

## 论文

# 原油易挥发组分对后期裂解中金刚烷演化特征的影响

房忱琛<sup>①②</sup>, 熊永强<sup>②\*</sup>, 李芸<sup>②</sup>, 梁前勇<sup>③</sup>, 王铜山<sup>①</sup>, 李永新<sup>①</sup>

① 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;

② 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, 广州 510640;

③ 广州海洋地质调查局, 广州 510760

\* 联系人, E-mail: xiongyq@gig.ac.cn

收稿日期: 2014-12-23; 接受日期: 2015-06-11; 网络版发表日期: 2015-09-16

国家自然科学基金项目(批准号: 41172115, 41372138)、国家科技重大专项项目(编号: 2011ZX05008-002-32)和中国博士后科学基金项目(编号: 2014M561002)资助

**摘要** 通过模拟实验, 人们已经对原油及其族组分中高碳数烃类在高温裂解过程中对金刚烷类化合物生成的贡献有较深的了解, 但是缺乏对轻质组分的关注, 忽略了它们对金刚烷类化合物的生成以及参数应用方面可能存在的影响. 本文利用塔里木盆地 HD23 井正常原油挥发前后油样的裂解动力学模拟实验, 结合金刚烷类化合物的定量分析来探讨原油中易挥发组分是否对金刚烷类化合物的生成和成熟度参数存在显著影响. 结果表明, 原油中易挥发的轻烃组分( $\leq nC_{12}$ )对单金刚烷类化合物的生成具有明显的贡献, 且主要发生在原油裂解的早期( $EasyR_0 < 1.0\%$ ), 同时影响单金刚烷成熟度参数的变化特征; 但对双金刚烷类化合物及其成熟度参数则没有明显的影响. 因此, 实际地质过程中可能造成原油中轻烃组分损失的次生改造作用(如运移、气洗和生物降解作用等), 可能会对原油后期裂解的单金刚烷类化合物的生成产生影响, 从而影响单金刚烷类指标的实际应用.

**关键词**原油  
易挥发组分  
高温裂解  
金刚烷  
演化特征

21世纪以来, 中国的油气勘探目标逐渐由浅层转向隐蔽的深层. 原油裂解作为深层油气藏演化的重要过程, 已经得到学者们的广泛关注, 也已经成为深层油气藏的一项重要研究内容. 金刚烷类化合物凭借其较高的热稳定性, 在深层油气藏的研究中占有重要地位, 现已广泛应用于判别原油裂解程度(Dahl等, 1999)和生物降解程度(Grice等, 2000), 评价成熟度(Chen等, 1996; Wei等, 2007; Zhang等, 2005)和鉴别源岩相(Schulz等, 2001)等方面.

尽管人们在金刚烷指标的建立和应用方面开展了不少的工作, 但目前对地质体中金刚烷类化合物的来源、成因及其演化特征仍不十分清楚. 由于未在现代生物体和沉积物中检出金刚烷类化合物, 因此人们认为它们是非生物成因的(Wei等, 2006b, 2007); 于是根据其在未熟和低熟泥炭和沉积岩中的检出推测它们是产生于有机质成岩阶段(Wei等, 2006a, 2007). Dahl等(1999)认为, 金刚烷类化合物一旦形成, 既不会被破坏也不会再产生. 但是, 随着研究的不断深

中文引用格式: 房忱琛, 熊永强, 李芸, 梁前勇, 王铜山, 李永新. 2015. 原油易挥发组分对后期裂解中金刚烷演化特征的影响. 中国科学: 地球科学, 45: 1448-1456

英文引用格式: Fang C C, Xiong Y Q, Li Y, Liang Q Y, Wang T S, Li Y X. 2015. The effect of volatile components in oil on evolution characteristics of diamondoids during oil thermal pyrolysis. Science China: Earth Sciences, doi: 10.1007/s11430-015-5163-x

入, 学者们利用实验室模拟的方式证明金刚烷类化合物可以在高温热演化过程中生成和裂解, 且可生成金刚烷的母质来源非常广泛(Fang等, 2012; Giruts和Gordadze, 2007; Giruts等, 2006), 其裂解的产物包括自身的异构体和芳烃等液态烃化合物(Qin等, 2014; Wei等, 2006a). 同时, 上述研究也证明金刚烷类化合物的形成机制不仅仅局限于早期提出的多环烷烃催化重排作用(Dahl等, 2010), 还应该包括高温裂解. 但是以往的热模拟实验多集中于高碳数烃类组分对金刚烷类化合物生成的贡献, 缺乏对易挥发的轻质组分可能贡献的认识.

基于此, 本文选择塔里木盆地HD23井正常原油样品进行高温裂解模拟实验, 并通过与该样品经自然挥发除去易挥发组分后的油样进行的高温裂解模拟实验(Fang等, 2012)结果进行对比. 通过挥发前后原油裂解产物中金刚烷类化合物组成和含量的变化, 来揭示原油中易挥发组分对后期原油裂解过程中金刚烷类化合物演化特征的贡献及影响情况.

## 1 样品及实验

### 1.1 样品

本实验样品是来自塔里木盆地哈得逊油田HD23井的正常油样品, 该样品中正构烷烃保存完整、分布呈单峰型, 而且包含丰富的生物标志化合物, 表明该样品未发生明显的裂解和生物降解; 另外, 甲基菲指数等热成熟度参数的计算结果也表明该原油样品处于生油窗早期阶段(0.6%~0.8%), 样品详细信息参见Fang等(2013).

挥发油样是原油样品置于培养皿中在通风橱内经自然挥发120 h得到的, 根据挥发前后油样的重量差计算出挥发率达到26.7%. 利用气相色谱仪(GC)对挥发后的样品进行检测分析, 结果显示无C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>轻烃类化合物残留在样品中. 挥发油样的详细制备过程和信息参见Fang等(2012).

