggcas.ac.cn

## 0 引言

S 普遍存在于烃源岩和油气藏中,在膏盐沉积相中往往具有较高的含量(彭平安等,1989)。含油气系统中 S 的生成及其对有机化合物稳定性的影响是有机地球化学家感兴趣的研究内容。首先,从成岩早期到晚期, S 参与了沉积有机质的各种化学转化,形成了多种有机含硫化合物(organic sulfur compounds, OSCs)(Douglas and Mair, 1965; Martin and Hodgson, 1973; Przewocki et al., 1984; White et al., 1988; Aizenshtat et al., 1995)。其次, S 被认为是各种氧化还原反应的中间产物或反应物,这些氧化还原反应会严重影响石油的热稳定性和化学组成(Seewald, 2001)。其中最重要的氧化还原反应是热化学硫酸盐还原作用(thermochemical sulfate reduction, TSR)。还原 S(即 S 和 H<sub>2</sub>S)已被证明是硫酸盐还原的引发剂,并能提高反应速率(Goldstein and Aizenshtat, 1994; Goldhaber and Orr, 1995; Zhang et al., 2008)。虽然 TSR 反应的具体机理还不完全清楚,但这种催化效应可能是(至少部分是)由于 H<sub>2</sub>S 或 S 参与了反应,故许多 TSR 实验添加 S 为反应体系提供初始的 H<sub>2</sub>S。最后, S 本身具有很强的氧化能力,易被烃类还原为 H<sub>2</sub>S 并产生 OSCs(Toland, 1961; Toland et al., 2002)。此外,早期学者认为,在油藏中, S 是通过 H<sub>2</sub>S 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 反应生成的(Feely and Kulp, 1957; Machel et al., 1995; Worden et al., 1995; Cai et al., 2001; Worden and Smalley, 2001),该反应在低温(50~70 °C)下速度缓慢,并且这种机理建立在 pH 值较低(约为 3)的情况下,因此在地质条件下能否发生受到了质疑(Toland, 1961; Zhang et al., 2008)。了解 S 与烃类在地质条件下的反应速率对于评价石油的热稳定性、H<sub>2</sub>S 的生成潜力和 OSCs 的形成具有重要意义。

前人研究表明, TSR 反应存在初始 H<sub>2</sub>S, 且 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的还原速率随着 H<sub>2</sub>S(作为烃类氧化的引发剂)的加入和温度的增加而增加(Goldstein and Aizenshtat, 1994; Goldhaber and Orr, 1995)。H<sub>2</sub>S 对 TSR 有催化作用是由于其与硫酸盐反应生成 S, 而 S 又与烃类

(hydrocarbon, HC)反应生成 H<sub>2</sub>S 进而促进 TSR 反应的进行(Feely and Kulp, 1957; Orr, 1974, 1977)。也有模拟实验证明 MgSO<sub>4</sub> 可单独引发 TSR 反应,不需要加入额外还原态的 S(Horsfield et al., 1992; Tang et al., 2005; Pan et al., 2006)。Zhang et al. (2008)认为若不存在初始 H<sub>2</sub>S, TSR 反应则需要 MgSO<sub>4</sub> 接触离子对或弱酸性条件下 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 作为反应物。Ellis et al. (2019)利用原油与 S 开展封闭系统模拟实验,发现石油烃将 S 还原为 H<sub>2</sub>S 的速度非常快,生成的 H<sub>2</sub>S 与 HC 反应生成不稳定含硫化合物(labile sulfur compounds, LSC)从而加速原油裂解,这与 Amrani et al. (2008)解释的实验机理一致。在实际地质条件下 S 比石膏、硬石膏的活性更高,若大量 S 与烃类接触,就可能生成大量 H<sub>2</sub>S, 因此油气藏中大量 H<sub>2</sub>S 的存在并非一定与 TSR 反应相关。即在油气藏未发生 TSR 作用时,其中存在的 S 也可能加速原油的裂解。但其中涉及不同价态 S 与烃类的反应,且反应中生成的中间产物在原油裂解过程中的作用机理未有定论。S 在原油热裂解过程中的作用非常复杂,值得进一步探索。

本研究使用 S 提供反应体系中的初始 H<sub>2</sub>S, 通过原油与硫酸钙或硫酸镁在含水条件下的热模拟实验对比,拟探讨以下问题:①S 对原油热裂解的影响;②S 与烃类的反应机制;③S 对 TSR 作用启动机制的影响。

## 1 样品与实验

### 1.1 实验样品

本次实验的原油样品取自塔里木盆地的中深 1 井(ZS1-L 井)和哈德 11 井(Ha11 井),两种原油的性质见表 1。实验过程所用的试剂及矿物均为分析纯,实验用水均为去离子水。

### 1.2 热模拟实验

本研究采用石英管封闭体系恒温 and 升温两种加热方式开展一系列的模拟实验。模拟实验在长度 100 mm、直径 20 mm、厚度 1 mm、体积 25 mL 的封闭

表 1 本实验中塔里木盆地两种原油的性质

Table 1 Properties of the two crude oils from the Tarim Basin

井号	年代	深度(m)	原油类型	密度(g/cm <sup>3</sup> , 20 °C)	S 含量(%)	饱和烃(%)	芳烃(%)	非烃(%)	沥青质(%)
ZS1-L	C	6456.5	凝析油	0.789	0.2	84.1	5.5	4.5	5.7
Ha11	O	6658~6748	正常原油	0.833	0.5	62.2	26.7	9.7	1.4

石英管中进行。实验步骤如下: 将原油装入石英管中, 在真空状态下将石英管焊烧密封。每个取样点设置 2 个平行样, 将装好样品的石英管放到高压釜中, 在热解炉中进行热解。为了保证氧化-还原反应体系具有充足的氧化剂, 每组实验均加入足量且活性较大的 S 和相应的硫酸盐。本研究共开展了两组实验。

第一组(Group I)为程序升温实验, 用 S+硫酸镁与 ZS1-L 井凝析油反应。每个石英管内分别

加原油约 60 mg、水溶液 100 mg(MgCl<sub>2</sub>=5.6%, NaCl=10%, MgSO<sub>4</sub>=0.56%)、30 mg 滑石粉、30 mg SiO<sub>2</sub>、25 mg S 和 100 mg MgSO<sub>4</sub>。使用 Mg<sup>2+</sup>-滑石-SiO<sub>2</sub> 体系作为高温下的矿物缓冲液, 并将原位 pH 值保持在一定范围内(pH≈3), 有关矿物缓冲液配置方法的详细原理参考 Zhang et al. (2008, 2012)。升温程序为: 热解炉温度先在 10 h 内从室温升到 250 °C, 然后以 20 °C/h 的速率快速升温到 600 °C, 在 336~600 °C 之间设置 12 个取样温度点(表 2)。

表 2 两组实验的气相产物组成分布  
Table 2 Composition characteristics of gas yields from two groups of pyrolysis experiments

