



塔里木盆地中深1C井原油高聚硫代金刚烷及金刚烷硫醇的检出及意义

马安来^{1,2*}, 金之钧¹, 朱翠山³, 顾忆¹

1. 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院, 北京 100083;

2. 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

3. 长江大学资源与环境学院, 武汉 434000

* E-mail: maal.syky@sinopec.com

收稿日期: 2017-12-25; 收修改稿日期: 2018-04-19; 接受日期: 2018-06-11; 网络版发表日期: 2018-08-23

国家自然科学基金项目(批准号: 41772153)、有机地球化学国家重点实验室开放基金课题(编号: SKLOG-201702)、国家科技重大专项项目(编号: 2017ZX05005-002)和中国石油化工股份有限公司科技部项目(编号: P16090、P17049-1)资助

摘要 中深1井、中深1C井为塔里木盆地寒武系盐下油气突破的钻井, 中下寒武统油气藏地球化学特征及次生蚀变作用存在差异. 对中深1C井下寒武统肖尔布拉克组原油进行浓缩, 浓缩原油的含硫非烃组分中检测到高聚硫代金刚烷和金刚烷硫醇系列, 包括硫代四金刚烷、四金刚烷硫醇、硫代五金刚烷、五金刚烷硫醇, 浓缩原油的饱和烃组分中检测到高聚金刚烷系列, 包括四金刚烷、五金刚烷、六金刚烷、环六金刚烷. 分析了上述化合物质谱, 并与国外文献比对, 确定了上述化合物的存在. 高聚硫代金刚烷可能是在TSR作用下高聚金刚烷受到硫自由基攻击, 发生开笼作用, 先形成似高聚金刚烷硫醇, 然后进一步环化形成高聚硫代金刚烷. 使用D₁₆-单金刚烷作为定量内标, 中深1C井下寒武统原油低聚金刚烷和低聚硫代金刚烷含量分别为83874和8578 μg/g, 远高于中深1井中寒武统原油及相关奥陶系原油中的低聚金刚烷和低聚硫代金刚烷含量. 高含量的低聚金刚烷、高含量的低聚硫代金刚烷及高聚硫代金刚烷和高聚金刚烷硫醇系列的检出进一步证实中深1C井原油为强烈TSR作用的残余油.

关键词 塔里木盆地, 寒武系, 中深1C井, 高聚硫代金刚烷, 高聚金刚烷硫醇, 高聚金刚烷, 硫酸盐热化学还原反应

1 引言

金刚烷化合物为分子式为C_{4n+6}H_{4n+12}的笼形烃类, 其基本重复单元是一个含有10个碳的单金刚烷, 这些基本重复单元很大程度上叠置在金刚石的晶格中, 形成空间互锁的结构(Wingert, 1992; Dahl等, 2003a; Ali Massort等, 2012; 马安来, 2016). 低聚金刚烷是指分子

结构中单金刚烷重复单元小于等于3的金刚烷, 包括单金刚烷、双金刚烷和三金刚烷, 高聚金刚烷是指分子结构中单金刚烷重复单元大于3的金刚烷分子, 包括四金刚烷、五金刚烷、六金刚烷等. 规则迫位缩合的高聚金刚烷同分异构体遵循C_{4n+6}H_{4n+12}的分子式, 不规则迫位缩合和渺位缩合的高聚金刚烷同分异构体分子式不同于规则迫位缩合同分异构体的分子式(Lin和

中文引用格式: 马安来, 金之钧, 朱翠山, 顾忆. 2018. 塔里木盆地中深1C井原油高聚硫代金刚烷及金刚烷硫醇的检出及意义. 中国科学: 地球科学, 48: 1312-1323, doi: [10.1360/N072017-00444](https://doi.org/10.1360/N072017-00444)

英文引用格式: Ma A L, Jin Z J, Zhu C S, Gu Y. 2018. Detection and significance of higher thiamdiamondoids and diamondoidthiols in oil from the Zhongshen 1C well of the Tarim Basin, NW China. Science China Earth Sciences, 61: 1440-1450, <https://doi.org/10.1007/s11430-017-9244-7>

Wilk, 1999; Dahl等, 2003a, 2003b; Ali Massort等, 2012). 由于金刚烷独特的分子结构, 性质稳定, 广泛用于成熟度(Chen等, 1996; Wei等, 2006a, 2006b; Sassen和Post, 2008)、生物降解(Grice等, 2000; Wei等, 2006b, 2007a)、原油裂解(Dahl等, 1999)、TSR评价中(王广利等, 2013; Cai等, 2016a, 2016b). 硫代金刚烷为金刚烷笼形结构中一个或多个碳原子被硫原子所取代, 金刚烷硫醇为硫醇类化合物, 其金刚烷笼形结构中仲碳或季碳或侧链中键合了-SH官能团(Wei等, 2011). 自Hannin等(2002)提出2-硫代单金刚烷作为油气藏遭受TSR作用的分子标志物以来, 研究多侧重应用低聚硫代金刚烷含量及低聚硫代金刚烷单体化合物 $\delta^{34}\text{S}$ 判别油气藏遭受TSR的强度、划分原油类型(Wei等, 2007b, 2012; Gvirtzman等, 2015; Cai等, 2016a, 2016b; Zhu等, 2015a, 2016).

相对于低聚金刚烷和低聚硫代金刚烷, 高聚金刚烷、高聚硫代金刚烷、高聚金刚烷硫醇含量低, 需要富集原油样品才能满足检测下限要求(Lin和Wilk, 1995; Dahl等, 2003a, 2003b, 2010; Wei等, 2011), 目前从原油中分离的高聚金刚烷最高可至十一金刚烷(Dahl等, 2003b), 高聚金刚烷的含量和内组成可用作划分高-过成熟原油不同油簇的指标(Moldowan等, 2013, 2015; Dahl等, 2017). 而原油中已鉴定出的高聚硫代金刚烷及高聚金刚烷硫醇的最高笼数只达到六笼(Wei等, 2011), 高聚硫代金刚烷和高聚金刚烷硫醇可以作为TSR作用的分子标志物并可用来预测酸性气体的产能(Wei等, 2011). 在强烈TSR蚀变的原油中, 还可检测到烷基多硫代金刚烷(Wei等, 2011; Cai等, 2016a).

中深1井、中深1C井为塔里木盆地寒武系盐下油气突破井, 对中深1井、中深1C井寒武系原油和天然气的地球化学特征, 前人进行了大量的研究(王招明等, 2014; Li等, 2015; Zhang等, 2015a, 2015b; Zhu等, 2015a, 2015b, 2016; 宋到福等, 2016; 王道伟等, 2016; Cai等, 2016a, 2016b; 张纪智等, 2017). 中寒武统、下寒武统油气藏在油气藏性质、地球化学特征上的差异, 部分研究者认为中寒武统、下寒武统油气藏分别来自中上奥陶统烃源岩和寒武系烃源岩(Li等, 2015; 宋到福等, 2016; 王道伟等, 2016); 另一部分研究者认为中寒武及下寒武统油气藏均来自寒武系烃源岩(王招明等, 2014; Cai等, 2015, 2016a, 2016b; 张纪智等, 2017), 两套油气藏在地球化学特征的差异则归因于下

寒武统肖尔布拉克组油气藏经历了硫酸盐热化学还原作用(TSR)(Cai等, 2016a, 2016b)及中、下寒武统油气藏差异聚集的结果(张纪智等, 2017). 文献使用含硫化合物如苯并噻吩、二苯并噻吩、硫代单金刚烷和硫代双金刚烷单体硫同位素证实了中深1C井原油遭受了TSR作用(Zhang等, 2015a; Li等, 2015; Cai等, 2016b), 然而对于中深1C井肖尔布拉克组原油遭受TSR作用强度的认识存在差异. Li等(2015)、Cai等(2016b)、Zhu等(2016)认为中深1C井肖尔布拉克组原油经历了强烈的TSR作用, Zhu等(2015b)认为中深1C井液态烃经历了TSR作用, 而天然气未受到TSR作用, Zhang等(2015b)提出中深1C井可视为TSR蚀变作用的典型原油, 但文中未强调TSR的强度.