### 1.2 模拟实验过程

热裂解模拟实验是利用厚度0.25 mm、直径4.2 mm、长度40 mm的黄金管在高温高压封闭体系下完成的, 实验装置及具体操作过程见Xiong等(2004). 实验前, 分别在每个金管中装入20~50 mg不等的原油样品, 用氩气在金管口缓慢吹扫直至排尽金管中

的空气, 然后在氩气环境中将各金管密封. 将这些金管装入一系列不锈钢高压釜中, 放置这些高压釜的加热炉分别以两种升温速率(2和20°C/h)对样品进行加热. 每种升温速率条件下在336~600°C之间设置12个温度点, 到达每个温度点时从炉中取出一个高压釜, 并置于空气中冷却. 金管在冷却后被取出, 待分析.

### 1.3 裂解产物分析

将金管表面擦拭干净后, 置于液氮中冷冻25 min左右, 然后迅速剪开金管并浸泡在装满异辛烷的4 mL细胞瓶中. 随后, 分别在每个细胞瓶中加入100 μL含有一定浓度氘代正十二烷和氘代正十六烷作为内标的异辛烷溶液, 并利用超声处理使待分析物充分混合溶解. 静置12 h以沉淀沥青质, 然后取上清液转移到2 mL的细胞瓶中待GC-MS-MS进行金刚烷类化合物分析. 金刚烷类化合物定量是利用氘代正构烷烃作为内标, 通过金刚烷类化合物标样建立不同金刚烷化合物与氘代正构烷烃的相对响应因子, 从而对样品中金刚烷类化合物进行定量. GC-MS-MS分析的具体参数设置和金刚烷类化合物的详细定量分析过程参见文献Liang等(2012).

## 2 结果及讨论

### 2.1 金刚烷产率

为了将模拟实验高温快速条件下得到的实验结果更好地应用到实际地质的低温慢速条件下, 并与Fang等(2012)中经挥发作用去除低碳数金刚烷类化合物的挥发油样的裂解过程进行对比, 本文采用Fang等(2012)中的方法, 即利用等效镜质体反射率EasyR<sub>o</sub>(Sweeney和Burnham, 1990)来表征模拟实验中的热成熟度.

本文采用金刚烷产率来表征实验过程中金刚烷类化合物绝对含量的变化. 首先定义某一温度点的金刚烷产率(μg/g)=金管中金刚烷的绝对量(μg)/对应金管中装入的原油量(g). 通过对原油裂解产物中32个金刚烷类化合物(22个单金刚烷类化合物和10个双金刚烷类化合物, 表1)的定量检测分析, 结果显示, 单、双金刚烷类化合物在原始油样裂解过程中都经历了先生成、后裂解的过程(表1, 图1).

本文中热裂解模拟实验的起始温度点设置的成熟度较低(EasyR<sub>o</sub>=0.57%), 低于原油本身可能已经达

表 1 原始油样裂解过程中各成熟度条件下金刚烷类化合物的产率(μg/g)