加热时间 (d)	温度 (°C)	HC (mg)	Easy R <sub>o</sub> (%)	硫酸盐 (mmol/g)	S <sup>0</sup> (mmol/g)	H <sub>2</sub> S/S <sup>0</sup>	δ <sup>34</sup> S(H <sub>2</sub> S) (‰)	H <sub>2</sub> S (mL/g)	CO <sub>2</sub> (mL/g)	C <sub>1</sub> (mL/g)	C <sub>2</sub> ~C <sub>5</sub> (mL/g)
Group II: 水+S <sup>0</sup> +CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O+HC											
ZS1-L 凝析油											
18	360	112.50	1.54	0	0	—	—	—	—	1.90	14.01
2	360	143.70	1.13	8.55	6.55	0.88	—	65.54	38.06	4.44	14.40
4	360	158.20	1.25	7.79	5.69	0.93	—	60.24	38.83	4.49	17.61
6	360	141.30	1.32	8.70	6.72	0.85	-5.97	65.61	38.84	7.97	35.79
8	360	154.80	1.38	8.33	5.69	0.78	-6.20	51.00	38.77	8.18	41.70
12	360	117.80	1.46	19.39	6.87	0.69	-5.78	54.20	44.22	4.27	15.45
18	360	109.70	1.54	21.73	7.18	0.71	-6.28	58.71	49.15	4.08	15.47
27	360	112.70	1.63	25.76	7.13	0.65	-6.79	52.91	49.12	3.82	14.38
35	360	116.90	1.69	20.04	7.59	0.73	-6.79	63.71	55.39	4.66	19.37
Ha11 正常原油											
18	360	116.00	1.54	0	0	—	—	—	—	1.52	5.75
2	360	150.00	1.13	7.95	5.92	0.89	—	60.41	32.64	6.41	17.26
4	360	150.30	1.25	7.83	5.97	0.93	—	63.81	39.50	8.48	23.40
6	360	135.70	1.32	13.20	5.92	0.88	-5.49	59.88	44.99	12.15	33.13
8	360	140.70	1.38	14.88	5.89	0.83	-5.58	56.15	44.84	15.27	49.35
12	360	116.20	1.46	19.92	7.53	0.69	-6.33	59.33	44.77	4.30	13.96
18	360	114.10	1.54	20.61	7.31	0.76	-6.53	63.69	51.71	4.42	13.68
27	360	115.40	1.63	25.39	6.85	0.77	-6.36	60.14	49.32	4.79	13.96
35	360	116.30	1.69	25.47	6.74	0.73	-5.79	56.22	53.17	7.56	25.09
饱和烃											
18	360	97.00	1.54	0	0	—	—	—	—	2.64	14.69
2	360	104.60	1.13	12.23	8.31	0.90	—	85.18	45.10	6.25	16.79
4	360	124.40	1.25	9.53	7.66	0.92	—	80.85	44.05	8.51	24.62
6	360	114.20	1.32	15.95	8.37	0.90	-5.60	85.82	54.92	11.62	37.17
8	360	123.10	1.38	17.00	6.63	0.87	-5.92	65.61	57.24	15.60	51.20
12	360	106.80	1.46	21.94	7.52	0.71	-5.50	60.67	59.12	6.49	19.82
18	360	78.20	1.54	30.41	11.39	0.72	-6.58	93.72	56.94	6.75	20.97
27	360	86.30	1.63	33.91	9.96	0.79	-7.22	89.77	60.85	7.27	23.30
35	360	86.70	1.69	37.78	9.91	0.81	—	92.04	63.92	8.79	26.76

续表 2:

加热时间 (d)	温度 (°C)	HC (mg)	Easy $R_o$ (%)	硫酸盐 (mmol/g)	$S^0$ (mmol/g)	$H_2S/S^0$	$\delta^{34}S(H_2S)$ (‰)	$H_2S$ (mL/g)	$CO_2$ (mL/g)	$C_1$ (mL/g)	$C_2-C_5$ (mL/g)
Group I: 水+S <sup>0</sup> +MgSO <sub>4</sub> +ZS1-L 凝析油											
—	336	61.00	0.57	13.93	13.68	0.71	-5.00	78.84	8.37	0.81	1.13
—	360	62.00	0.68	13.45	12.85	0.81	-4.87	85.00	10.48	0.83	1.42
—	384	63.00	0.79	13.47	12.85	0.78	-4.93	81.49	9.83	0.95	2.14
—	408	61.90	0.96	13.52	12.47	0.77	-3.96	78.07	11.99	1.74	7.12
—	432	63.20	1.19	13.45	12.91	0.78	-3.68	81.91	13.96	3.98	21.21
—	456	62.80	1.47	13.64	12.24	0.93	—	92.73	18.76	10.02	40.80
—	480	64.80	1.81	13.05	12.92	0.95	-3.05	100.23	23.85	16.44	52.03
—	504	73.90	2.19	11.41	11.59	1.31	-2.74	123.40	25.49	45.64	108.77
—	528	65.50	2.62	12.86	12.79	1.36	—	142.24	37.72	80.09	112.82
—	552	61.30	3.06	13.84	13.00	1.30	-3.17	138.41	42.91	95.32	86.80
—	576	63.90	3.50	13.35	12.18	1.28	-2.49	127.16	44.32	104.32	68.77
—	600	62.20	3.87	13.41	13.11	1.12	-2.45	119.30	47.68	127.93	41.31

注：“—”表示无数据。

第二组(Group II)为恒温加热实验,共3个系列,用S和硫酸钙分别与ZS1-L井凝析油、Ha11井正常原油和Ha11井正常原油的饱和烃组分反应。饱和烃组分通过硅胶层析柱进行原油族组分分离得到。每个石英管内加原油或饱和烃样品约100 mg、水溶液150 mg(MgCl<sub>2</sub>=5.6%, NaCl=10%, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O=0.71%)、30 mg滑石粉、30 mg SiO<sub>2</sub>、25 mg S和200~500 mg CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O。热解采用恒温360 °C模式(误差±0.5 °C),加热时间分别为2 d、4 d、6 d、8 d、12 d、18 d、27 d和35 d。每个系列实验分别在第18 d的取样点设置相同实验条件下不加S和CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O的空白对比实验。

### 1.3 气态烃组分定量分析以及同位素测定

气态烃类化合物的定量分析主要是通过在线真空装置与气相色谱仪相结合的方式完成。每个取样点的石英管依次放入真空玻璃系统中,在真空系统中打开石英管,将石英管中的气态烃释放出来并进入到Agilent公司的6890N气相色谱仪中进行在线分析。气体组分的定量采用外标法,同时抽取部分气体通入10%AgNO<sub>3</sub>溶液,将H<sub>2</sub>S转化为Ag<sub>2</sub>S,以进行 $\delta^{34}S$ 分析。

$\delta^{34}S(Ag_2S)$ 测试在中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素地球化学实验室进行,利用Finnigan公司的Thermo Finnigan Delta S型质谱仪对收集的Ag<sub>2</sub>S开展同位素分析,所得结果参照IAEA(International Atomic Energy Agency)标准进行校对,

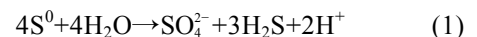
测试结果相对于国际标准VCDT(Vienna Canyon Diablo Troilite),测试精度优于±0.3‰。

## 2 结果与讨论

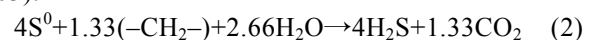
本文采用Sweeney and Burnham (1990)提出的“Easy  $R_o$ ”方法来计算模拟实验中热成熟度,图1是利用该方法得到的模拟实验中各温度点所对应的Easy  $R_o$ 值。目的是将模拟实验中的高温且快速升温速率实验结果合理外推到相对低温且较低升温速率的实际地质环境中。