本文对中深1C井下寒武统肖尔布拉克组原油经挥发浓缩富集重质烃类, 在浓缩原油饱和烃组分鉴定出高聚金刚烷, 首次鉴定出环六金刚烷; 在浓缩原油含硫非烃中首次鉴定高聚硫代金刚烷和金刚烷硫醇系列, 定量分析了中深1C井、中深1井寒武系原油及相关奥陶系原油中低聚硫代金刚烷、低聚金刚烷含量, 旨在分析讨论高聚硫代金刚烷及高聚金刚烷硫醇地质意义及在油气藏蚀变中的应用, 进一步证实了中深1C井原油为强烈TSR作用的残余油.

2 样品与实验

2.1 样品

样品采自中深1C井下寒武统肖尔布拉克组原油, 样品埋深6861~6944m, 储层温度为165℃, 储层压力为74~75MPa(王招明等, 2014; 宋到福等, 2016). 为了对比TSR作用对高聚硫代金刚烷及高聚金刚烷硫醇的影响, 采集了中深1井中寒武统阿瓦塔格组原油及相关奥陶系原油包括塔中83井、罗斯2井及顺北原油. 由于原油中高聚硫代金刚烷及金刚烷硫醇含量较低, 为了获取高信噪比的质谱图, 称取1.0g中深1C井下寒武统原油, 在50℃的加热台上, 在 N_2 的保护下浓缩原油样品至300mg, 用于柱色层分离饱和烃、芳烃和含硫非烃组分.

2.2 实验方法

原油样品及浓缩后的原油样品通过传统的柱色层方法获取饱和烃、芳烃组分, 分离后的饱和烃加入

C₂₄D₅₀、5 α -雄甾烷、D₁₆-单金刚烷用于正构烷烃、生物标志物和金刚烷的定量内标, 分离后的芳烃加入D₁₀-蒎用于定量内标. 对原油和浓缩后的原油使用银盐离子柱层法分离含硫非烃(Wei等, 2007b; 姜乃煌等, 2007), 用正己烷、二氯甲烷、丙酮洗脱分离柱, 获得饱和烃、芳烃和含硫非烃(OSC). 分离后的有机硫化物(OSC)加入适量D₁₆-单金刚烷, 用于硫代金刚烷定量内标, 使用N₂缓吹将OSC组分浓缩至0.5mL, 用于色谱分析.

饱和烃和硫代金刚烷色谱分析是在HP-Agilent 6890/5973 GC-MS仪器上完成的, 样品进行多离子和全扫描分析, 在全扫描分析中, 扫描时间设置为1s, 扫描质量范围50~500amu. 色谱柱为HP-5MS石英弹性色谱柱 (30m×0.25mm×0.25 μ m). 饱和烃色谱升温程序: 50℃保持1min, 以20℃/min升温至100℃, 然后以3℃/min升温至315℃, 恒温16.83min. 硫代金刚烷色谱升温程序: 50℃保持1min, 以3℃/min升温至310℃, 恒温14.33min. 传输线温度250℃, 离子源温度为200℃. EI轰击模式, 电压70eV, 样品在320℃恒温下以不分流模式分析, 载气为氦气, 流速1.0mL/min.

3 结果

3.1 中深1C井原油含硫非烃总离子流图

图1显示了中深1C井寒武系肖尔布拉克组凝析油(图1a)及浓缩后原油(图1b)含硫非烃总离子流图(TIC). 从中深1C井寒武系凝析油含硫非烃总离子流图中可以看出含硫非烃以低聚硫代金刚烷及金刚烷硫醇为主(硫代单金刚烷及单金刚烷硫醇、硫代双金刚烷及双金刚烷硫醇、硫代三金刚烷及三金刚烷硫醇). 硫代四金刚烷及四金刚烷硫醇含量很低, 笼数大于5的硫代金刚烷无法检测. 浓缩后的原油非烃总离子流图中, 可以检测出笼数大于5的硫代金刚烷和金刚烷硫醇.

3.2 硫代四金刚烷和四金刚烷硫醇系列

硫代四金刚烷和四金刚烷硫醇(附录1)(网络版附录1, <http://earthcn.scichina.com>)的分子式为C_{21+n}H_{26+2n}S (n \geq 0). 与低聚硫代金刚烷和金刚烷硫醇相同, 硫代四金刚烷和四金刚烷硫醇具有较强的分子离子峰[M⁺]=310+14n(Wei等, 2011). m/z 310、324、338质量色谱图展示了浓缩后的中深1C井原油含硫非烃中硫代四

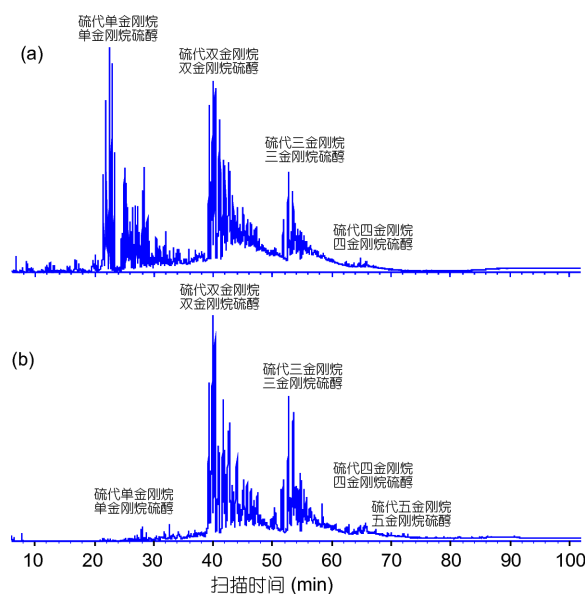


图1 中深1C井凝析油(a)及浓缩后凝析油(b)含硫非烃总离子流(TIC)图

金刚烷和四金刚烷硫醇系列的分布(图2).

3.2.1 硫代四金刚烷系列

m/z 310质量色谱图中峰a~c为无烷基取代的硫代四金刚烷(图2a), 对于无烷基取代的硫代四金刚烷来说, 由于类似于四金刚烷的结构, 因而无烷基取代的硫代四金刚烷在质谱特征上通常表现为缺少碎片离

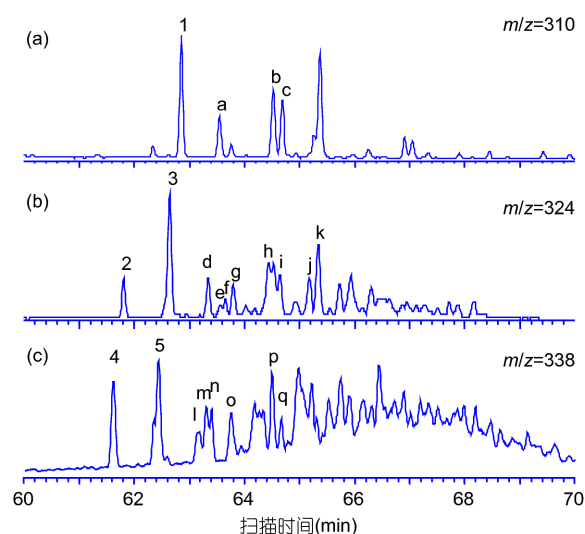


图2 硫代四金刚烷和“假”四金刚烷硫醇(a)、C₁取代硫代四金刚烷和四金刚烷硫醇(b)、C₂取代硫代四金刚烷和C₁取代四金刚烷硫醇(c)质量色谱图

子, 分子离子 $[M]^+$ 即为基峰. 图3a显示了峰c的质谱图, 在质谱图中峰c具有较少的碎片离子, 基峰为310, 含有134、277碎片离子, m/z 277离子为 $[M-SH]$ 特征离子, 同时含有较低丰度的 m/z 324碎片离子, 该碎片离子为 C_1 烷基取代硫代四金刚烷的分子离子, 因而峰c可能是硫代四金刚烷与 C_1 烷基取代的硫代四金刚烷共溢出. Wei等(2011)指出硫代四金刚烷(峰c)可能与 C_1 取代和 C_2 取代的硫代四金刚烷共溢出, 在其质谱图中虽然以 m/z 310为基峰, 但是含有 m/z 324、338的碎片离子, m/z 324、338分别代表了 C_1 取代的硫代四金刚烷和 C_2 取代硫代四金刚烷的碎片离子. 造成这种差异可能与色谱分析中色谱柱条件及升温速率有关.

