

文章编号: 0253-2697(2020)07-0796-13 DOI:10.7623/syxb202007002

煤中金刚烷的分布与演化

马安来^{1,2} 金之钧¹ 晏继发³ 米敬奎⁴ 李杰豪⁵

(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 广东广州 510640;
3. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院 北京 100083; 4. 中国石油勘探开发研究院 北京 100083;
5. 中国地质大学(北京)能源学院 北京 100083)

摘要: 金刚烷的浓度和指数是研究深层油藏裂解程度和成熟度的重要参数,由于金刚烷的形成机理不明,制约了金刚烷化合物在深层油气地球化学中的应用。通过对华北地区镜质体反射率(R_o)在0.55%~5.32%的二叠系煤样开展金刚烷色谱-质谱定量分析,发现低成熟煤样中存在单金刚烷系列化合物,而煤样中双金刚烷、三金刚烷和四金刚烷系列化合物的检出所对应的 R_o 分别为0.81%、1.82%和2.59%。这表明不同笼数金刚烷的生成具有阶段性,笼数越高,其所对应的烃源岩成熟度越高。定量分析结果表明,煤样在 R_o 为0.55%~3.01%时为金刚烷生成阶段,煤样在 $R_o > 3.01%$ 时对应金刚烷裂解阶段,其中,当 $R_o > 2.71%$,单金刚烷系列和双金刚烷系列的组成发生变化。金刚烷参数,如二甲基单金刚烷指数1(DMAI1)、二甲基单金刚烷指数2(DMAI2)、三甲基单金刚烷指数1(TMAI1)、三甲基单金刚烷指数2(TMAI2)以及乙基单金刚烷(EA)参数 $[1-EA/(1-EA+2-EA)]$,与 R_o 在0.55%~3.01%阶段具有较好的正相关。金刚烷产率的比值,如二甲基单金刚烷系列与二甲基双金刚烷系列比值、甲基单金刚烷系列与甲基双金刚烷系列比值、单金刚烷系列与双金刚烷系列比值以及单金刚烷与双金刚烷比值,与 R_o 在0.81%~4.28%阶段具有明显的负相关关系,表明这些参数可以用作评价成熟度的良好指标。

关键词: 金刚烷;单金刚烷;双金刚烷;三金刚烷;四金刚烷;镜质体反射率;成熟度演化;二叠系;煤

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

Distribution and evolution of diamondoids in coals

Ma Anlai^{1,2} Jin Zhijun¹ Yan Jifa³ Mi Jingkui⁴ Li Jiehao⁵

(1. Sinopec Petroleum Exploration & Production Research Institute, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Guangzhou 510640, China; 3. School of Geosciences and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 4. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China; 5. School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The concentration and index of diamondoids are the key parameters for evaluating the cracking degree and maturity of deep reservoirs. The formation mechanism of diamondoids is unknown, which restricts the application of diamondoid compounds in petroleum geochemical exploration of deep strata. Through the quantitative analysis of diamondoids by gas chromatography-mass spectrometry on the Permian coal samples with the vitrinite reflectance (R_o) of 0.55%-5.32% in North China, it was found that the adamantane series existed in the low-mature coal samples. The R_o corresponding to the diamantane, triamantane and tetramantane series in the coal samples were 0.81%, 1.82% and 2.59%, respectively. This indicates the staged generation of diamondoids with different cage units. The higher the cage unit is, the higher the corresponding maturity of the source rock will be. The quantitative analysis results show that the R_o of coal sample in the range of 0.55%-3.01% indicate the generation stage of diamondoids, while the R_o greater than 3.01% indicates the cracking stage of diamondoids. When $R_o > 2.71%$, the composition of the adamantane and diamantane series changed. Diamondoid parameters, such as the dimethyladamantane index 1 (DMAI1), dimethyladamantane index 2 (DMAI2), trimethyladamantane index 1 (TMAI1), trimethyladamantane index 2 (TMAI2) and ethyladamantane (EA) parameter $[1-EA/(1-EA+2-EA)]$, have a good positive correlation with R_o in the range of 0.55%-3.01%. The ratios of diamondoid yield, such as the ratio of dimethyl adamantanes series to dimethyl diamantanes series, the ratio of methyl adamantanes series to methyl diamantanes series, the ratio of adamantanes series to diamantanes series and the ratio of adamantane to diamantane, has a significant negative correlation with R_o in the range of 0.81%-4.28%, indicating that these parameters can be used as good indicators for evaluating the maturity of source rock.