### 2.1 H<sub>2</sub>S的来源

本实验中H<sub>2</sub>S可来源于:①原油的热裂解;②S;③CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O或MgSO<sub>4</sub>中硫酸根离子的还原。由于两组实验原油样品的S含量都较低,由原油中含硫化物热解生成H<sub>2</sub>S的量可以忽略不计,因此两组实验中H<sub>2</sub>S主要来自实验加入的S和硫酸盐矿物中硫酸盐根离子的还原。对比S和硫酸盐化合物,S的活性比CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O或MgSO<sub>4</sub>强,故S优先参与反应。在温度达到200 °C时,S单质(S<sup>0</sup>)易与水发生歧化反应生成H<sub>2</sub>S(Robinson, 1973; Martin, 1993):



高H<sub>2</sub>S产率的另一种途径是S和HC之间的反应(Orr, 1974; Goldhaber and Orr, 1995; Seewald, 2003):



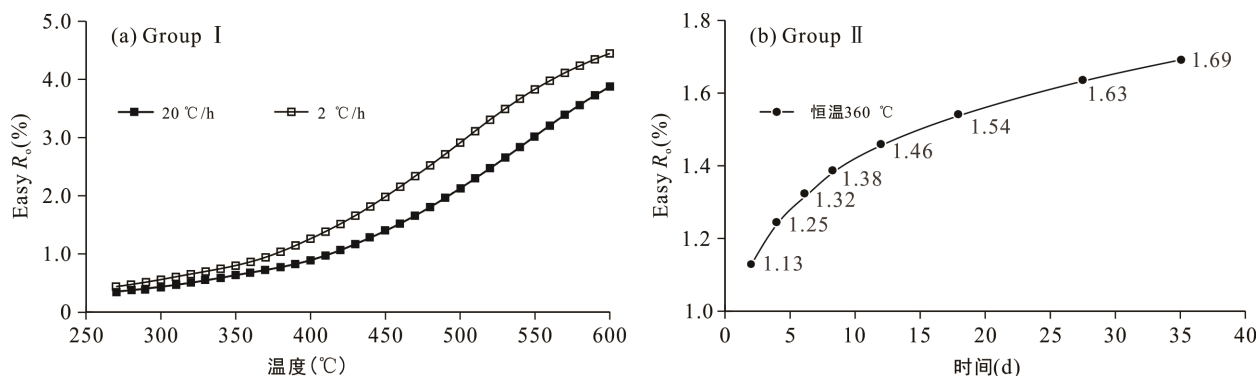


图 1 模拟实验中各个温度点和时间点所对应的 Easy R<sub>0</sub>

Fig.1 Easy R<sub>0</sub> for pyrolysis experiments at different reaction temperatures and reaction times

利用 H<sub>2</sub>S/S<sup>0</sup>(物质的量比值)能有效地讨论 S 的转化率, 根据反应式(1)和(2), 若所有的 S 都还原为 H<sub>2</sub>S, 则 H<sub>2</sub>S/S<sup>0</sup>将分别趋近于 0.75 和 1。

Group I 中第一个温度点 336 °C 时 H<sub>2</sub>S/S<sup>0</sup> 比值为 0.71, H<sub>2</sub>S 的 δ<sup>34</sup>S 值为 -5.00‰(表 2; 图 2), 接近但大于 S 的 δ<sup>34</sup>S 值(-6.30‰), 说明在 336 °C 时 H<sub>2</sub>S 主要来源于 S, 此时已经有小部分 MgSO<sub>4</sub> 开始参与反应。当 H<sub>2</sub>S/S<sup>0</sup> 比值大于 0.78 时, CO<sub>2</sub> 的产率才开始明显增加(表 2), 表明在 336~432 °C (Easy R<sub>0</sub>=0.57%~1.19%) 时, H<sub>2</sub>S 是 S 通过反应式(1)生成的。在 432~528 °C (Easy R<sub>0</sub>=1.19%~2.61%) 时, H<sub>2</sub>S/S<sup>0</sup> 比值逐渐增加, 在 528 °C 达到最大值 1.36(表 2; 图 3)。在整个升温过程中, 生成 H<sub>2</sub>S 的 δ<sup>34</sup>S 值从 -5.00‰ 增加到 -2.45‰, 越来越接近 MgSO<sub>4</sub> 的 δ<sup>34</sup>S 值(3.75‰)(表 2; 图 2), 说明随着温度的升高, 更多的 MgSO<sub>4</sub> 参与 TSR 反应。换句话说, 随着温度的升高, TSR 反应的程度在增强。值得注意的是, H<sub>2</sub>S 易与 HC 生成 OSCs, 如硫醇、噻吩、苯并噻吩等(Toland, 1961; Toland et al., 2002)。因此, H<sub>2</sub>S/S<sup>0</sup> 值在

528 °C 时达到峰值 1.36, 之后逐渐降低到 1.12(表 2; 图 3), 可能是因为 TSR 产生的 H<sub>2</sub>S 与原油中的一些 HC 发生二次反应, 产生了 OSCs。

相反, Group II 中 H<sub>2</sub>S 全部来源于 S, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 没有或只有非常少量参与反应。首先, Group II 在反应第 2~4 d (Easy R<sub>0</sub>=1.13%~1.25%) 时, H<sub>2</sub>S/S<sup>0</sup> 比值达到最大值且趋近于 1(表 2)。随着加热时间增加, H<sub>2</sub>S/S<sup>0</sup> 比值浮动较小, 从 0.9 至 0.7 呈缓慢下降趋势(图 3), 说明在反应初期, 90% 以上的 S 还原为 H<sub>2</sub>S; 随着反应的进行, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 并没有参与反应, 无法继续生成 H<sub>2</sub>S, 且 H<sub>2</sub>S 易与 HC 反应生成 OSCs, 所以后期 H<sub>2</sub>S/S<sup>0</sup> 比值呈现小幅度的下降。其次, 生成 H<sub>2</sub>S 的硫同位素值也证实了这个结果。Group II 中 3 个系列生成 H<sub>2</sub>S 的 δ<sup>34</sup>S 值在 -7.22‰ ~ -5.49‰ 之间(表 2; 图 2), 大部分接近于 S 的 δ<sup>34</sup>S 值(-6.30‰)。随着热解时间从 2 d 增加至 35 d, H<sub>2</sub>S 的 δ<sup>34</sup>S 值并没有明显随着反应的进行呈现规律的变化。虽然模拟实验研究显示, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 被热化学还原为 H<sub>2</sub>S 的过程中存在 δ<sup>34</sup>S 分馏效应(Machel et al., 1995), 但是自然条件下 TSR 过程中 δ<sup>34</sup>S 分馏效应并不明显(Machel et al., 1995; Worden et al., 1996; Cai et al., 2003), 即 δ<sup>34</sup>S(H<sub>2</sub>S) 接近储集层硬石膏的 δ<sup>34</sup>S。实验中 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的 δ<sup>34</sup>S 为 21.87‰, 一旦有 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 参与反应, 生成 H<sub>2</sub>S 的 δ<sup>34</sup>S 变化会非常灵敏。最后, Group II 中以 ZS1-L 凝析油为反应物在第一个点 (Easy R<sub>0</sub>=1.13%) 就产生了大量的 CO<sub>2</sub>(38.06 mL/g), 远高于 Group I 在 360 °C 时产生的 CO<sub>2</sub> 量(10.48 mL/g), 其他两个系列也在反应初期生成了大量的 CO<sub>2</sub>(表 2), 表明 Group II 中 H<sub>2</sub>S 是通过 S 与体系中 HC 反应生成, 符合反应式(2)。