根据质谱特征, 中深1C凝析油中存在 C_1 取代和 C_2 取代的硫代四金刚烷. m/z 324质量色谱图中峰d~峰k的化合物代表了 C_1 取代的硫代四金刚烷; m/z 338质量色谱图中峰l~q为二甲基硫代四金刚烷. 以峰i化合物

为例, 在质谱图中 m/z 324为基峰(图3b), m/z 310、291强度较高, 同时含有较弱的 m/z 338碎片离子, m/z 324为 C_1 取代硫代四金刚烷的分子离子, m/z 310代表了硫代四金刚烷的分子离子, m/z 338碎片离子代表了 C_2 取代硫代四金刚烷的分子离子, 因而图3b代表了 C_1 取代硫代四金刚烷、硫代四金刚烷和 C_2 取代硫代四金刚烷的共溢峰的质谱图. 此外峰i质谱图中 m/z 277、291碎片离子较强, 分别代表了 $[310-SH]$ 与 $[324-SH]$ 特征离子, 这与Wei等(2011)提出峰i为 C_1 取代硫代四金刚烷与硫代四金刚烷共溢出略有差异.

3.2.2 “假”四金刚烷硫醇和四金刚烷硫醇系列

依据Wei等(2011), 在中深1C井凝析油含有“假”四金刚烷硫醇(附录1)(图2a峰1)和四金刚烷硫醇系列(附录1, 图2b峰2、3)和甲基四金刚烷硫醇系列(图2c峰4、5).

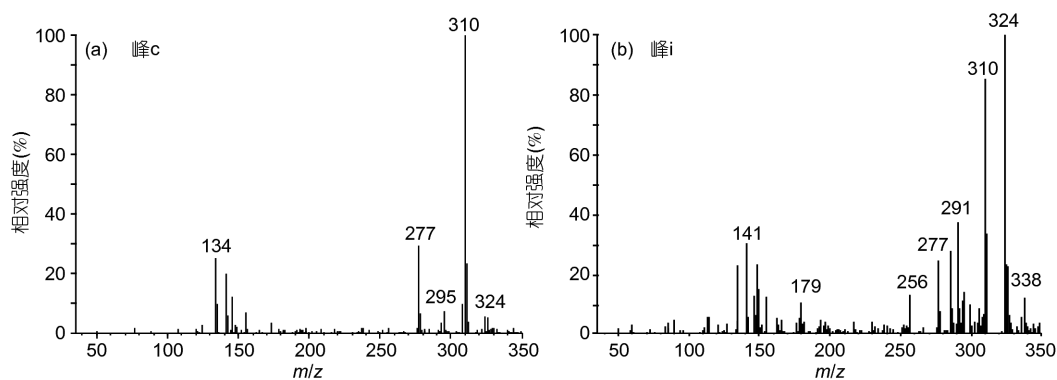


图3 硫代四金刚烷系列质谱图

(a) 硫代四金刚烷(峰c)与 C_1 取代硫代四金刚烷(峰i)共溢出的质谱图; (b) C_1 取代硫代四金刚烷(峰i)、硫代四金刚烷(峰c)与 C_2 取代硫代四金刚烷(峰q)共溢出的质谱图

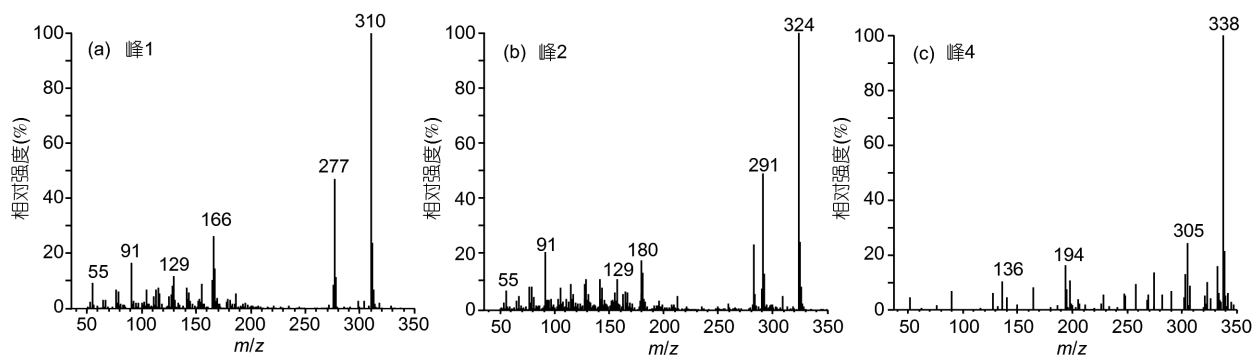


图4 “假”四金刚烷硫醇(a)、四金刚烷硫醇(b)和甲基四金刚烷硫醇(c)质谱图

由于四金刚烷硫醇的分子量为324, m/z 310质量色谱图中峰1化合物并非四金刚烷硫醇, 而是结构类似于四金刚烷硫醇的“假”四金刚烷硫醇化合物(Wei等, 2011). “假”四金刚烷硫醇、四金刚烷硫醇和甲基四金刚烷硫醇含有[M-SH]特征离子, 分别为 m/z 277、291、305. 此外, “假”四金刚烷硫醇、四金刚烷硫醇和甲基四金刚烷硫醇含有[M-C₈H₁₆S]中性碎片离子, 分别为 m/z 166、180、194(图4). “假”四金刚烷硫醇和四金刚烷硫醇系列质量色谱图与Wei等(2011)发表的结果基本一致.

3.3 硫代五金刚烷和五金刚烷硫醇系列

硫代五金刚烷和五金刚烷硫醇(附录1)分子式为C_{25+n}H_{30+2n}S($n \geq 0$), 分子离子[M⁺]=362+14n. m/z 362、376、390质量色谱图显示了浓缩后的中深1C井原油含硫非烃中硫代五金刚烷和五金刚烷硫醇的分布(图5).

3.3.1 硫代五金刚烷系列

m/z 362质量色谱图显示了4个可能的硫代五金刚烷(图5a中峰A~峰D), m/z 376质量色谱图显示了5个可能的甲基硫代五金刚烷(图5b中峰E~峰I), 由于二甲基硫代金刚烷含量低, 在 m/z 390质量色谱图中未有明显响应. 图6显示了硫代五金刚烷其中一个异构体的质谱图, 与硫代四金刚烷相似, 硫代五金刚烷也以分子离子为基峰, 同时含有[M-SH]碎片离子 m/z 329, 其他的碎片离子如 m/z 77、105、149、190, 这些离子的具体来源有待进一步研究, Wei等(2011)认为在硫代五金刚烷的其他碎片离子包括 m/z 71、85、113、135、141、239、291等似金刚烷笼形结构的碎片离子. m/z 376质量色谱图中峰E~峰I可能为五个甲基硫代五金刚烷, 由于信噪比较低, 未能获得较好的质谱图.