Key words: diamondoid; adamantanes; diamantanes; triamantanes; tetramantanes; vitrinite reflectance; maturity evolution; Permian; coal

引用: 马安来, 金之钧, 晏继发, 米敬奎, 李杰豪. 煤中金刚烷的分布与演化[J]. 石油学报, 2020, 41(7): 796-808.

Cite: MA Anlai, JIN Zhijun, YAN Jifa, MI Jingkui, LI Jiehao. Distribution and evolution of diamondoids in coals[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(7): 796-808.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 41772153, No. U19B6003-02)、有机地球化学国家重点实验室开放基金项目(SKLOG-201702)和中国石油化工股份有限公司科技部项目(P17049-1, P19024)资助。

第一作者及通信作者: 马安来, 男, 1969年12月生, 1991年获淮南矿业学院学士学位, 2003年获中国石油勘探开发研究院博士学位, 现为中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院副教授, 主要从事油气地球化学与成藏机理研究。Email: maal_syky@sinopec.com

金刚烷($C_{4n+6}H_{4n+12}$)为笼形化合物^[1],由于其具有独特的似金刚石结构,性质稳定。自 Wingert^[2]使用色谱-质谱方法在石油中检测出金刚烷以来,金刚烷已被广泛用于高成熟—过成熟原油及烃源岩的成熟度评价^[3-7]、生物降解作用评价^[8-9]、原油裂解程度评价^[10-14]、硫酸盐热化学还原作用(TSR)识别^[14-15]以及蒸发分馏作用研究^[16]。

目前,对于地质体中金刚烷的形成机理并不清楚,除了可确定生物活体中不存在金刚烷化合物外,普遍认为金刚烷是多环烃类在高温热力作用下经 Lewis 强酸催化剂聚合反应而形成。然而,对石油及其组分^[17-20]、煤和泥岩^[21-22]等样品而言,在无酸性催化的热模拟实验条件下仍然可以形成金刚烷化合物,在强烈的 TSR 过程中,也可形成浓度极高的金刚烷及硫代金刚烷^[23]。

近年来的研究认为,金刚烷指标和浓度在用于判断成熟度和原油裂解程度时显示出一定局限性。郭小文等^[24]对不同研究者给出的不同岩性烃源岩中甲基双金刚烷指标(MDI)和镜质体反射率(R_o)数据进行了综合分析并认为,对于 $R_o < 2.0\%$ 的碳酸盐岩,MDI 与 R_o 具有较好的相关性,而不同盆地泥岩的 MDI 与 R_o 则具有各自独立的相关关系,由此提出不同盆地泥质烃源岩的岩性及化学成份的差异是造成其 MDI 与 R_o 相关关系各自独立的原因。而李景贵等^[25]在四川盆地震旦系灯影组 R_o 为 $2.64\% \sim 3.07\%$ 的高成熟碳酸盐岩样品中未能检测出双金刚烷系列化合物。Dahl 等^[10]提出“金刚烷浓度—生标甾烷 $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20R$ 浓度”方法确定原油裂解程度,但该方法的准确性依赖于未遭受次生蚀变作用的成熟原油的甲基双金刚烷的本底浓度(称为金刚烷基线),不同盆地的金刚烷基线不同。对于原油中的甲基金刚烷基线的确定,Fang 等^[20]和 Li 等^[26]使用相同的分析方法和标样,认为塔里木盆地海相原油中的甲基双金刚烷基线分别为 $47 \mu\text{g/g}$ 和 $69 \mu\text{g/g}$ 。除原油的金刚烷外,一些学者也对煤系的金刚烷演化进行了研究。Wei 等^[21]对自然演化序列的煤样进行了研究;房忱琛等^[27]对 R_o 为 0.96% 的煤系泥岩进行了黄金管热模拟实验,提出金刚烷具有从生成到富集和裂解破坏的过程。目前尚缺乏三金刚烷、四金刚烷分布与演化的研究。