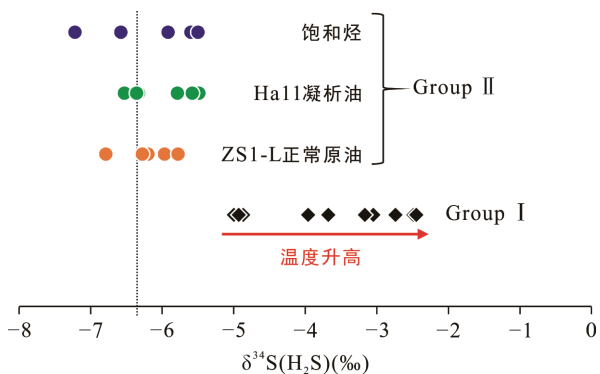


图 2 模拟实验生成 H<sub>2</sub>S 的 δ<sup>34</sup>S 值

Fig.2 δ<sup>34</sup>S values of H<sub>2</sub>S from the pyrolysis experiments

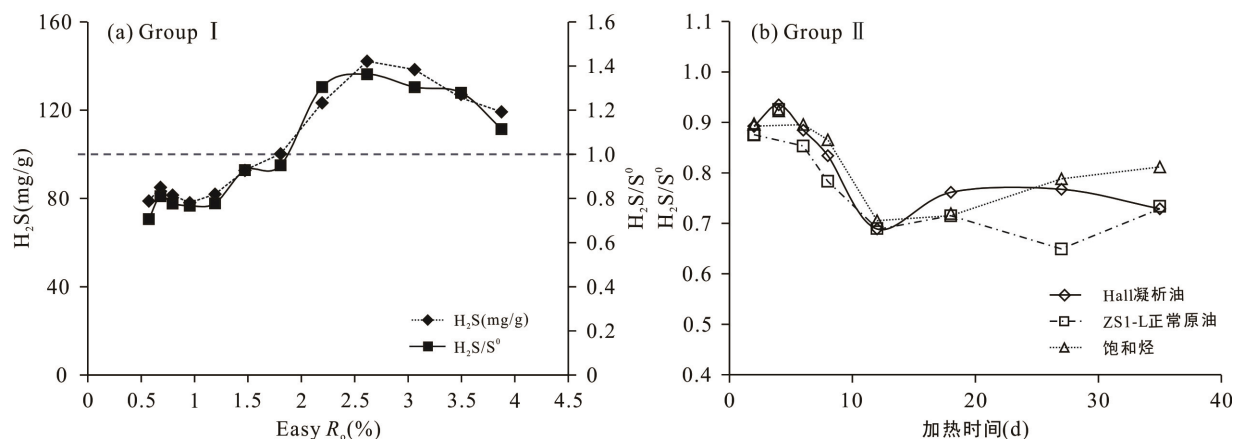


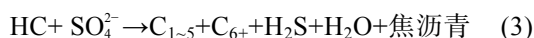
图3 两组模拟实验中生成的  $H_2S$  与  $S^0$  物质的量比值关系图

Fig.3 The relationship between the molar ratio of  $H_2S$  and  $S^0$  generated in the two groups of pyrolysis experiments

## 2.2 反应机制

根据上述关于两组实验中  $H_2S$  来源的讨论, 本文两组实验反映了两种反应机制:

(1) Group I 实验发生了 TSR: 反应体系中硫酸盐发生还原作用, 烃类发生了氧化作用(Machel et al., 1995)。总反应式:



(2) Group II 实验发生了 S 与烃类的反应: 从第一个取样点开始, 所有的 S 完全还原为  $H_2S$ , 随着反应的进行,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  始终没有参与反应或只有极少的量参与反应, 故 Group II 是一组 S 与 HC 的热化学反应。S 并非具有强氧化作用的硫酸盐, 因此本组实验不是严格意义上的 TSR 作用。

### 2.2.1 TSR 反应(Group I)

由上述分析可知 Group I 是一组 TSR 反应过程。Group I 实验中气态烃产率见图 4。  $C_1$  的产率随反应进行一直在增加,  $C_2 \sim C_5$  产率在 Easy  $R_o = 0.9\%$  开始明显增长, 在 Easy  $R_o = 2.2\%$  时达到最高之后开始降低, 表明  $C_1$  是  $C_2 \sim C_5$  烃类裂解的最终产物之一。干燥系数 ( $C_1 / \sum C_{1-5}$ ) 随实验温度的增加呈现逐渐增加的趋势, 但在 Easy  $R_o < 1.2\%$  时则相反(图 4d)。因为  $C_1$  的产率在整个反应过程中不断增加, 所以初始一小段干燥系数的下降是由于  $C_2 \sim C_5$  气体的显著增加, 之后干燥系数的上升来自于  $C_2 \sim C_5$  气体的大量消耗。上述结果表明 TSR 反应优先消耗重烃并产生相对较轻的烃类, 因此 TSR 反应能够使烃类气体组分变干。理论计算和动力学模拟计算表明从甲烷、乙烷、丙烷到丁烷, TSR 反应体系活化能依次降低,

因此同一温度下长链烷烃与硫酸盐发生反应的可能性比短链烷烃大(Yue et al., 2006)。

在 TSR 过程中生成了大量  $H_2S$ , 所以  $H_2S / (H_2S + \sum C_{1-5})$  常被用来指示 TSR 作用发生的程度(Worden et al., 1996)。另外,  $CO_2$  的产率的增长说明随着反应的进行, TSR 作用在加强。 $H_2S / (H_2S + \sum C_{1-5})$  和  $CO_2 / (CO_2 + \sum C_{1-5})$  之间的关系(图 4c)表明, TSR 过程中  $CO_2$  含量首先随着  $H_2S / (H_2S + \sum C_{1-5})$  的增加而逐渐增加, 然后随着  $H_2S / (H_2S + \sum C_{1-5})$  的进一步增加而迅速增加, 这与自然界中含  $H_2S$  天然气的  $H_2S / (H_2S + \sum C_{1-5})$  和  $CO_2 / (CO_2 + \sum C_{1-5})$  关系相吻合(Hao et al., 2008)。

### 2.2.2 $H_2S$ 存在下原油烃类的热裂解过程(Group II)

Group II 设置了 S 和硫酸盐化合物与烃类反应实验与不加 S 和硫酸盐的单纯烃类热裂解的空白对照实验(18 d)。由于实验中两种原油样品的 S 含量都较低, 所以空白实验中  $H_2S$  产率几乎为 0(表 2)。空白实验中烃类和非烃类气体的产率都远比实验组低: 实验组  $C_1$  和  $C_2 \sim C_5$  产率是空白组的 2 倍(图 5a、b),  $CO_2$  产率是空白组的 3 倍及以上(图 5d), 并且实验组生成气体的干燥系数也远远大于空白组(图 5e), 说明 S 能够促进原油的热裂解过程, 导致烃类气体产率的增加和显著提高气体组分的干燥系数。

$C_1$  和  $C_2 \sim C_5$  的产率在反应 2~8 d 逐渐增加, 至第 8 d (Easy  $R_o = 2.2\%$ ) 达到峰值, 8~12 d 急剧下降, 12~35 d 呈小范围波浪式浮动(图 5a、b)。  $H_2S$  的产率在第一个取样点 (Easy  $R_o = 1.54\%$ ) 时达到最大值, 2~6 d 在小范围内波动, 6~12 d 开始快速降低, 之后随着反应的进行