3.3.2 “假”五金刚烷硫醇和五金刚烷硫醇系列

与“假”四金刚烷硫醇和四金刚烷硫醇分布相似, 中深1C井原油中含有“假”五金刚烷硫醇(附录1; 图5a, 6号峰)、2个五金刚烷硫醇异构体(附录1)(图5b, 7号峰和8号峰)、2个甲基取代五金刚烷硫醇异构体(图5c, 9号峰和10号峰).

由于五金刚烷硫醇的分子量是为376, 因而 m/z 362质量色谱图中的6号峰并非是五金刚烷硫醇, 而是

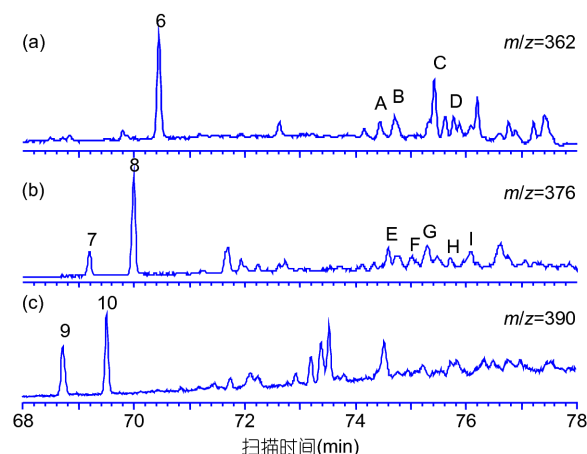


图5 硫代五金刚烷和“假”五金刚烷硫醇(a)、甲基硫代五金刚烷和五金刚烷硫醇(b)、甲基五金刚烷硫醇(c)质量色谱图

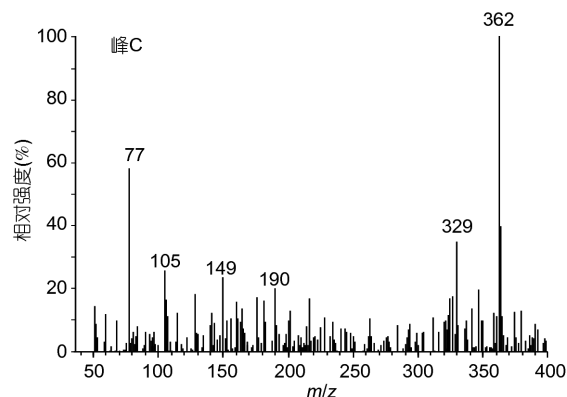


图6 硫代五金刚烷(峰C)质谱图

“假”五金刚烷硫醇(Wei等, 2011). 在质谱图中 m/z 362为基峰(图7), 但 m/z 329碎片离子强度明显高于硫代五金刚烷的 m/z 329碎片离子强度. 其他的碎片离子包括 m/z 149、167和181. 根据保留时间比对文献(Wei等, 2011), 7号和8号峰可能为五金刚烷硫醇, 9号和10号峰可能为甲基五金刚烷硫醇. 由于8号峰中以 m/z 57为基峰, 虽然含有较强的 m/z 376、 m/z 343离子, 笔者推测8号峰可能与其他化合物共溢出.

3.4 四金刚烷系列

中深1C井原油饱和烃中可检测出四金刚烷化合物系列, 为了获取清晰的四金刚烷质谱图, 对中深1C井浓缩原油进行了饱和烃色质分析. m/z 292质量色谱图显示了中深1C井浓缩原油的3个可能的四金刚烷异

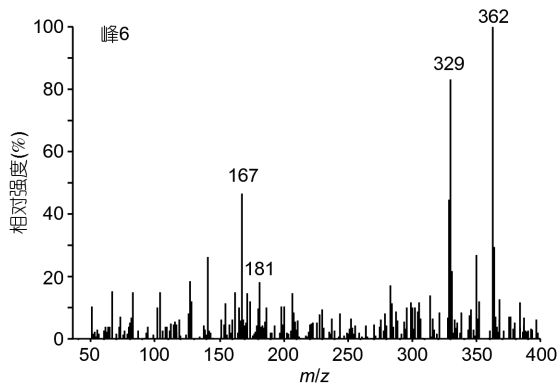


图7 “假”五金刚烷硫醇质谱图

构体(峰C、D、H)及甲基四金刚烷分布(图8峰B). 图9显示了图8中B、C、D峰的质谱图, B、C、D峰的质谱特征与Lin和Wilk(1995)吻合度高. 无烷基取代的四金刚烷由于分子结构稳定性高, 质谱特征以分子离子 $[M^+]=292$ 为基峰作为特征(图9b峰C). 甲基四金刚烷的基峰为291, 分子离子为306, 基峰 m/z 291是在电子轰击下, 甲基四金刚烷分子离子 $[M^+]=306$ 丢失一个甲基形成的(图9a峰B). 图9c中D号峰代表为四金刚烷、 C_1 烷基取代四金刚烷、 C_2 烷基取代四金刚烷的共溢出峰的质谱图, 质谱图除了以 m/z 292作为基峰外, 含有 m/z 306、320碎片离子, 分别代表 C_1 取代和 C_2 取代四金刚烷的分子离子.

3.5 五金刚烷系列

中深1C井原油饱和烃组分中可检测出五金刚烷化合物系列, 离子信号只在2000左右, 无法获得满意的质谱图. m/z 344质量色谱图显示了浓缩后的中深1C井

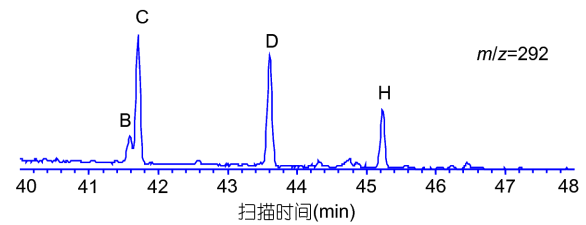


图8 四金刚烷质量色谱图

原油饱和烃中可能为五金刚烷的4个异构体(峰M~峰P)及甲基五金刚烷(峰L)的分布(图10). 图11a显示了五金刚烷(峰号N)的质谱图, 五金刚烷质谱以分子离子 m/z 344为基峰, 其他的碎片离子较少(图11a), 与Lin和Wilk(1995)结果吻合度高; 甲基五金刚烷质谱图中以 m/z 343为基峰, 分子离子 $[M^+]=358$ 强度在40%左右(图11b), 基峰 m/z 343是由于甲基五金刚烷分子离子易于丢失甲基造成的.

3.6 六金刚烷及环六金刚烷系列

六金刚烷系列及环六金刚烷(附录1)仅在中深1C井浓缩原油的饱和烃检出. m/z 396质量色谱图显示了浓缩后原油饱和烃中六金刚烷的分布(图12a). 由于六金刚烷含量较低, 信噪比低, 未能获取清晰的质谱图. 六金刚烷的辨识是通过文献的保留时间和保留位置确定的(Lin和Wilk, 1995). 质谱图中七个阴影标识的峰可能为六金刚烷的7个不同的同分异构体. m/z 342质量色谱图显示了环六金刚烷的分布(图12b), 环六金刚烷以强的分子离子峰为特征, 具有双电荷分子离子 m/z 171, 其他的碎片离子很少(图13), 与Dahl等(2003b)结果一致.