化合物	缩写	EasyR <sub>c</sub> (%)															
		0.57	0.68	0.73	0.79	0.86	1.08	1.36	1.69	2.09	2.19	2.52	2.62	2.99	3.06	3.46	3.50
单金刚烷	A	11.95	13.78	18.04	15.72	19.09	20.17	19.97	28.54	27.21	9.29						
1-甲基单金刚烷	1-MA	31.36	36.77	49.76	41.44	53.47	59.22	57.46	81.06	89.58	40.93	27.93	1.12	0.53			
1,3-二甲基单金刚烷	1,3-DMA	22.65	25.71	36.73	29.76	36.68	39.29	40.91	58.54	71.37	41.23	46.24	6.17	1.64	0.12		
1,3,5-三甲基单金刚烷	1,3,5-TMA	6.84	7.61	11.48	9.48	11.41	11.89	12.11	17.47	21.78	14.72	21.48	6.51	4.60	0.36	0.12	0.09
1,3,5,7-四甲基单金刚烷	1,3,5,7-TeMA	0.74	1.95	1.63	1.11	1.35	1.44	1.48	2.06	2.13	1.35	2.77	0.75	1.07	0.39		0.10
2-甲基单金刚烷	2-MA	21.39	24.97	31.57	28.15	35.87	38.89	45.00	73.15	59.11	15.49	3.86	0.34	0.09			
1,4-二甲基单金刚烷(顺式)	1,4-DMA(cis)	16.08	17.52	24.96	22.13	27.80	30.37	34.77	55.52	57.08	20.44	9.39	1.10	0.45			
1,4-二甲基单金刚烷(反式)	1,4-DMA(trans)	16.63	18.20	23.84	20.78	27.27	31.40	37.43	59.45	58.49	20.87	9.91	0.99	0.48			
1,3,6-三甲基单金刚烷	1,3,6-TMA	9.69	10.23	14.41	12.25	15.78	17.06	20.05	30.77	33.69	16.54	12.88	0.62	0.86			0.04
1,2-二甲基单金刚烷	1,2-DMA	15.31	16.72	23.13	20.38	28.38	33.94	35.51	53.06	47.27	14.56	4.76	0.50	0.23			
1,3,4-三甲基单金刚烷(顺式)	1,3,4-TMA(cis)	8.76	9.11	12.88	11.26	14.61	19.16	18.97	26.85	29.63	13.96	9.43	1.07	0.56			
1,3,4-三甲基单金刚烷(反式)	1,3,4-TMA(trans)	8.49	9.61	13.42	12.23	15.13	17.75	19.83	26.78	28.48	13.28	9.12	1.03	0.49			
1,2,5,7-四甲基单金刚烷	1,2,5,7-TeMA	5.64	5.86	9.55	8.00	9.88	10.65	12.01	16.90	19.47	11.78	12.28	1.23	0.06	0.13		
1-乙基单金刚烷	1-EA	6.28	7.02	9.49	8.56	11.50	12.48	13.35	18.78	15.93	4.09	0.71	0.20				
2,6-+2,4-二甲基单金刚烷	2,6-+2,4-DMA	10.08	10.91	14.65	13.77	18.32	19.80	27.45	43.64	24.14	3.11	1.23					
1-乙基-3-甲基单金刚烷	3-M-1-EA	7.50	8.70	9.91	10.44	15.95	25.31	19.70	24.38	24.33	9.84	4.70	0.49	0.04			
1,2,3-三甲基单金刚烷	1,2,3-TMA	11.93	13.71	17.27	15.43	20.14	22.67	26.10	42.78	35.24	8.79	2.07	0.22	0.14			
1-乙基-3,5-二甲基单金刚烷	1-E-3,5-DMA	1.38	0.14	2.24	1.76	2.18	2.54	3.49	5.65	5.99	3.14	2.38	0.53	0.07			
2-乙基单金刚烷	2-EA	10.20	11.55	14.59	14.05	17.85	19.11	19.83	19.22	4.29	0.80	0.21	0.04				
1,3,5,6-四甲基单金刚烷	1,3,5,6-TeMA	1.30	1.95	2.03	1.78	1.90	2.31	2.63	3.56	3.89	1.69	1.10	0.31				
1,2,3,5-四甲基单金刚烷	1,2,3,5-TeMA	5.75	5.87	8.39	7.60	9.70	11.10	12.91	17.71	11.72	2.76	0.83	0.15				
1-乙基-3,5,7-三甲基单金刚烷	1-E-3,5,7-TMA	7.81	8.09	10.12	10.05	12.38	14.91	15.19	20.77	18.05	5.58	1.47	0.13				
双金刚烷	D	9.06	9.88	14.47	11.80	16.13	16.07	8.32	7.99	10.67	7.31	9.63	2.60	2.63	0.26		
4-甲基双金刚烷	4-MD	16.73	18.34	14.83	23.37	15.89	15.66	18.11	21.19	23.70	15.36	24.74	10.17	13.3	0.47	0.48	
4,9-二甲基双金刚烷	4,9-DMD	2.01	1.96	3.95	3.35	3.88	3.92	3.56	4.70	5.17	3.36	7.04	3.16	5.35	1.30	0.36	
1-甲基双金刚烷	1-MD	2.11	2.63	4.32	3.87	5.23	5.59	4.83	7.63	11.41	6.59	9.46	1.89	1.96	0.43		
1,4-+2,4-二甲基双金刚烷	1,4-+2,4-DMD	1.12	0.33	1.23	1.90	1.29	1.34	1.36	2.93	4.55	2.38	5.24	1.23	1.96	0.44		
4,8-二甲基双金刚烷	4,8-DMD	3.69	2.75	3.41	5.45	3.24	2.29	3.20	3.02	4.44	2.13	4.41	0.89	1.55	0.28		0.01
1,4,9-三甲基双金刚烷	1,4,9-TMD	0.23	1.39	1.26	0.55	0.98	1.15	0.61	0.86	1.11	0.42	1.63	0.13	1.10	0.48		
3-甲基双金刚烷	3-MD	9.12	11.62	17.02	12.88	18.99	17.90	16.54	24.80	37.65	22.56	30.12	8.38	8.34	1.08	0.42	0.04
3,4-二甲基双金刚烷	3,4-DMD	4.92	5.65	8.39	6.61	9.54	10.28	10.88	14.55	20.96	13.33	20.12	6.71	8.14	1.48	0.46	
3,4,9-三甲基双金刚烷	3,4,9-TMD	0.39	1.41	0.49	0.28	0.39		0.32		0.63		0.57					

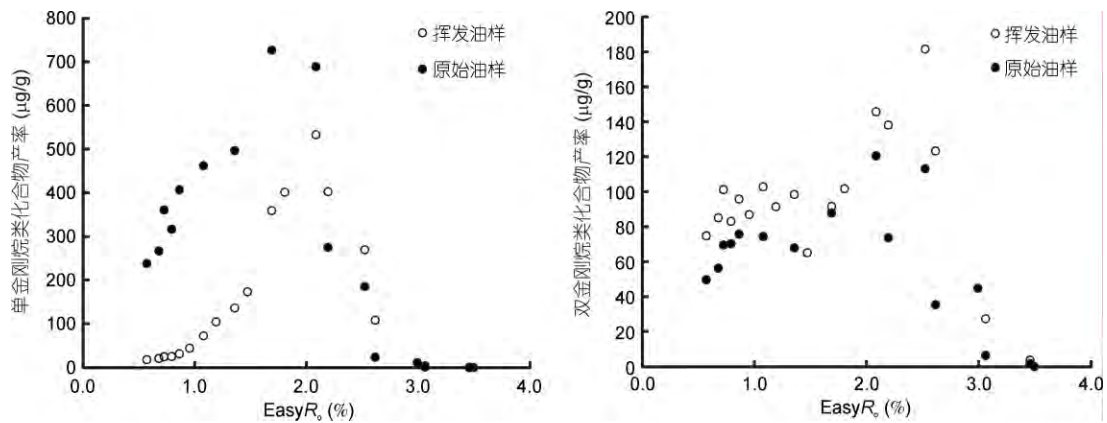


图1 原始油样和挥发油样(Fang等, 2012)裂解产物中单金刚烷类化合物和双金刚烷类化合物随成熟度  $EasyR_o$  (%)的变化情况

到的热演化程度(0.6%~0.8%), 因此我们将这个实验起始点裂解产物中金刚烷类化合物的产率作为初始产率. 如图1所示, 原始油样的单金刚烷类化合物和双金刚烷类化合物的初始产率分别为237.7和49.4  $\mu\text{g/g}$ , 这里面主要包括原始油样中本身就含有的金刚烷类化合物. 假设挥发过程中, 金刚烷类化合物并未受到损失, 则挥发油样中单金刚烷和双金刚烷类化合物的初始产率=原始油样中单金刚烷类化合物和双金刚烷类化合物的初始产率/(1-原油样品挥发率), 即分别为324.3和68.1  $\mu\text{g/g}$ . 但是, 挥发油样中实际测得的单金刚烷类化合物的初始产率为18.0  $\mu\text{g/g}$ (图1), 远低于理论计算值324.3  $\mu\text{g/g}$ , 说明单金刚烷类化合物在挥发过程中损失严重; 而挥发油样中实际测得的双金刚烷类化合物的初始产率为74.5  $\mu\text{g/g}$ (图1), 与理论计算值68.1  $\mu\text{g/g}$ 基本一致, 说明双金刚烷类化合物在挥发过程中未受到明显损失.