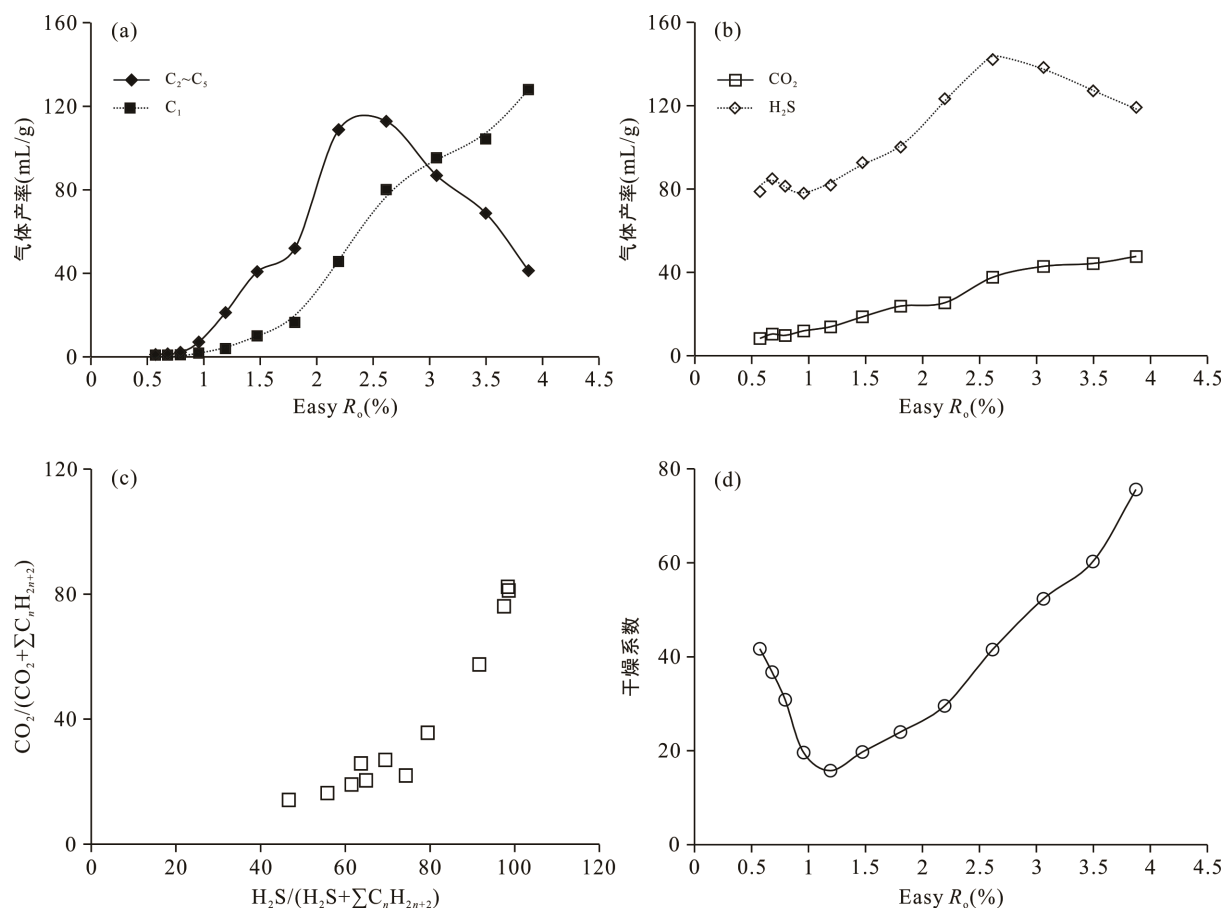


图 4 模拟实验 Group I 反应气体产率特征

Fig.4 The composition characteristics of gas yields from Group I experiments

呈波浪式缓慢增加(图 5c)。CO<sub>2</sub> 的产率随着反应的进行一直在增长, 其中 2~12 d 增长速率较明显, 12 d 之后的增长趋势很缓慢。H<sub>2</sub>S/(H<sub>2</sub>S+ΣC<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)和 CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+ΣC<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)之间呈线性正相关关系(图 5h), 表明气态烃类能够与 H<sub>2</sub>S 反应生成 LSC, 并最终热裂解生成 CO<sub>2</sub>。

H<sub>2</sub>S 的产率在反应开始是最大的, 但是初始 H<sub>2</sub>S/S<sup>0</sup> 的比值小于 1(约 0.9), 表明 H<sub>2</sub>S 从第 2 d 就开始与烃类发生缓慢反应。在 8~12 d 时 H<sub>2</sub>S 的产率快速降低, 对应于 C<sub>1</sub> 和 C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> 产率在 8~12 d 的急剧降低, 说明在第 8 d 气态烃与 H<sub>2</sub>S 的反应达到峰值。与空白实验相比, H<sub>2</sub>S 的存在提高了烃类组分的干燥系数, 但是随着反应的进行, H<sub>2</sub>S/(H<sub>2</sub>S+ΣC<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)与 C<sub>1</sub>/ΣC<sub>1~5</sub> 之间并没有呈线性相关(图 5g), 且 C<sub>1</sub> 与 C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> 的产率从第 8 d 开始同时下降, 说明在反应后期, 当烃类与 H<sub>2</sub>S 反应达到一定程度之后, C<sub>1</sub> 也开始被消耗。在 12 d 之后, 体系中 H<sub>2</sub>S 含量与气态烃含量达到某种平衡状态, LSC 的生成受限, 故 H<sub>2</sub>S 含量整体呈波浪式变化, 说明反应体系中初始存在大量 H<sub>2</sub>S

的情况下, 烃类与 H<sub>2</sub>S 反应生成一定量的 LSC, 此时 LSC 与烃类的反应活性是非常高的, 能够同时消耗 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 气态烃。所以我们推断由 H<sub>2</sub>S 与 HC 反应生成的 LSC 可能是促进烃类热裂解的主要机理, 具体的反应机理还需后续更多的实验去验证。三个系列实验中生成的 C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>、H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 的产率大小为饱和烃>ZS1-L 井凝析油>Ha11 井正常原油, 说明 H<sub>2</sub>S 更易与饱和烃反应。

### 2.3 S 与烃类反应机制的初步探讨

从 2.1 节讨论可知, Group II 系列实验中 H<sub>2</sub>S 的生成量在一开始就接近于饱和状态, 这是 S 与 HC 反应的结果, 此时 S 的转化率达到 90%, 因此 S 与 HC 在受热条件下(360 °C)可以发生氧化还原反应。S<sup>0</sup> 的 S-S 键容易断裂产生硫自由基, 硫自由基可以与烷烃中 C-H 键发生脱 H 作用产生的 H 结合生成 H<sub>2</sub>S, 这一过程的反应很迅速(Pan et al., 2006)。这可以解释无论是 Group I 还是 Group II 实验中一开始基本上所有的 S 都被还原成 H<sub>2</sub>S。