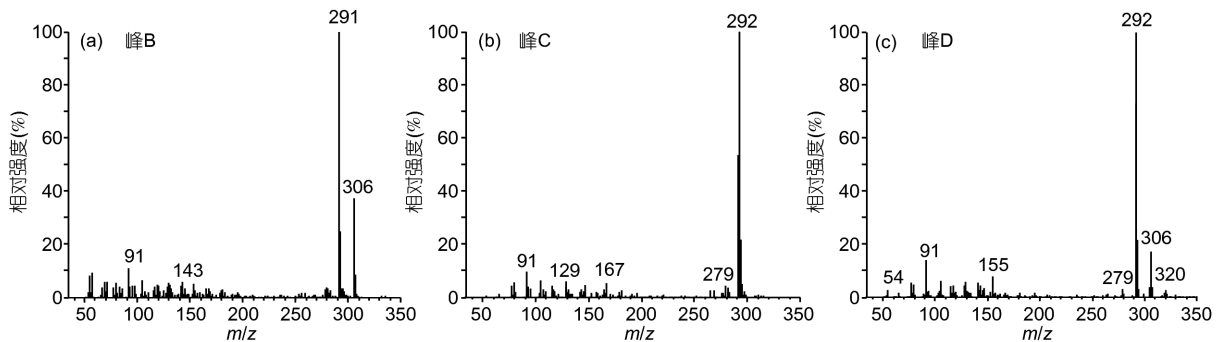


图9 甲基四金刚烷(峰B)、四金刚烷(峰C)、四金刚烷与甲基四金刚烷及二甲基四金刚烷(峰D)质谱图

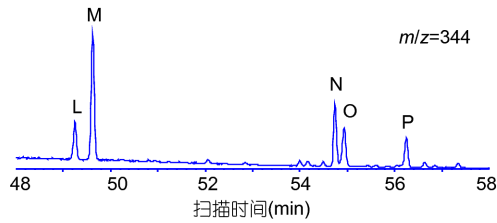


图 10 五金刚烷质量色谱图

4 讨论

4.1 高聚金刚烷的成因

目前除了确认活的生物体中不含有金刚烷化合物外, 有关低聚金刚烷化合物的确切成因并不清楚. 普遍认为是三环烃类在强Lewis酸的催化重排下形成的 (Petrov等, 1974), 在原油裂解过程和TSR过程中, 也可以形成低聚金刚烷 (Fang等, 2012, 2013; 王广利等, 2013; Cai等, 2016a).

高聚金刚烷在原油中含量很低, 若将三金刚烷含量作为1的话, 四金刚烷含量为三金刚烷含量的0.1~0.01, 五金刚烷含量为三金刚烷含量的0.01~0.001, 而环六金刚烷含量为三金刚烷含量的0.001~0.0001 (Moldowan等, 2013), 因而高聚金刚烷分析通常需要浓

缩原油样品或者特殊处理才能满足检测下限要求. 高聚金刚烷的内组成与烃源岩母质来源密切相关, 其含量及组成并可用作晚期生油及之后阶段油油对比的指标 (Moldowan等, 2013, 2015; Dahl等, 2017). 由于实验室条件下合成高聚金刚烷十分困难, 且产率较低, 低聚金刚烷可通过同系化反应合成聚合度高一级的金刚烷, 但目前实验室条件下合成聚合度最高的金刚烷是四金刚烷 (Burns等, 1978). 基于上述理念, Lin和Wilk (1995)提出石油中的高聚金刚烷是低聚金刚烷经同系化作用形成的. Dahl等(2010)使用三金刚烷在500℃, 加热4d后, 或在EasyR₀>3.7%之后, 合成了高聚金刚烷, 认为三金刚烷裂解的自由基反应可以形成高聚金刚烷. 对于环六金刚烷, 由于其单体碳同位素介于25~30%之间, 与原油碳同位素接近, 暗示了其有机成因 (Dahl等, 2003b).

未浓缩的塔里木盆地原油饱和烃中, 在色质全扫描中能检测到高聚金刚烷的原油仅有中深1C井、顺南1井(可检测到五金刚烷)和罗斯2井(可检测到四金刚烷)奥陶系原油. 能检测出高聚金刚烷的原油通常低聚金刚烷化合物含量很高, 如中深1C井原油中4-甲基+3-甲基双金刚烷含量在3624μg/g(表1), 顺南1井奥陶系原油中4-甲基+3-甲基双金刚烷含量为707μg/g(马安来

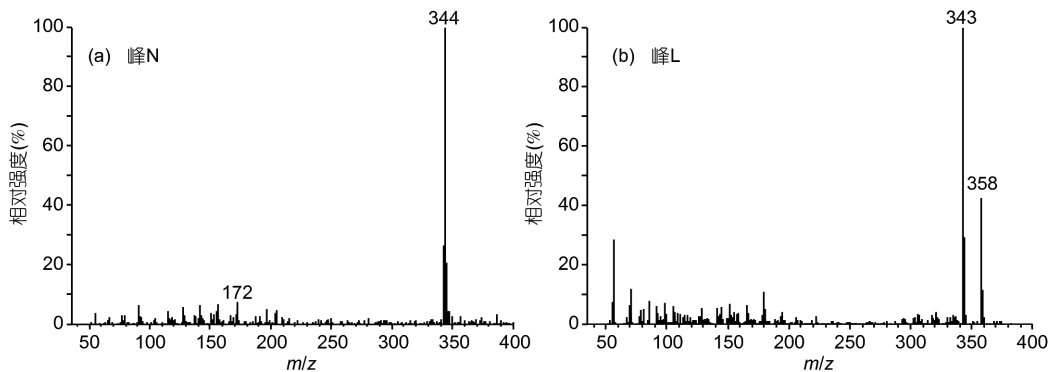


图 11 五金刚烷(a, 峰N)和甲基五金刚烷(b, 峰L)质谱图

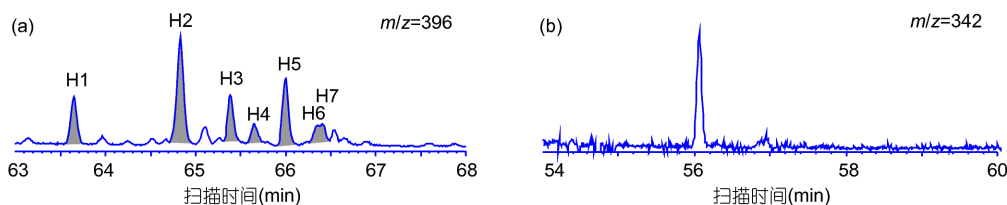


图 12 六金刚烷(a)和环六金刚烷(b)质量色谱图

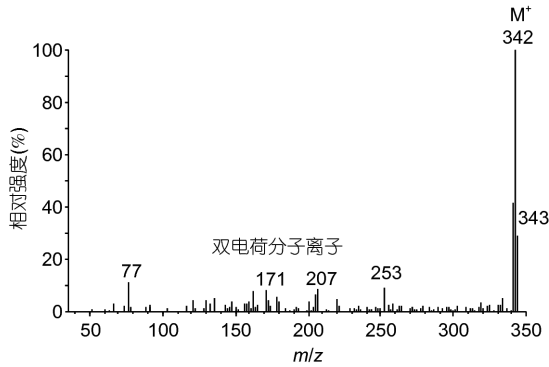


图 13 环六金刚烷化合物质谱图

等, 2018), 罗斯2井奥陶系原油中4-甲基+3-甲基双金刚烷含量为150 $\mu\text{g/g}$. 而中深1井中寒武统阿瓦塔格组原油4-甲基+3-甲基双金刚烷含量为25 $\mu\text{g/g}$, Cai等(2016b)认为遭受TSR作用的塔中83井奥陶系鹰山组原油, 本次分析其4-甲基+3-甲基双金刚烷含量为93 $\mu\text{g/g}$, 塔河油田奥陶系原油中4-甲基+3-甲基双金刚烷含量为4~73 $\mu\text{g/g}$ (马安来等, 2009, 2017), 这些原油中无一能检出四金刚烷. 再如Lin和Wilk(1995)首次发表检出高聚金刚烷的Mobile Bay原油, 气油比达到595238 m^3/m^3 , 表明该原油经历了较强的热裂解作用和(或)TSR作用. 根据目前塔里木盆地海相原油的甲基双金刚烷含量, 其4-甲基+3-甲基双金刚烷含量至少要在100 $\mu\text{g/g}$ 左右, 原油才有可能经历了较为明显的TSR作用.