如图1所示, 原始油样裂解过程中, 单金刚烷类化合物的产率在 $EasyR_o$ 小于2.1%时呈现持续增长的趋势, 表明 $EasyR_o$ 为0.6%~2.1%的阶段是原油裂解过程中单金刚烷类化合物的主要生成阶段; 当 $EasyR_o$ 达到2.1%之后, 单金刚烷类化合物进入到裂解阶段, 其产率呈现出持续降低的趋势. 原始油样中单金刚烷类化合物的演化趋势与挥发油样(Fang等, 2012)的演化趋势非常相似(图1).

由于原始油样中含有伴随原油形成过程中生成的早期金刚烷类化合物, 挥发油样中这部分含量特别是单金刚烷类已经被挥发除去, 因此热模拟实验

初期两油样的金刚烷产率存在一个差值. 如果挥发前后的原油在此后的热演化过程中具有相同的金刚烷产率, 那么这个差值应该保持恒定. 但是我们从原始油样和挥发油样(Fang等, 2012)生成的单金刚烷类化合物的产率差值(=原始油样的单金刚烷化合物产率-挥发后油样的单金刚烷化合物产率)随成熟度  $EasyR_o$  (%)的变化情况(图2)来看, 这个差值并不是一直保持不变的, 而是呈现一个先增加、后稳定的趋势. 在 $EasyR_o < 1.0\%$ 的阶段, 二者之间产率的差值是在不断增加的, 这说明挥发掉的轻烃组分在此阶段对单金刚烷类化合物的产率具有显著的贡献, 而该阶段对应于轻烃化合物的早期生成阶段(Fang等, 2012), 使得单金刚烷类化合物的产率明显增加. 在 $EasyR_o$ 为1.0%~1.7%之间时, 单金刚烷类化合物的产率差值基本保持不变, 这也是原油裂解过程中金刚烷类化合物的大量生成阶段, 同时对应轻烃化合物的主要生成阶段(Fang等, 2012), 说明在此阶段易挥发组分已不再对单金刚烷类化合物的生成做出新的贡献, 这个阶段单金刚烷类化合物产率的增加可能主要来自原油中-高碳数组分的贡献.

对于双金刚烷类化合物而言, 它们的产率在 $EasyR_o < 1.5\%$ 的阶段基本保持不变, 在 $EasyR_o$ 处于1.5%~2.1%之间时产率增加, 在 $EasyR_o$ 大于2.1%时产率下降, 直至 $EasyR_o$ 为3.5%时裂解殆尽(图1). 与挥发油样中双金刚烷类化合物的产率(Fang等, 2012)相比, 两者具有相同的趋势特征, 但原始油样裂解产物中双金刚烷类化合物的产率略低于挥发油样的产率,

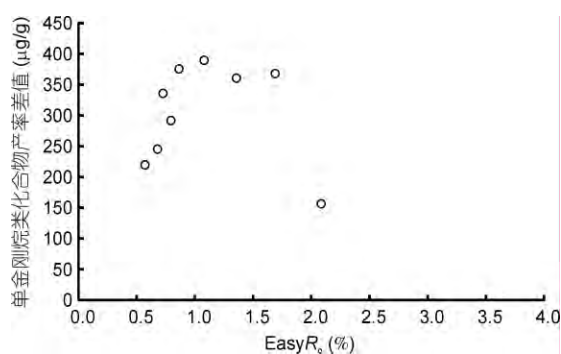


图2 原始油样和挥发油样(Fang 等, 2012)生成的单金刚烷类化合物的产率差值随成熟度 EasyRo(%)的变化情况

且差异基本保持在一个较稳定的水平(图1). 造成这种差异可能有两方面原因, 一方面是双金刚烷类化合物比单金刚烷类化合物具有更高的沸点, 在原油挥发过程中并不易损失(Li等, 2014), 使得双金刚烷类化合物在参加模拟实验的挥发油样中得以较好的保存, 因此双金刚烷类化合物在原始油样和挥发油样热裂解模拟实验的最初时刻(EasyRo=0.57%)就达到一定的产率水平; 另一方面挥发过程中轻烃部分化合物的损失, 使得双金刚烷类化合物的浓度有所增加(Li等, 2014), 即双金刚烷类化合物绝对量不变的情况下对应的原油量有所下降, 造成挥发油样裂解产物中的双金刚烷类化合物的产率略高于原始油样中.

综上所述, 由图1和2可以看出, 易挥发组分对金

刚烷类化合物生成的贡献主要集中于单金刚烷类化合物, 且主要发生在原油裂解的早期阶段(EasyRo<1.0%).