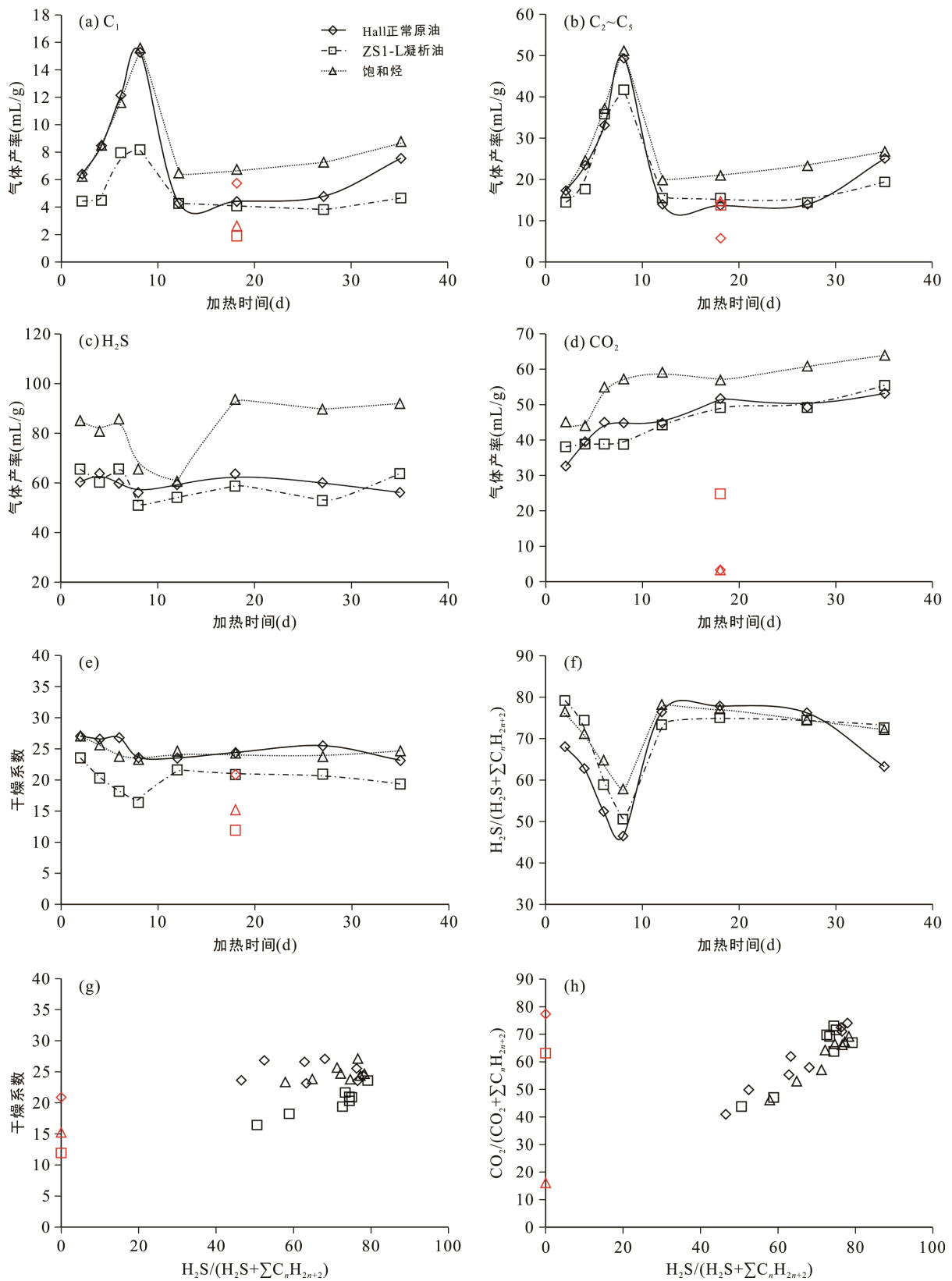
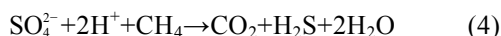


图5 模拟实验 Group II 反应气体产率特征(红色数据点代表空白实验组)

Fig.5 The composition characteristics of gas yields from Group II experiments



S 有多种同素异形体, 在室温下能够稳定存在的只有斜方 S(熔点 112.8 °C, 沸点 444.7 °C; 陈腾水等, 2009)。在温度达到 200 °C 时, S 易与水发生歧化反应生成  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{S}$ , 见反应式(1) (Robinson, 1973; Martin, 1993)。而当温度大于 200 °C 时, 反应生成的  $\text{SO}_4^{2-}$  会与烃类反应, 导致  $\text{CO}_2$  逐渐增加。如 Yuan et al. (2013)在其设计的 S- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CH}_4$  系列热模拟实验中提出反应式:



反应式(4)实际是一个类似于 TSR 的氧化还原反应, 反应过程中能够将 HC 氧化成  $\text{CO}_2$ 。对比 Group I 和 Group II 发现, 在 336 °C 之前参与反应的氧化剂主要是 S, 随着温度达到 336 °C, Group I 中少量  $\text{MgSO}_4$  已经开始参与反应, 但 Group II 中保持 360 °C 持续加热到 35 d,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  始终没有参与反应或只有非常少量参与反应。仅由 S 提供的  $\text{SO}_4^{2-}$  的量是有限的, 随着反应的进行并没有硫酸盐继续为反应提供  $\text{SO}_4^{2-}$ 。Group II 的  $\text{C}_1$  含量在 8~12 d 时明显下降, 说明化学性质最稳定的  $\text{C}_1$  也参与了反应, 此时应是体系中氧化还原反应最剧烈的阶段。这是由于此时歧化反应(1)生成的  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量达到最高值, 大量  $\text{SO}_4^{2-}$  氧化包括  $\text{C}_1$  在内的烃类, 造成部分烃类的消耗(图 5a、b), 所以该阶段反应(4)达到正反应的极限。而当体系中  $\text{SO}_4^{2-}$  消耗完全, 反应(4)不再进行, 体系中没有多余的  $\text{SO}_4^{2-}$  氧化 HC, 因此之后的  $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  的含量又呈缓慢上升趋势。后期主要是体系中  $\text{H}_2\text{S}$  促进 HC 的热裂解, 所以 Group II 的反应并不是严格意义上的 TSR 作用。

$\text{H}_2\text{S}$  易与 HC 发生反应, 将 S 引入烃中, 生成 LSC, 包括硫醇(RSH)、噻吩等(Toland et al., 2002; Amrani et al., 2008)。这些 LSC 会随着实验进行继续热裂解生成  $\text{H}_2\text{S}$  和硫自由基(Martin, 1993; Katritzky et al., 2001):



这些自由基可通过自由基链反应形成更多具反应活性的中间化合物, 这将增加 HC 的热降解速率。在反应前期, 自由基及中间过渡性化合物能促进气态烃的生成, 增加  $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  气态烃产率。以硫醇为例(图 6), 硫醇易受热分解成  $\text{H}_2\text{S}$  和碳阳离子, 碳阳离子得到一个质子形成中间体烯烃, 烯烃将与  $\text{H}_2\text{S}$  进一步反应。而 S 在水溶液中会形成  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  攻击碳阳离子形成硫酸酯。硫酸酯相对不稳定, 可以氧化烃类, 进一步生成  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$  和相对稳定的含硫化合物(stable sulfur compounds, SSC)。但是,

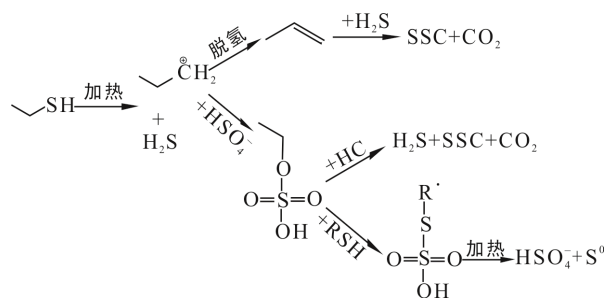


图 6 硫醇通过形成中间反应物促进烃类热裂解的反应过程

Fig.6 Suggested pathway for formation of intermediate compounds from protonated thiols promoting the thermal cracking of hydrocarbons