中深1C井原油中高聚金刚烷可能是原油在TSR过程作用中形成的, 从中深1、中深1C井中寒武统、下寒武统原油的甲基双金刚烷含量来看, 中深1C井原油的4-甲基+3-甲基双金刚烷含量约为中深1井原油的

145倍, 中深1、中深1C井原油在埋藏深度的差异在435~447m, 若按地温梯度2.2 $^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ 计算, 两者之间地温的差异在10 $^{\circ}\text{C}$ 以下. Zhang等(2015b)认为中深1井阿瓦塔格组温度为155 $^{\circ}\text{C}$, 中深1C肖尔布拉克组油藏的温度仅在163 $^{\circ}\text{C}$, 两口钻井之间8 $^{\circ}\text{C}$ 的温度差异不支持两者之间甲基金刚烷含量的巨大差异. 从目前中深1、中深1C井寒武系温度折算的Easy R_o , 也不支持正构烷烃自由基反应形成高聚金刚烷, 因而中深1C井原油高聚金刚烷可能是TSR作用下形成的, 进一步支持Cai等(2016a)高聚金刚烷为TSR作用的产物. 此外, 在饱和烃全扫描分析能检测出四金刚烷的顺南1井、罗斯2井原油均经历了不同程度的TSR作用(马安来等, 2018; 朱心健等, 2017), 表明TSR过程中确实生成了高聚金刚烷. 因而在使用高聚金刚烷含量及内组成划分不同油簇时需要考虑TSR作用对其含量及内组成的影响.

4.2 高聚硫代金刚烷及金刚烷硫醇的成因

虽然三环硫化物在强酸的催化重排下可以形成硫代单金刚烷, 烃源岩在热演化过程中也可形成痕量的硫代单金刚烷, 然而显著含量的硫代单金刚烷是在原油遭受硫酸盐热化学还原作用(TSR)下形成的(Hanin等, 2002; Wei等, 2007b; Cai等, 2016a, 2016b).

对单金刚烷和烷基单金刚烷模型化合物TSR模拟实验表明在TSR过程中可以形成单金刚烷硫醇, 因而元素硫和多硫化物可以直接攻击单金刚烷的季碳位置形成1-单金刚烷硫醇, 或者攻击单金刚烷仲碳位置形成2-单金刚烷硫醇(Wei等, 2007b). 与单金刚烷硫醇形成机理类似, 高聚金刚烷硫醇可以直接来源于高聚金

表 1 中深1C、中深1井及有关奥陶系原油中金刚烷化合物及C₂₉甾烷含量

井号	井深(m)	层位	含量($\mu\text{g/g}$)				
			金刚烷	单金刚烷	双金刚烷	4-甲基+3-甲基双金刚烷 (未校正)/校正	C ₂₉ aaa 20R ^{a)}
中深1C	6861~6944	ϵ_{1x}	83874.20	57585.83	26288.37	8008.31/3623.67	-
中深1	6426~6497	ϵ_{2a}	2180.27	2004.16	176.11	54.61/24.71	5.26
塔中83	5666.10~5686.00	O_{1-2y}	6759.10	6080.49	678.60	206.56/93.46	-
罗斯2	5741~5830	O_{1p}	10818.17	9650.79	1167.39	331.32/149.92	-
顺南1	6528.24~6690.00	$O_{2yj}+O_{1-2y}$	37845.60	32759.77	5338.32	1562.10/706.83	12.86
顺北1-2	7469.00~7569.47	O_{2yj}	1077.89	981.73	96.17	28.49/12.89	8.91

a) - 表示未检出

刚烷与还原硫化物的反应(Wei等, 2011), 图14a展示了四金刚烷形成四金刚烷硫醇的机理. 由于硫元素不能直接进入单金刚烷笼形结构中置换碳原子, 在TSR过程中单金刚烷笼形结构在硫自由基的攻击下, 笼形结构中C-C键发生断裂, 笼形结构的断裂涉及了笼形结构中仲碳位置的两个C-C键的断裂, 随后在仲碳位置添加-SH官能团, 形成开笼的似单金刚烷硫醇, 似单金刚烷硫醇可与还原硫化物反应, 接着进行环化形成硫代单金刚烷(Wei等, 2007b). 与硫代单金刚烷形成相似, 图14b展示了四金刚烷形成硫代四金刚烷过程.

具有高聚硫代金刚烷和高聚金刚烷硫醇的原油通常含有较高含量的低聚硫代金刚烷和金刚烷化合物, 如Wei等(2011)检测出高聚硫代金刚烷的Mobile Bay地区的Bon Secour Bay 63-1、78-1油田原油, 原油低聚硫代金刚烷含量在222~300 $\mu\text{g/g}$, 4-甲基+3-甲基双金刚烷含量为8301~8668 $\mu\text{g/g}$, 中深1C井原油低聚硫代金

刚烷化合物含量为8578 $\mu\text{g/g}$ (表2), 顺南1井奥陶系原油仅能检测到硫代四金刚烷和四金刚烷硫醇, 低聚硫代金刚烷含量为80 $\mu\text{g/g}$ (马安来等, 2018). 虽然罗斯2井原油具有较高的低聚硫代金刚烷含量, 但是在低聚硫代金刚烷中以硫代单金刚烷为主, 占低聚硫代金刚烷组成的66%, 而硫代三金刚烷含量仅占组成的3%, 该原油未检测出高聚硫代金刚烷. 同为寒武系的中深1井阿瓦塔格组原油低聚硫代金刚烷含量为7 $\mu\text{g/g}$, 该原油也未能检测到高聚硫代金刚烷. 中深1C原油低聚硫代金刚烷含量远远大于Cai等(2016a)提出TSR反应的阈值为28 $\mu\text{g/g}$, 表明中深1C井原油遭受了强烈的TSR作用, 也从侧面支持高聚硫代金刚烷、高聚金刚烷硫醇的TSR成因. 从遭受明显TSR作用的顺南1、罗斯2、中深1C井原油中低聚硫代金刚烷含量来看, 遭受明显TSR作用的原油低聚硫代金刚烷含量应在80 $\mu\text{g/g}$ 左右. 以后随着测试样品的积累, 该界限值会有

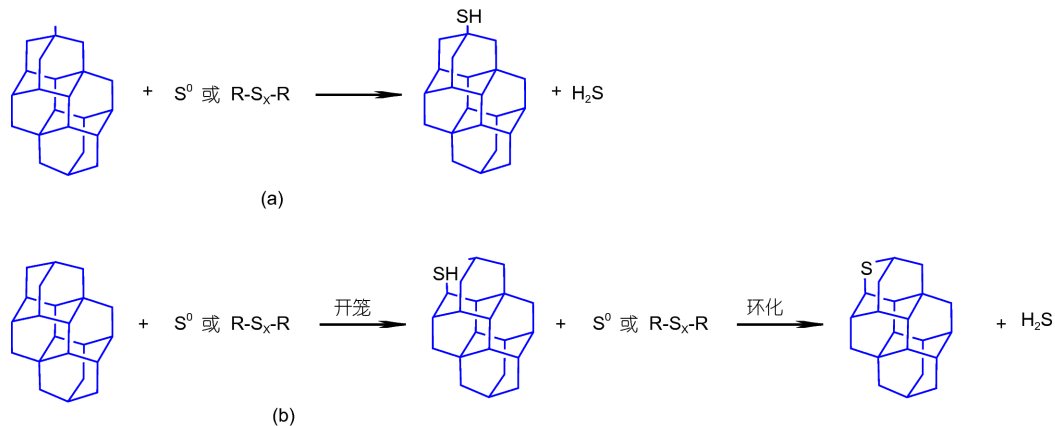


图14 高聚硫代金刚烷及高聚金刚烷硫醇的形成机理, 以四金刚烷硫醇和硫代四金刚烷为例
(a) 四金刚烷硫醇形成机理; (b) 硫代四金刚烷形成机理

表2 中深1C、中深1井寒武系原油及有关奥陶系原油低聚硫代金刚烷含量

井号	井深(m)	层位	含量 ($\mu\text{g/g}$)				
			低聚硫代金刚烷	低挥发硫代金刚烷 ^{a)}	硫代单金刚烷	硫代双金刚烷	硫代三金刚烷
中深1C	6861~6944	E_{1x}	8578.02	6750.71	3980.22	3770.93	826.88
中深1	6426~6497	E_{2a}	7.36	5.11	6.32	0.79	0.26
塔中83	5666.10~5686.00	O_{1-2y}	36.04	21.97	29.83	4.84	1.37
罗斯2	5741~5830	O_{1p}	192.01	127.29	159.62	26.45	5.93
顺南1	6528.24~6690.00	$O_{2j}+O_{1-2y}$	79.88	73.95	21.27	31.49	27.12
顺北1-2	7469.00~7569.47	O_{2j}	5.84	4.27	4.39	0.89	0.56