为了进一步探讨易挥发组分对单金刚烷类化合物的贡献情况, 本文将原油裂解过程中生成的单金刚烷类化合物划分为三种贡献来源, 分别是初始单金刚烷类化合物的贡献、中-高碳数烃类组分对单金刚烷类化合物的贡献、易挥发组分对单金刚烷类化合物的贡献. 其中, EasyRo=0.57%时单金刚烷类化合物的产率作为初始单金刚烷类化合物的贡献, 挥发油样裂解中生成的单金刚烷类化合物作为中-高碳数烃类组分的贡献, 原始油样裂解生成的超出初始单金刚烷类化合物和挥发油样中单金刚烷类化合物之和的其余单金刚烷类化合物部分作为易挥发组分的贡献. 这三部分的贡献情况及其与易挥发组分的演化特征的关系如图3所示. 图中利用nC<sub>6</sub>~nC<sub>12</sub>正构烷烃的产率来反映易挥发组分的演化特征.

从图3可以看出, 在EasyRo为0.57%~1.08%的阶段, 易挥发组分的产率基本不变, 但它对单金刚烷类化合物的贡献量在不断增加, 贡献量从EasyRo=0.68%时的25.4 μg/g上升到EasyRo=0.86%时的155.8 μg/g, 在总的单金刚烷类化合物产率中所占的比例从EasyRo=0.68%时的9.6%增长到EasyRo=0.86%时的38.3%, 说明易挥发组分在此阶段对单金刚烷类化合物产率的增加具有显著贡献, 明显高于这一阶段中-高碳数烃类组分的贡献(1.1%~3.2%). 在EasyRo为

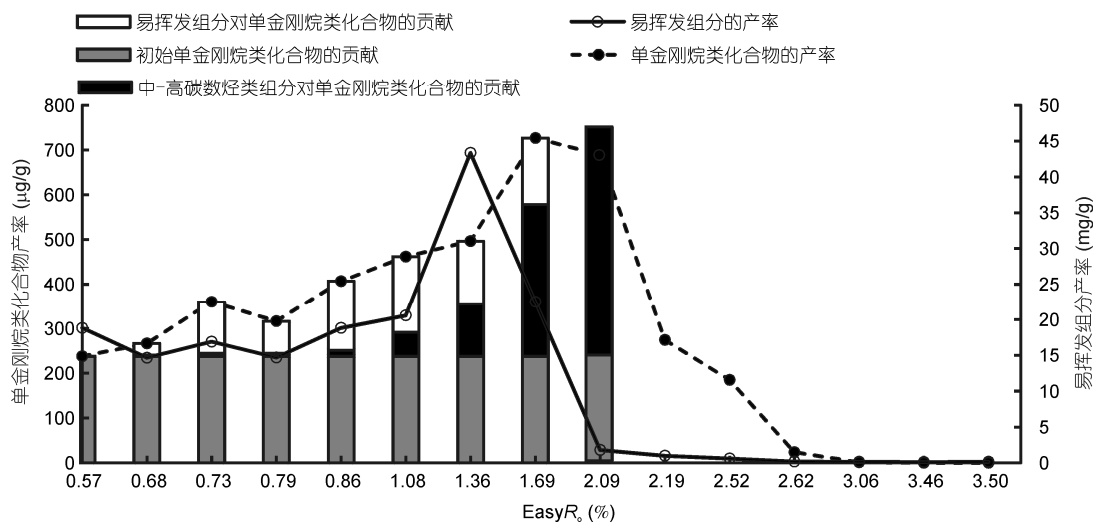


图3 原始油样中各部分对单金刚烷类化合物生成的贡献情况

0.86%~1.36%的阶段, 易挥发组分的产率在快速增长, 但是其对单金刚烷类化合物生成的贡献量变化不大, 保持在140.7~169.8  $\mu\text{g/g}$ 之间, 同时由于中-高碳数烃类组分的贡献明显增加(3.2%~23.7%), 易挥发组分的贡献在单金刚烷类化合物产率中所占的比例也下降至 $\text{Easy}R_0=1.36\%$ 时的28.4%。而在 $\text{Easy}R_0$ 为1.36%~2.09%的阶段, 易挥发组分的产率在快速下降, 它对单金刚烷类化合物的贡献量也随之消失, 中-高碳数烃类组分对单金刚烷类化合物产率的贡献由此阶段开始迅速增长, 由 $\text{Easy}R_0=1.36\%$ 时的23.7%增长到 $\text{Easy}R_0=2.09\%$ 时的74.7%, 显著高于易挥发组分的贡献。也就是说, 易挥发组分在 $\text{Easy}R_0$ 为0.68%~1.69%的范围内对单金刚烷类化合物的生成具有显著贡献, 这种贡献随着易挥发组分的裂解而逐渐减弱。然而, 目前对于易挥发组分合成单金刚烷类化合物的反应机理还不清楚, 有待进一步研究。

## 2.2 金刚烷分子组成特征

从图4可以看出, 在实验室模拟实验过程中, 原始油样裂解产物中金刚烷类化合物的分子组成随成熟度 $\text{Easy}R_0(\%)$ 的变化情况。单金刚烷类化合物中, 二甲基单金刚烷类化合物(DMA)的产率占主导地位, 其次是甲基单金刚烷类化合物(MA)和三甲基单金刚烷类化合物(TMA), 产率最低的是乙基单金刚烷类化合物(EA)、四甲基单金刚烷类化合物(TeMA)、单金刚烷(A); 双金刚烷类化合物中, 以甲基双金刚烷类化合物(MD)为主, 其余按照二甲基双金刚烷类化合物(DMD)、双金刚烷(D)、三甲基双金刚烷类化合物(TMD)的顺序递减。这和挥发油样裂解产物中金刚烷类化合物的分子组成特征情况基本一致(Fang等, 2012)。

为了进一步探讨易挥发组分对单金刚烷类化合物组成特征的影响情况, 本文对原始油样和挥发油样(Fang等, 2012)裂解产物中单金刚烷类化合物分子组成的产率差值随成熟度 $\text{Easy}R_0(\%)$ 的变化情况进行了定量表征。从图5中可以看出, 在 $\text{Easy}R_0<1.0\%$ 阶段原始油样中易挥发组分贡献的单金刚烷类化合物中以二甲基单金刚烷类化合物为主, 其次是甲基单金刚烷类化合物和三甲基单金刚烷类化合物, 少量的乙基单金刚烷类化合物、单金刚烷和四甲烷单金刚烷类化合物。在 $\text{Easy}R_0$ 为1.0%~1.7%阶段, 各单金刚烷