如果其他还原性的含硫物质  $\text{RSH}$  ( $\text{H}_2\text{S}$  或 LSC) 攻击中间体硫酸酯时生成硫代硫酸盐, 硫代硫酸盐在热应力下会进一步分解为 S 和亚硫酸盐(Toland, 1960; Amrani et al., 2008)。LSC 比无机硫( $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{S}_8$ ) 具有更强的化学反应性, 模拟实验表明戊硫醇与烃类反应的活性比  $\text{H}_2\text{S}$  直接与烃类反应的活性高约 20 倍 (Amrani et al., 2008)。虽然催化反应机理的细节尚未完全了解, 但可确定的是由  $\text{H}_2\text{S}$  与烃类反应生成的有机硫中间体在 S 催化烃类热裂解中发挥重要作用。

因此, Group II 实验基本反应机制是: 早期在较短时间内 S 被烃类还原成  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  与 HC 反应生成 LSC, LSC 热降解产生自由基能够进一步促进烃类的热裂解。整个反应过程主要是 S 催化烃类热裂解的过程:



## 2.4 对 TSR 启动机制的启示

前人研究表明, 能否发生 TSR 受控于地温、TSR 前有无  $\text{H}_2\text{S}$  以及水化学条件(张水昌等, 2012)。本研究两组实验都在实验初始阶段产生了大量的  $\text{H}_2\text{S}$ , 但由于加入不同的硫酸盐化合物而产生了不同的结果。Group I 中  $\text{MgSO}_4$  与烃类发生氧化还原反应, 而 Group II 中  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  却没有参与反应而实际是体系中 S 还原生成  $\text{H}_2\text{S}$  对原油裂解起催化作用。这些实验结果表明, 即使体系中存在大量初始  $\text{H}_2\text{S}$ , 在高温 360 °C 下, TSR 反应也不一定能进行。相似的实验结果在前人研究中也出现过, 如 He et al. (2014) 在 360 °C 下加热, 发现  $\text{CaSO}_4$  未引发  $n\text{-C}_{16}$  的氧化; Zhang et al. (2008) 设计了石蜡和  $\text{CaSO}_4$  在大量初始  $\text{H}_2\text{S}$  存在下恒温 330 °C 加热的模拟实验, 也未发现  $\text{CaSO}_4$  的还原。

本次实验中的反应溶液使用  $\text{Mg}^{2+}$ -滑石- $\text{SiO}_2$  体系作为高温下的矿物缓冲液, 将原位 pH 值保持在一定范围内( $\text{pH} \approx 3$ ), 这个值是最利于 TSR 发生的溶液条件(Zhang et al., 2008)。设计的  $360^\circ\text{C}$  也是最适于 TSR 发生的实验条件, 故可排除地温、TSR 前有无  $\text{H}_2\text{S}$  以及水化学条件这几个因素。对比 Group I 和 Group II 两组实验, 由 2.2.1 节的讨论可知在  $360^\circ\text{C}$  时 Group I 中已经开始发生 TSR 反应, 但 Group II 在  $360^\circ\text{C}$  加热 35 d 后却未发生 TSR 反应, 因此不是 Group II 温度不够高而无法启动 TSR 反应, 关键问题在硫酸盐的选择上。在 TSR 反应中, 硫酸盐作为 TSR 的初始氧化剂, 通常以多种形式存在于溶液中, 包括  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$  和  $\text{MgSO}_4$  接触离子对。早期研究认为  $\text{SO}_4^{2-}$  水溶液是 TSR 中 S 的主要来源, 地质条件下硬石膏水溶液是 TSR 中 S 的主要来源(Machel, 2001)。但最近研究表明,  $\text{MgSO}_4$  接触离子对或  $\text{HSO}_4^-$  作为 TSR 的反应物似乎更加合理(Tang et al., 2005)。对于游离的  $\text{SO}_4^{2-}$  来说, 其电荷中心位于硫质点中心, 是一个十分稳定的对称正四面体结构, S-O 键很稳定难断裂。而硫酸盐接触离子对的结构为带正电的  $\text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Ca}^{2+}$  直接与  $\text{SO}_4^{2-}$  接触, 电荷间的静电吸引作用使得正四面体的电荷中心发生偏移, 从而降低 S-O 键能, 故这种接触离子对或者非对称结构的  $\text{HSO}_4^-$  与烃类发生氧化还原反应需要的能量明显低于游离的  $\text{SO}_4^{2-}$ 。Ma et al. (2008)通过量子力学计算结果发现,  $\text{MgSO}_4$  接触离子对或  $\text{HSO}_4^-$  与乙烷反应所需的活化能分别为 229.8 kJ/mol 和 226.7 kJ/mol, 远低于  $\text{SO}_4^{2-}$  与乙烷反应的活化能(324.5 kJ/mol)。而相对于  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  中的  $\text{Mg}^{2+}$  电离能力更强, 所以  $\text{MgSO}_4$  接触离子对与 HC 发生氧化还原反应的能量比  $\text{CaSO}_4$  接触离子对所需的能量更低。结合本次实验结果可以得出: 在相同的实验条件下,  $\text{MgSO}_4$  较阳离子电解能力差的  $\text{CaSO}_4$  更容易启动 TSR 反应。主要有以下原因: ①  $\text{MgSO}_4$ (水溶液)比其他硫酸盐更容易形成  $\text{HSO}_4^-$ ; ②  $\text{MgSO}_4$ (水溶液)在低 pH 值条件下可形成氢氧化镁-硫酸镁-水合物络合物( $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 有利于形成  $\text{HSO}_4^-$ ; ③  $\text{MgSO}_4$ (水溶液)达到接触离子对过渡状态所需的活化能比其他硫酸盐要低得多。

本研究表明, 在 TSR 初始阶段即使存在高浓度的  $\text{H}_2\text{S}$ , 也并不一定能直接还原体系中的硫酸盐。TSR 早期反应以 HC 氧化为主, 需存在一定浓度的  $\text{HSO}_4^-$  或  $\text{MgSO}_4$  接触离子对激活硫酸盐与 HC

反应。 $\text{HSO}_4^-$  和金属-硫酸盐接触离子对在 TSR 中比  $\text{SO}_4^{2-}$  更活泼, 而  $\text{MgSO}_4$  比阳离子电解能力差的  $\text{CaSO}_4$  更容易启动 TSR 反应。

### 3 结论

(1) 在大于  $336^\circ\text{C}$  实验条件下, S 易被烃类迅速还原成  $\text{H}_2\text{S}$ , 故在两组实验初期几乎所有的 S 都被还原成  $\text{H}_2\text{S}$ 。

(2) S 对原油的热裂解成气有明显促进作用, 不仅能提高烃类气体和  $\text{CO}_2$  的产率, 而且能显著提高气态烃组分的干燥系数。

(3) S 还原生成的  $\text{H}_2\text{S}$  与 HC 反应生成有机硫中间体(LSC)在 S 催化烃类热裂解中发挥重要作用。当生成的有机硫中间体达到一定量时, 能够消耗  $\text{C}_1\sim\text{C}_5$  等气态烃, 同时这些中间体热降解产生的自由基能够进一步促进烃类的热裂解。

(4)  $\text{MgSO}_4$  比阳离子电解能力差的  $\text{CaSO}_4$  更容易启动 TSR 反应。

致谢: 该研究的顺利完成得益于中国科学院广州地球化学研究所刘金钟研究员为模拟实验提供了便利的条件, 同时感谢方新焰博士、张延延硕士、李勇工程师在开展实验中提供的帮助; 感谢三位匿名审稿专家和浙江大学孙永革教授提出的宝贵意见。