a) 低挥发硫代金刚烷: 即不含 C_0-C_2 硫代单金刚烷化合物, 因 C_0-C_2 硫代单金刚烷挥发性较强, 在样品处理过程中, 容易挥发损失

所变化. 本研究中高聚金刚烷可以检测达六金刚烷, 而高聚硫代金刚烷和金刚烷硫醇只可以检测到硫代五金刚烷和五金刚烷硫醇, 也从侧面说明高聚金刚烷可能是高聚硫代金刚烷和高聚金刚烷硫醇的母体(Wei等, 2011).

4.3 中深1C井原油高聚硫代金刚烷检出的意义

中深1C井寒武系原油全油 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素为33‰, 天然气 H_2S 的 $\delta^{34}\text{S}$ 为33.5‰, 与寒武系石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 分布范围为32~37‰接近(Cai等, 2016b; Zhu等, 2016); 原油二苯并噻吩系列 $\delta^{34}\text{S}$ 分布范围为34.4~38.5‰, 平均值在36.2‰(Cai等, 2016b)或者37‰(Li等, 2015), 原油硫代单金刚烷和硫代双金刚烷 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素分布范围为39.4~41.4‰, 平均值为39.7‰(Cai等, 2016b), 全油、单体硫化物、天然气 H_2S 的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素均为海相油气藏最重的, 一致表明中深1C井原油遭受了强烈的TSR作用(Cai等, 2016b); 而Zhang等(2015b)认为中深1C井原油的TSR并非最严重的原油, 埋深大于7000m的地层可能发生更为强烈的TSR作用, H_2S 和二苯并噻吩均可从深部地层中运移上来. Zhu等(2015b)认为中深1C井原油为TSR蚀变的残余油, 但天然气主要为干酪根裂解气, 含有一部分原油二次裂解气的贡献, 天然气中可变的 H_2S 含量源于深部地层的TSR原位蚀变的初始阶段并向上运移形成的.

在中深1C井原油中不仅检测到高聚金刚烷系列, 同时还可检测到高聚硫代金刚烷和高聚金刚烷硫醇系列, 由于高聚硫代金刚烷、高聚金刚烷硫醇系列含量的形成与富集需要TSR达到较高程度才能进行, 因此中深1C井原油高聚硫代金刚烷和高聚金刚烷硫醇的检出, 为中深1C井寒武系原油为严重TSR作用残余油提供了有利证据. 严重TSR作用是导致中深1、中深1C井原油地球化学特征明显差异的重要原因.

5 结论

(1) 中深1C井下寒武统肖尔布拉克组原油含硫非烃中可以检测到高聚硫代金刚烷和高聚金刚烷硫醇系列, 包括硫代四金刚烷、四金刚烷硫醇、硫代五金刚烷、五金刚烷硫醇系列, 高聚硫代金刚烷与金刚烷硫醇系列为塔里木盆地原油首次报道.

(2) 中深1C井下寒武统肖尔布拉克组原油饱和烃

中可以检测到四金刚烷、五金刚烷、六金刚烷、环六金刚烷系列, 环六金刚烷为塔里木盆地原油首次报道.

(3) 中深1C井下寒武统肖尔布拉克组原油高聚硫代金刚烷、高聚金刚烷硫醇、高聚金刚烷系列的检出进一步支持中深1C井原油为TSR强烈蚀变的残余原油. 高聚硫代金刚烷和高聚金刚烷硫醇可作为强烈TSR作用的分子标志物. 严重TSR作用是造成中深1、中深1C井原油地球化学特征差异的重要因素.

(4) 塔里木盆地地温梯度相对较低, 在埋深近8000m的奥陶系储层中, 地层温度仍然低于160℃, 原油热裂解作用较低, 目前已发现的油气藏遭受TSR作用强度相对较低. 因此在顺北、热瓦普地区奥陶系深部油气藏以挥发性油气藏和轻质油藏为主. 随着勘探向寒武系的进军, 需要密切关注TSR作用对油气藏的次生改造作用.

致谢 评审专家富有建设性的修改意见对本文的完善和提升具有重要作用, 对此深表感谢.

参考文献

- 马安来, 金之钧, 朱翠山, 彭守涛, 张卫彪. 2009. 塔河油田原油中金
刚烷化合物绝对定量分析. 石油学报, 30: 214–218
- 马安来. 2016. 金刚烷类化合物在有机地球化学中的应用进展. 天然
气地球科学, 27: 851–860
- 马安来, 金之钧, 朱翠山. 2017. 塔里木盆地塔河油田奥陶系原油成
熟度及裂解程度研究. 天然气地球科学, 28: 313–323
- 马安来, 金之钧, 朱翠山. 2018. 塔里木盆地顺南1井原油硫代金刚烷
系列的检出及意义. 石油学报, 39: 42–53
- 宋到福, 王铁冠, 李美俊. 2016. 塔中地区中深1和中深1C井盐下寒武
系油气地球化学特征及其油气源判别. 中国科学: 地球科学, 46:
107–117
- 姜乃煌, 朱光有, 张水昌, 王政军. 2007. 塔里木盆地塔中83井原油中
检出2-硫代金刚烷及其地质意义. 科学通报, 52: 2871–2875
- 王道伟, 王铁冠, 李美俊, 宋到福, 师生宝. 2016. 塔中隆起中深5井与
中深1井蒾和烷基蒾分布特征与油源启示. 地球化学, 45: 451–
461
- 王广利, 李宁熙, 高波, 李贤庆, 师生宝, 王铁冠. 2013. 麻江奥陶系古
油藏中的硫酸盐热化学还原反应: 来自分子标志物的证据. 科学
通报, 58: 3450–3457
- 王招明, 谢会文, 陈永权, 齐英敏, 张科. 2014. 塔里木盆地中深1井寒
武系盐下白云岩原生油气藏的发现与勘探意义. 中国石油勘探,
19: 1–12
- 张纪智, 王照明, 杨海军, 徐志明, 肖中尧, 李中璇. 2017. 塔里木盆地