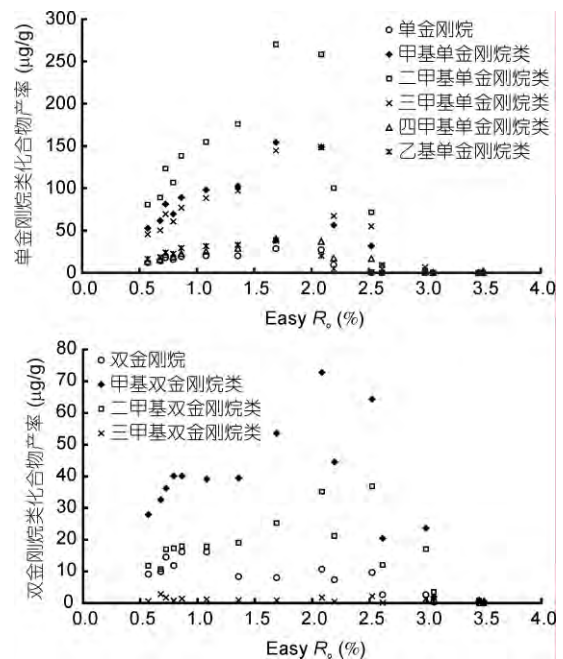


图4 原始油样裂解产物中金刚烷类化合物的分子组成特征随成熟度 $\text{Easy}R_0(\%)$ 的变化情况

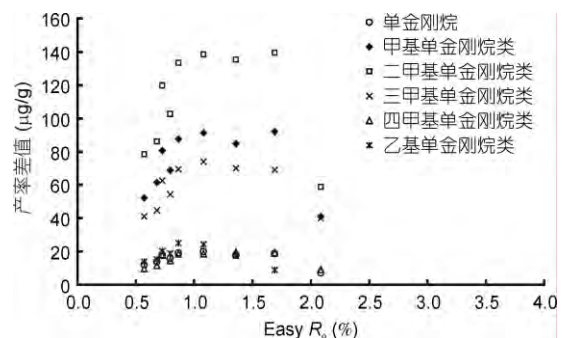


图5 原始油样和挥发油样(Fang等, 2012)裂解产物中单金刚烷类化合物分子组成的产率差值随成熟度 $\text{Easy}R_0(\%)$ 的变化情况

系列化合物的分布特征不变, 除了乙基单金刚烷类化合物的贡献量降低外, 其余各单金刚烷系列化合物的贡献量(即产率差值)基本保持恒定, 说明乙基单金刚烷类化合物在形成机制或者物质来源方面与其他单金刚烷系列化合物可能存在差异。

## 2.3 金刚烷成熟度参数

由于其自身的高稳定性碳骨架结构, 前人建立了大量的金刚烷成熟度参数(表2), 并已经广泛地应

表 2 常用的金刚烷成熟度参数的公式

参数名称	缩写	公式	资料来源
甲基单金刚烷指数	MAI	$1-MA/(1-MA+2-MA)$	
二甲基单金刚烷指数-1	DMAI-1	$1,3-DMA/(1,3-DMA+1,2-DMA)$	
二甲基单金刚烷指数-2	DMAI-2	$1,3-DMA/(1,3-DMA+1,4-DMA)$	
乙基单金刚烷指数	EAI	$1-EA/(1-EA+2-EA)$	(Chen等, 1996; Grice等, 2000; Schulz等, 2001; Wei等, 2007; Zhang等, 2005)
三甲基单金刚烷指数-1	TMAI-1	$1,3,5-TMA/(1,3,5-TMA+1,3,4-TMA)$	
三甲基单金刚烷指数-2	TMAI-2	$1,3,5-TMA/(1,3,5-TMA+1,3,6-TMA)$	
甲基双金刚烷指数	MDI	$4-MD/(4-MD+1-MD+3-MD)$	
二甲基双金刚烷指数-1	DMDI-1	$4,9-DMD/(4,9-DMD+3,4-DMD)$	
二甲基双金刚烷指数-2	DMDI-2	$4,9-DMD/(4,9-DMD+4,8-DMD)$	