#### 参考文献(References):

- 陈腾水, 何琴, 卢鸿, 彭平安, 刘金钟. 2009. 饱和烃与硫酸钙和元素硫的热模拟实验对比研究:  $\text{H}_2\text{S}$  成因探讨. 中国科学(D辑), 39(12): 1701-1708.
- 彭平安, 傅家谟, 盛国英, 江继纲. 1989. 膏盐沉积环境浅成烃类的有机地球化学特征. 矿物岩石地球化学通报, 1989(3): 171-174.
- 张水昌, 帅燕华, 何坤, 米敬奎. 2012. 硫酸盐热化学还原作用的启动机制研究. 岩石学报, 28(3): 739-748.
- Aizenshtat Z, Krein E B, Vairavamurthy M A, Goldstein T P. 1995. Role of sulfur in the transformations of sedimentary organic matter: A mechanistic overview // Vairavamurthy M A, Schoonen M A. Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur. Washington: American Chemical Society: 16-37.
- Amrani A, Zhang T W, Ma Q, Ellis G S, Tang Y C. 2008. The role of labile sulfur compounds in thermochemical sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12): 2960-2972.

- Cai C F, Hu W, Worden R H. 2001. Thermochemical sulphate reduction in Cambro-Ordovician carbonates in Central Tarim. *Marine and Petroleum Geology*, 18(6): 729–741.
- Cai C F, Worden R H, Bottrell S H, Wang L S, Yang C C. 2003. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan basin, China. *Chemical Geology*, 202(1–2): 39–57.
- Douglas A G, Mair B J. 1965. Sulfur: Role in genesis of petroleum. *Science*, 147(3657): 499–501.
- Ellis G S, Zhang T W, Kralert P G, Tang Y C. 2019. Kinetics of elemental sulfur reduction by petroleum hydrocarbons and the implications for hydrocarbon thermal chemical alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 251: 192–216.
- Feely H W, Kulp J L. 1957. Origin of Gulf Coast salt-dome sulphur deposits. *AAPG Bulletin*, 41(8): 1802–1853.
- Goldhaber M B, Orr W L. 1995. Kinetic controls on thermochemical sulfate reduction as a source of sedimentary H<sub>2</sub>S // Vairavamurthy M A, Schoonen M A. *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*. Washington DC: American Chemical Society: 412–425.
- Goldstein T P, Aizenshtat Z. 1994. Thermochemical sulfate reduction — A review. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 42(1): 241–290.
- Hao F, Guo T, Zhu Y M, Cai X Y, Zou H Y, Li P P. 2008. Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in the Puguang gas field, Sichuan Basin, China. *AAPG Bulletin*, 92(5): 611–637.
- He K, Zhang S C, Mi J K, Hu G Y. 2014. The speciation of aqueous sulfate and its implication on the initiation mechanisms of TSR at different temperatures. *Applied Geochemistry*, 43(1): 121–131.
- Horsfield B, Schenk H J, Mills N, Welte D H. 1992. An investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas: Compositional and kinetic findings from closed-system programmed-temperature pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 19(1–3): 191–204.
- Katritzky A R, Nichols D A, Siskin M, Murugan R, Balasubramanian M. 2001. Reactions in high-temperature aqueous media. *Chemical reviews*, 101(4): 837–892.
- Ma Q, Ellis G S, Amrani A, Zhang T W, Tang Y C. 2008. Theoretical study on the reactivity of sulfate species with hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 4565–4576.
- Machel H G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings — Old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140(1–2): 143–175.
- Machel H G, Krouse H R, Sassen R. 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry*, 10(4): 373–389.
- Martin G. 1993. Pyrolysis of organosulphur compounds // Patai S, Rappoport Z. *The Chemistry of Sulphur Containing Functional Groups*. New York: Wiley: 395–437.
- Martin T H, Hodgson G W. 1973. Geochemical origin of organic sulfur compounds: Reaction of phenylalanine with elemental sulfur. *Chemical Geology*, 12(3): 189–208.
- Orr W L. 1974. Changes in sulfur content and isotopic-ratios of sulfur during petroleum maturation — Study of Bighorn Basin Paleozoic oils. *AAPG Bulletin*, 58(11): 2295–2318.
- Orr W L. 1977. Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas // Campos R, Goni J. *Advances In Organic Geochemistry*. Madrid: Enadimsa: 571–597.
- Pan C C, Yu L P, Liu J Z, Fu J M. 2006. Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation. *Earth and Planetary Science Letters*, 246(1–2): 70–89.
- Przewocki K, Malinski E, Szafranek J. 1984. Elemental sulfur reactions with toluene, dibenzyl, Z-stilbene and their geochemical significance. *Chemical Geology*, 47(3–4): 347–360.
- Robinson B W. 1973. Sulphur isotope equilibrium during sulphur hydrolysis at high temperatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 18(3): 443–450.
- Seewald J S. 2001. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Constraints from mineral buffered laboratory experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(10): 1641–1664.
- Seewald J S. 2003. Organic-inorganic interactions in petroleum producing sedimentary basins. *Nature*, 426(6964): 327–333.
- Sweeney J J, Burnham A K. 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bulletin*, 74(10): 1559–1570.
- Tang Y C, Ellis G S, Zhang T W, Jin Y B. 2005. Effect of aqueous chemistry on the thermal stability of hydrocarbons in petroleum reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(10), A559.
- Toland W G. 1960. Oxidation of organic compounds with aqueous sulphate. *Journal of the American Chemical Society*, 82(8): 1911–1916.
- Toland W G. 1961. Oxidation of alkylbenzenes with sulfur and water. *The Journal of Organic Chemistry*, 26(8):

- 2929–2934.
- Toland W G, Hagmann D L, Wilkes J B, Brutschy F J. 2002. Oxidation of organic compounds with aqueous base and sulfur. *Journal of American Chemical Society*, 80(20): 1911–1916.
- White C M, Douglas L J, Schmidt C E, Hackett M. 1988. Formation of polycyclic thiophenes from reaction of selected polycyclic aromatic-hydrocarbons with elemental sulfur and or pyrite under mild conditions. *Energy & Fuels*, 2(2): 220–223.
- Worden R H, Smalley P C. 2001. H<sub>2</sub>S in North Sea oil fields: Importance of thermochemical sulphate reduction in clastic reservoirs // Cidu R. 10th International Symposium on Water-Rock Interactions. Balkema: Lisse: 659–662.
- Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. 1995. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 °C. *AAPG Bulletin*, 79(6): 854–863.
- Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. 1996. The effects of thermo chemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate gas reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(20): 3925–3931.
- Yuan S, Chou I M, Burruss R C. 2013. Disproportionation and thermochemical sulfate reduction reactions in S-H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub> and S-D<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub> systems from 200 to 340 °C at elevated pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 118: 263–275.
- Yue C T, Li S Y, Ding K L. 2006. Thermodynamics and kinetics of reactions between C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> hydrocarbons and calcium sulfate in deep carbonate reservoirs. *Geochemical Journal*, 40(1): 87–94.
- Zhang T W, Ellis G S, Ma Q, Amrani A, Tang Y C. 2012. Kinetics of uncatalyzed thermochemical sulfate reduction by sulfur-free paraffin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96: 1–17.
- Zhang T W, Ellis G S, Walters C C, Kelemen S R, Wang K S, Tang Y C. 2008. Geochemical signatures of thermochemical sulfate reduction in controlled hydrous pyrolysis experiments. *Organic Geochemistry*, 39(3): 308–328.