- 中深地区寒武系盐下白云岩油气来源及差异聚集. 石油勘探与开发, 44: 40–47
- 朱心健, 陈践发, 贺礼文, 王艺繁, 张威, 张宝收, 张科. 2017. 塔里木盆地麦盖提斜坡罗斯2井油气地球化学特征及油气源分析. 天然气地球科学, 28: 566–574
- Ali Mansoor G, de Araujo P L B, de Araujo E S. 2012. Diamondoid Molecules with Applications in Biomedicine, Materials Sciences, Nanotechnology & Petroleum Science. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd
- Burns W, McKervey M A, Mitchell T R B, Rooney J J. 1978. A new approach to the construction of diamondoid hydrocarbons. Synthesis of anti-tetramantane. *J Am Chem Soc*, 100: 906–911
- Cai C, Zhang C, Worden R H, Wang T, Li H, Jiang L, Huang S, Zhang B. 2015. Application of sulfur and carbon isotopes to oil-source rock correlation: A case study from the Tazhong area, Tarim Basin, China. *Org Geochem*, 83-84: 140–152
- Cai C, Xiao Q, Fang C, Wang T, He W, Li H. 2016a. 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. *Org Geochem*, 101: 49–62
- Cai C, Amrani A, Worden R H, Xiao Q, Wang T, Gvirtzman Z, Li H, Said-Ahmad W, Jia L. 2016b. Sulfur isotopic compositions of individual organosulfur compounds and their genetic links in the Lower Paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China. *Geochim Cosmochim Acta*, 182: 88–108
- Chen J, Fu J, Sheng G, Liu D, Zhang 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, Kohlen M L. 1999. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. *Nature*, 399: 54–57
- Dahl J E, Liu S G, Carlson R M K. 2003a. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules. *Science*, 299: 96–99
- Dahl J E P, Moldowan J M, Peakman T M, Clardy J C, Lobkovsky E, Olmstead M M, May P W, Davis T J, Steeds J W, Peters K E, Pepper A, Ekuan A, Carlson R M K. 2003b. Isolation and structural proof of the large diamond molecule, cyclohexamantane (C₂₆H₃₀). *Angew Chem Int Ed*, 42: 2040–2044
- Dahl J E P, Moldowan J M, Wei Z, Lipton P A, Denisevich P, Gat R, Liu S, Schreiner P R, Carlson R M K. 2010. Synthesis of higher diamondoids and implications for their formation in petroleum. *Angew Chem Int Ed*, 49: 9881–9885
- Dahl J E, Moldowan J M, Koskella D L. 2017. Source identification of Permian basin oils using higher diamondoids. In: Proceedings of the 28th International Meeting on Organic Geochemistry IMOG 2017, Florence, Italy, 17–22 September. 1–268
- Grice K, Alexander R, Kagi R I. 2000. Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation in Australian crude oils. *Org Geochem*, 31: 67–73
- Hanin S, Adam P, Kowalewski I, Huc A Y, Carpentier B, Albrecht P. 2002. Bridgehead alkylated 2-thiaadamantanes: Novel markers for sulfuration processes occurring under high thermal stress in deep petroleum reservoirs. *Chem Commun*, 16: 1750–1751
- Fang C, Xiong Y, Liang Q, Li Y. 2012. Variation in abundance and distribution of diamondoids during oil cracking. *Org Geochem*, 47: 1–8
- Fang C, Xiong Y, Li Y, Chen Y, Liu J, Zhang H, Adedosu T A, Peng P. 2013. The origin and evolution of adamantanes and diamantanes in petroleum. *Geochim Cosmochim Acta*, 120: 109–120
- Gvirtzman Z, Said-Ahmad W, Ellis G S, Hill R J, Moldowan J M, Wei Z, Amrani A. 2015. Compound-specific sulfur isotope analysis of thiadiamondoids of oils from the Smackover Formation, USA. *Geochim Cosmochim Acta*, 167: 144–161
- Li S, Amrani A, Pang X, Yang H, Said-Ahmad W, Zhang B, Pang Q. 2015. Origin and quantitative source assessment of deep oils in the Tazhong Uplift, Tarim Basin. *Org Geochem*, 78: 1–22
- Lin R, Wilk Z A. 1995. Natural occurrence of tetramantane (C₂₂H₂₈), pentamantane (C₂₆H₃₂) and hexamantane (C₃₀H₃₆) in a deep petroleum reservoir. *Fuel*, 74: 1512–1521
- Moldowan J M, Zinniker D, Moldowan S, Dahl J. 2013. Novel technologies for unraveling the charge history of multiply-sourced petroleum systems. In: AAPG Hedberg Research Conference, “Fundamental Controls on Petroleum Systems in Lower Paleozoic and Older Strata”, Beijing, China, April 21–24, 2013. <http://www.searchanddiscovery.com/abstracts/html/2013/90175hedberg/abstracts/mol.htm>
- Moldowan J M M, Dahl J, Zinniker D, Barbanti S M. 2015. Underutilized advanced geochemical technologies for oil and gas exploration and production-1. The diamondoids. *J Pet Sci Eng*, 126: 87–96
- Petrov A, Arefjev O A, Yakubson Z V. 1974. Hydrocarbons of adamantane series as indices of petroleum catagenesis process. In: Tissot B, Bienner F, eds. Advances in Organic Geochemistry 1973. Paris: Editions Technip. 517–522
- Sassen R, Post P. 2008. Enrichment of diamondoids and ¹³C in condensate from Hudson Canyon, US Atlantic. *Org Geochem*, 39: 147–151
- Wei Z, Moldowan J M, Jarvie D M, Hill R. 2006a. The fate of diamondoids in coals and sedimentary rocks. *Geology*, 34: 1013–

1016

- Wei Z. 2006b. Molecular organic geochemistry of cage compounds and biomarkers in the geosphere: A novel approach to understand petroleum evolution and alteration. Doctoral Dissertation. California: Stanford University. 275–375
- Wei Z, Moldowan J M, Peters K E, Wang Y, Xiang W. 2007a. The abundance and distribution of diamondoids in biodegraded oils from the San Joaquin Valley: Implications for biodegradation of diamondoids in petroleum reservoirs. *Org Geochem*, 38: 854–863
- Wei Z, Moldowan J M, Fago F, Dahl J E, Cai C, Peters K E. 2007b. Origins of thiadiamondoids and diamondoidthiols in petroleum. *Energ Fuels*, 21: 3431–3436
- Wei Z, Mankiewicz P, Walters C, Qian K, Phan N T, Madincea M E, Nguyen P T H. 2011. Natural occurrence of higher thiadiamondoids and diamondoidthiols in a deep petroleum reservoir in the Mobile Bay gas field. *Org Geochem*, 42: 121–133
- Wei Z, Walters C C, Michael Moldowan J, Mankiewicz P J, Pottorf R J, Xiao Y, Maze W, Nguyen P T H, Madincea M E, Phan N T, Peters K E. 2012. Thiadiamondoids as proxies for the extent of thermochemical sulfate reduction. *Org Geochem*, 44: 53–70
- Wingert W S. 1992. G.c-m.s. analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleums. *Fuel*, 71: 37–43
- Zhang S, Su J, Huang H, He K, Wang Y, Wang H, Zhang B, Wang X, Hu J. 2015a. Genetic origin of sour gas condensates in the Paleozoic dolomite reservoirs of the Tazhong Uplift, Tarim Basin. *Mar Pet Geol*, 68: 107–119
- Zhang S, Huang H, Su J, Liu M, Wang X, Hu J. 2015b. Geochemistry of Paleozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 5. Effect of maturation, TSR and mixing on the occurrence and distribution of alkyldibenzothiophenes. *Org Geochem*, 86: 5–18
- Zhu G, Weng N, Wang H, Yang H, Zhang S, Su J, Liao F, Zhang B, Ji Y. 2015a. Origin of diamondoid and sulphur compounds in the Tazhong Ordovician condensate, Tarim Basin, China: Implications for hydrocarbon exploration in deep-buried strata. *Mar Pet Geol*, 62: 14–27
- Zhu G, Huang H, Wang H. 2015b. Geochemical significance of discovery in Cambrian Reservoirs at Well ZS1 of the Tarim Basin, Northwest China. *Energ Fuels*, 29: 1332–1344
- Zhu G, Wang H, Weng N. 2016. TSR-altered oil with high-abundance thiaadamantanes of a deep-buried Cambrian gas condensate reservoir in Tarim Basin. *Mar Pet Geol*, 69: 1–12

(责任编辑: 刘全有)