华北地区二叠系为中国重要的含煤岩系,煤的成熟度范围跨度大^[28],为研究煤中金刚烷天然的演化序列提供了条件。笔者通过对华北地区二叠系不同成熟度煤的抽提物进行金刚烷分析,旨在探索不同热演化程度的煤中金刚烷浓度及相关参数随成熟度的变化,揭示煤中金刚烷的演化规律,为深层油气藏的成熟度及蚀变作用判断提供理论基础。

1 样品与实验条件

煤样采自华北地区二叠系。表 1 列出了煤样的取样信息、总有机碳(TOC)含量和 R_o 数据。

表 1 煤样的 TOC 和 R_o 数据

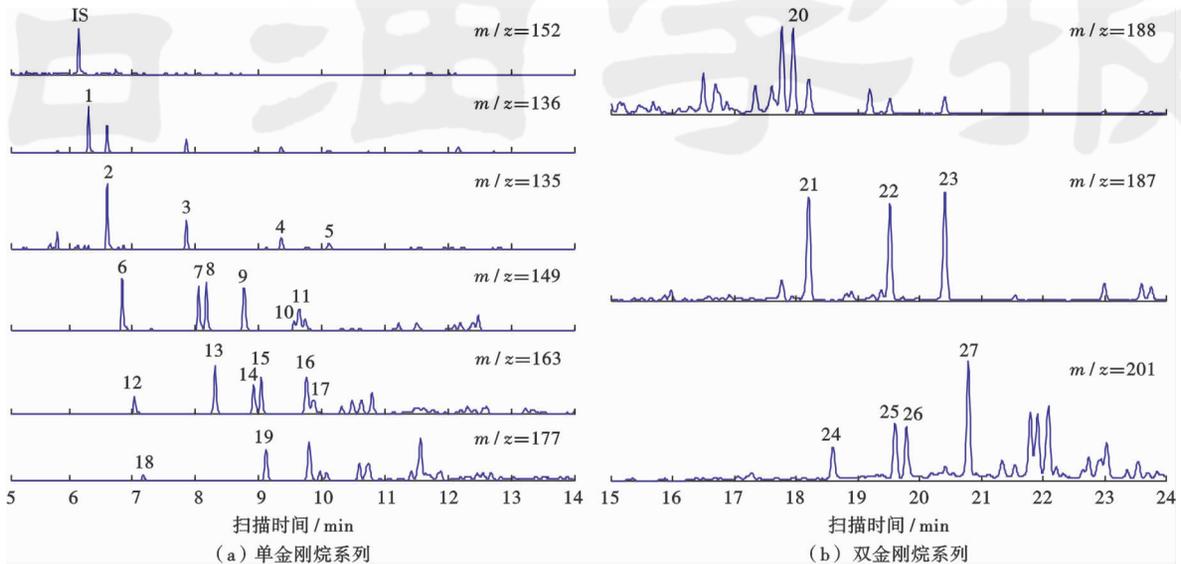
Table 1 TOC contents and R_o data of coal samples