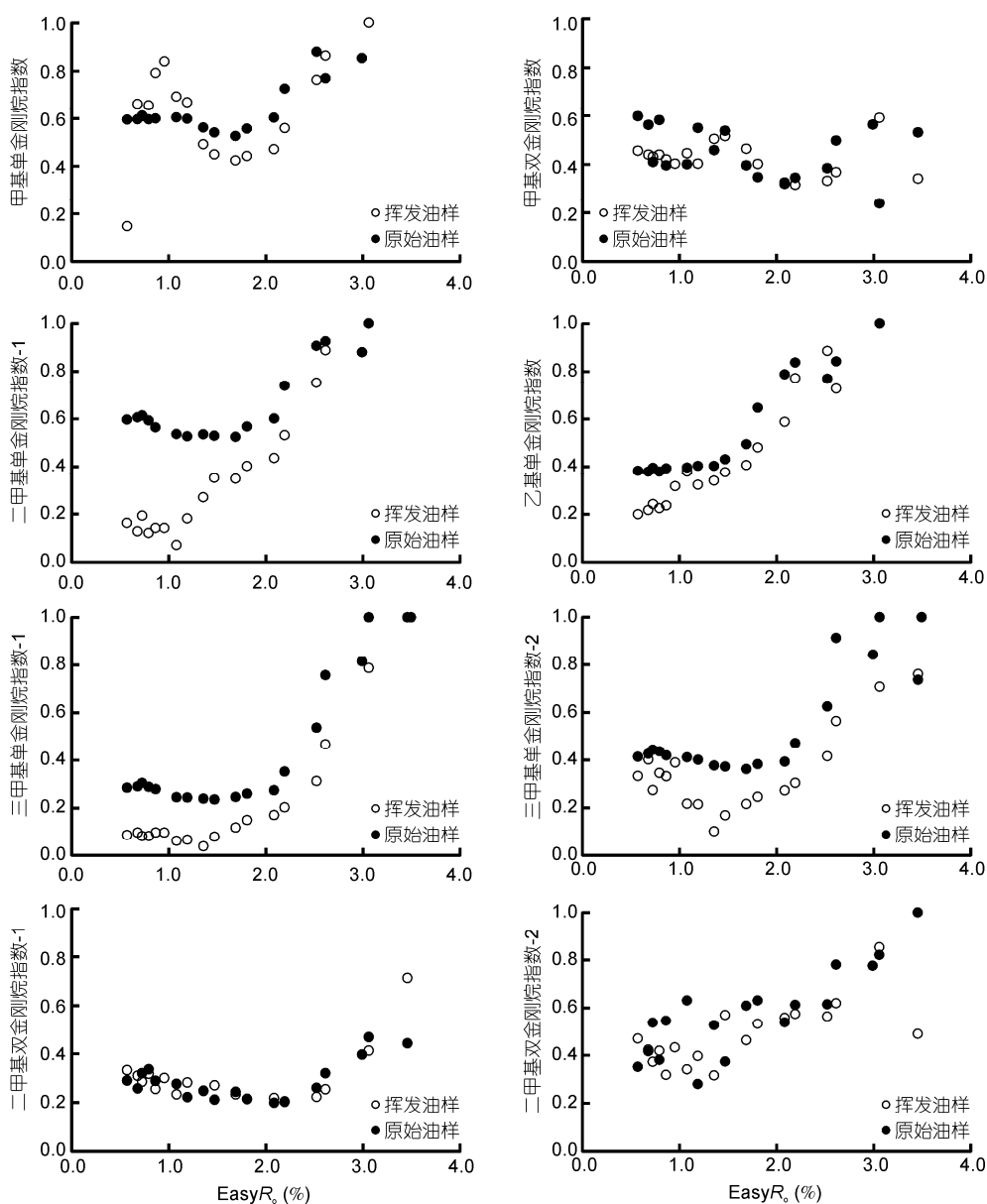


图 6 原始油样和挥发油样(Fang 等, 2012)裂解过程中金刚烷成熟度参数的变化情况

用于热成熟度的评价(Chen等, 1996; Zhang等, 2005). 而在实际地质条件下, 油气藏的次生改造作用(如运移、气洗和生物降解等过程)会造成易挥发组分的损失, 从而影响金刚烷指标的变化.

如图6所示, 原始油样裂解过程中, 二甲基单金刚烷指数-1(DMAI-1)、乙基单金刚烷指数(EAI)、三甲基单金刚烷指数-1(TMAI-1)、二甲基双金刚烷指数-1(DMDI-1)分别在Easy $R_o$ 范围为2.0%~3.0%, 1.5%~2.5%, 2.0%~3.0%, 2.5%~3.0%内与成熟度表现出良好的线性关系. 而其余参数, 如甲基单金刚烷指数(MAI)、甲基双金刚烷指数(MDI)、三甲基单金刚烷指数-2(TMAI-2)、二甲基双金刚烷指数-2(DMDI-2), 在原始油样裂解过程中呈现出非单调变化的趋势, 与挥发油样裂解过程中这些参数的变化情况类似(Fang等, 2012).

对单金刚烷参数DMAI-1, EAI, TMAI-1和TMAI-2而言, 在Easy $R_o$ <1.0%的范围, 这些单金刚烷参数在原始油样裂解产物中的值总体上高于挥发油样(Fang等, 2012)中的值, 且保持在一个相对恒定的状态, 表明这个阶段产生的单金刚烷类化合物并不改变原油中初始的单金刚烷参数; 随后, 由于高温裂解金刚烷的生成, 这些参数都呈现逐渐增加的趋势, 与挥发油样(Fang等, 2012)中的演化趋势逐渐趋于一致, 只是原始油样中由于早期生成金刚烷类的影响, 造成它的变化缓慢并存在明显的滞后. 因此, 原始油样裂解过程中单金刚烷参数的适用范围要窄于挥发油样(Fang等, 2012)裂解过程中DMAI-1, EAI, TMAI-1分别为Easy $R_o$ 1.0%~3.0%, 1.0%~2.5%, 1.5%~3.5%的应用范围. 而对于双金刚烷成熟度参数DMDI-1和DMDI-2而言, 挥发作用基本未对它们造成显著的影响, 因此这些双金刚烷参数在原始油样裂解产物和挥发油样(Fang等, 2012)裂解产物中的值并无明显的差异, 显现非常相似的变化趋势.

在原始油样的成熟度双参数DMA/MD vs. TMAI-1图中, 当Easy $R_o$ <1.7%时, TMAI-1的值基本不变, 而DMA/MD的值在不断增加; 当Easy $R_o$ >1.7%时, TMAI-1的值逐渐增加, 而DMA/MD的值不断下降. 与挥发油样(Fang等, 2012)相比, 两者具有相同的演

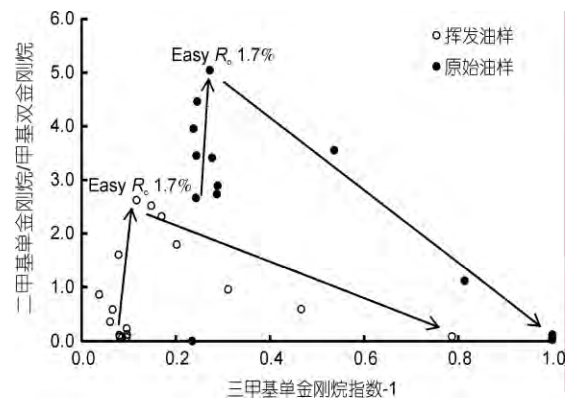


图7 原始油样和挥发油样(Fang等, 2012)裂解过程中产率比值(二甲基单金刚烷/甲基双金刚烷)和三甲基单金刚烷指数-1的变化情况

化特征, 说明挥发作用并未改变金刚烷成熟度双参数在原油中的演化规律, 只是挥发作用改变了油样的起始点在图中的位置, 使其向左下方发生了偏移(图7), 这也与挥发实验结果一致(Li等, 2014). 由此可见, 在实际地质条件下, 该双参数图的应用需要考虑油气藏次生改造作用的影响.

### 3 结论

本文通过对挥发前和挥发后原油样品进行的高温裂解模拟实验, 并对裂解产物中的金刚烷类化合物进行定量检测分析, 对比研究表明: (1) 原油中易挥发组分( $\leq nC_{12}$ )对原油裂解过程中金刚烷类化合物的形成具有明显的影响, 这个影响主要体现于单金刚烷类化合物; (2) 易挥发组分对原油中单金刚烷类化合物生成的贡献主要发生在Easy $R_o$ <1.0%的阶段, 这个阶段轻烃组分的贡献率(9.6%~38.3%)超过中-高碳数烃类组分(1.1%~3.2%); (3) 易挥发组分形成的单金刚烷类化合物对单金刚烷成熟度参数具有一定的影响, 主要是造成单金刚烷成熟度参数值变高, 且DMAI-1, EAI和TMAI-1的适用范围变窄, 但并不影响双金刚烷参数DMDI-1和双变量成熟度参数DMA/MD vs. TMAI-1的演化规律和适用范围.

致谢 感谢张文兵副研究员在GC-MS-MS分析中给予的帮助, 感谢张海祖博士提供塔里木盆地原油样品.



## 参考文献

---

- Chen J H, Fu J M, Sheng G Y, Liu D H, Zhang J J. 1996. Diamondoid hydrocarbon ratios: Novel maturity indices for highly mature crude oils. *Org Geochem*, 25: 179–190
- Dahl J E, Moldowan J M, Peters K E, Claypool G E, Rooney M A, Michael G E, Mello M R, Kohnen M L. 1999. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. *Nature*, 399: 54–57
- Dahl J E P, Moldowan J M, Wei Z B, Lipton P A, Denisevich P, Gat R, Liu S G, Schreiner P R, Carlson R M K. 2010. Synthesis of higher diamondoids and implications for their formation in petroleum. *Angew Chem-Int Edit*, 49: 9881–9885
- Fang C C, Xiong Y Q, Li Y, Chen Y, Liu J Z, Zhang H Z, Adedosu T A, Peng P A. 2013. The origin and evolution of adamantanes and diamantanes in petroleum. *Geochim Cosmochim Acta*, 120: 109–120
- Fang C C, Xiong Y Q, Liang Q Y, Li Y. 2012. Variation in abundance and distribution of diamondoids during oil cracking. *Org Geochem*, 47: 1–8
- Giruts M V, Gordadze G N. 2007. Generation of adamantanes and diamantanes by thermal cracking of polar components of crude oils of different genotypes. *Petrol Chem*, 47: 12–22
- Giruts M V, Rusinova G V, Gordadze G N. 2006. Generation of adamantanes and diamantanes by thermal cracking of high-molecular-mass saturated fractions of crude oils of different genotypes. *Petrol Chem*, 46: 225–236
- Grice K, Alexander R, Kagi R I. 2000. Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation in Australian crude oils. *Org Geochem*, 31: 67–73
- Li Y, Xiong Y Q, Chen Y, Tang Y J. 2014. The effect of evaporation on the concentration and distribution of diamondoids in oils. *Org Geochem*, 69: 88–97
- Liang Q Y, Xiong Y Q, Fang C C, Li Y. 2012. Quantitative analysis of diamondoids in crude oils using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. *Org Geochem*, 43: 83–91
- Qin X, Yue L, Wu J, Guo Y, Xu L, Fang W. 2014. Thermal stability and decomposition kinetics of 1,3-dimethyladamantane. *Energy Fuels*, 28: 6210–6220
- Schulz L K, Wilhelms A, Rein E, Steen A S. 2001. Application of diamondoids to distinguish source rock facies. *Org Geochem*, 32: 365–375
- Sweeney J J, Burnham A K. 1990. Evaluation of a simple-model of vitrinite reflectance based on chemical-kinetics. *AAPG Bull*, 74: 1559–1570
- Wei Z B, Moldowan J M, Jarvie D M, Hill R. 2006a. The fate of diamondoids in coals and sedimentary rocks. *Geology*, 34: 1013–1016
- Wei Z B, Moldowan J M, Paytan A. 2006b. Diamondoids and molecular biomarkers generated from modern sediments in the absence and presence of minerals during hydrous pyrolysis. *Org Geochem*, 37: 891–911
- Wei Z B, Moldowan J M, Zhang S C, Hill R, Jarvie D M, Wang H T, Song F Q, Fago F. 2007. Diamondoid hydrocarbons as a molecular proxy for thermal maturity and oil cracking: Geochemical models from hydrous pyrolysis. *Org Geochem*, 38: 227–249
- Xiong Y Q, Geng A S, Liu J Z. 2004. Kinetic-simulating experiment combined with GC-IRMS analysis: Application to identification and assessment of coal-derived methane from Zhongba Gas Field (Sichuan Basin, China). *Chem Geol*, 213: 325–338
- Zhang S C, Huang H P, Xiao Z Y, Liang D G. 2005. Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China. Part 2: Maturity assessment. *Org Geochem*, 36: 1215–1225