样品编号	地区	煤矿	地层	煤层号	TOC/%	R_o /%
015	山西	神沙坪煤矿	二叠系		51.5	0.55
013	安徽淮南	刘庄煤矿	上二叠统上石盒子组	13-1	73.7	0.64
007	安徽淮北	任楼煤矿	二叠系	7-2	71.5	0.69
003	安徽淮北	芦岭煤矿	下二叠统山西组	10	77.5	0.71
009	安徽淮北	卧龙湖煤矿	二叠系	8	81.9	0.71
010	安徽淮北	朱仙庄煤矿	二叠系	8	72.3	0.72
012	安徽淮南	口孜东煤矿	上二叠统上石盒子组	13-1	73.6	0.75
014	安徽淮南	张集煤矿	下二叠统下石盒子组	11-2	80.1	0.75
011	安徽淮南	顾北煤矿	下二叠统下石盒子组	11-2	78.4	0.78
006	安徽淮北	祁东煤矿	二叠系	7	47.7	0.81
005	安徽淮北	石台煤矿	下二叠统下石盒子组		65.6	1.20
002	安徽淮北	临涣煤矿	下二叠统山西组	10	84.9	1.23
001	安徽淮北	朱庄煤矿	下二叠统山西组	6	79.4	1.61
004	安徽淮北	朔里煤矿	下二叠统下石盒子组	3	79.1	1.82
008	安徽淮北	卧龙湖煤矿	二叠系	10	58.7	2.59
017	山西	新庄煤矿	二叠系		80.9	2.71
018	山西	莒山煤矿	二叠系		80.5	3.01
019	山西	恒源煤矿	二叠系		85.0	3.32
020	山西	端氏煤矿	二叠系		87.1	3.71
021	山西	润东煤矿	二叠系		84.9	4.28
022	河北	邯郸陶二矿	二叠系		78.6	5.32

煤样分为 2 份,其中 1 份制作成光片,用于镜质体反射率分析。镜质体反射率分析采用 Zeiss Axio Scope. A1/J & M MSP 200 型显微光度计,按照石油天然气行业标准 SY/T 5124—2012^[29]进行测试。另 1 份样品碎至 100 目,用于有机碳和抽提分析。抽提溶剂为二氯甲烷,以保留低分子量化合物,并用 N_2 轻柔地缓吹使溶剂挥发。用正己烷沉淀沥青质,然后用硅胶和氧化铝柱层法把脱沥青质后的氯仿沥青“*A*”分离成饱和烃、芳香烃和非烃。分离后的饱和烃中分别加入氘代正构二十四烷($C_{24}D_{50}$)、 5α -雄甾烷和氘代单金刚烷(D_{16} -单金刚烷),作为定量分析正构烷烃、生物标志物和金刚烷的内标。

饱和烃的色谱-质谱分析在 HP-Agilent 6890/5973 型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)上完成。样品进行多离子和全扫描分析。全扫描质量色谱分析的扫描时间设置为 1 s。HP-5MS 型色谱柱的长度为 30 m、内径为 0.25 mm、内膜厚度为 0.25 μm 。饱和烃色谱-质谱分析的升温程序为:在 50°C 保持 1 min,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 100°C ,然后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 315°C ,恒温 16.83 min。进样器的温度为 300°C ,载气为氦气,其流速为 $1.04 \text{ cm}^3/\text{min}$,电离能量为 70 eV,离子源温度为 230°C 。在金刚烷分析中,使用质荷比(m/z)分别

为 135、136、149、163 和 177 的离子检测单金刚烷系列化合物;使用 m/z 分别为 187、188 和 201 的离子检测双金刚烷系列化合物,使用 m/z 分别为 239、240 和 253 的离子检测三金刚烷系列化合物,使用 m/z 分别为 291、292 和 305 的离子检测四金刚烷系列化合物,金刚烷化合物的浓度根据各化合物的峰面积与 D_{16} -单金刚烷的峰面积比计算获得。



注:IS— D_{16} -单金刚烷;1—单金刚烷;2—1-甲基单金刚烷;3—2-甲基单金刚烷;4—1-乙基单金刚烷;5—2-乙基单金刚烷;6—1,3-二甲基单金刚烷;7—1,4-二甲基单金刚烷(顺式异构体);8—1,4-二甲基单金刚烷(反式异构体);9—1,2-二甲基单金刚烷;10— C_2 -单金刚烷;11—3-甲基-1-乙基单金刚烷;12—1,3,5-三甲基单金刚烷;13—1,3,6-三甲基单金刚烷;14—1,3,4-三甲基单金刚烷(顺式异构体);15—1,3,4-三甲基单金刚烷(反式异构体);16— C_3 -单金刚烷;17—3,5-二甲基-1-乙基单金刚烷;18—1,3,5,7-四甲基单金刚烷;19—1,2,5,7-四甲基单金刚烷;20—双金刚烷;21—4-甲基双金刚烷;22—1-甲基双金刚烷;23—3-甲基双金刚烷;24—4,9-二甲基双金刚烷;25—1,4-二甲基双金刚烷+2,4-二甲基双金刚烷;26—4,8-二甲基双金刚烷;27—3,4-二甲基双金刚烷。

图1 煤样抽提物中单金刚烷系列和双金刚烷系列的质量色谱(朔里煤矿下二叠统下石盒子组第3煤层, $R_o = 1.82\%$)

Fig. 1 Mass chromatograms of adamantane and diamantane series in coal extracts

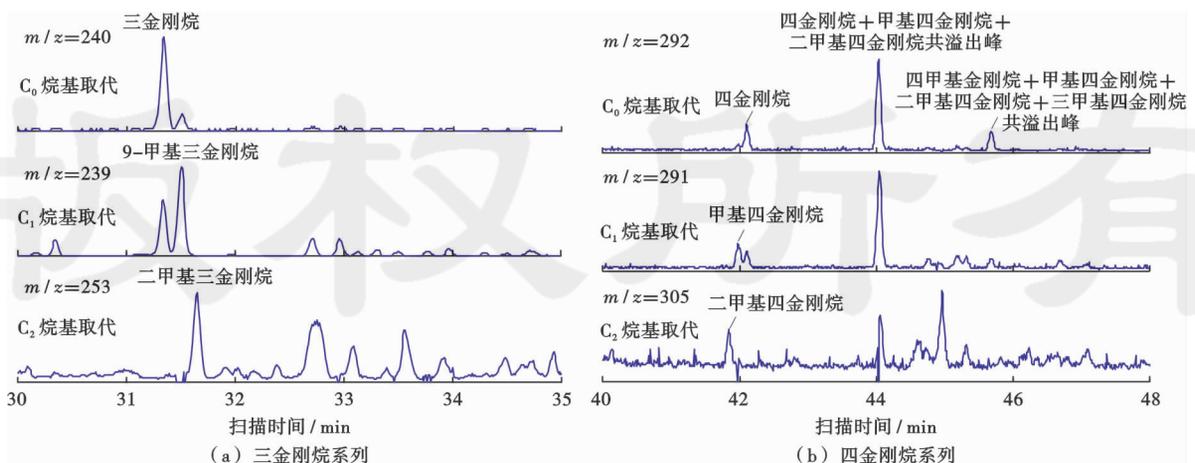


图2 煤样抽提物中三金刚烷系列和四金刚烷系列质量色谱(恒源煤矿二叠系煤层, $R_o = 3.32\%$)

Fig. 2 Mass chromatograms of triamantane and tetramantane series in coal extracts

2 煤抽提物中金刚烷化合物的分析

2.1 不同成熟度煤样抽提物中的金刚烷系列

图1为煤中单金刚烷系列、双金刚烷系列的质量色谱图。图2为高煤阶煤中三金刚烷和四金刚烷的质量色谱图。其中,三金刚烷系列化合物的定性分析依据 Wingert^[2]的研究,四金刚烷系列化合物的定性分

析依据 Lin 等^[30]的研究。表 2 为不同成熟度煤样抽提物中金刚烷化合物的浓度。笔者按照金刚烷笼形数目的不同,分别对金刚烷浓度随成熟度的变化进行讨论。

2.1.1 单金刚烷系列化合物的浓度变化

化石燃料中的金刚烷化合物以单金刚烷系列为主,单金刚烷化合物可被 6 个碳原子(C_6)以上的烷基取代。笔者仅对图 1(a)中 C_0 — C_4 烷基取代的单金刚烷进行定量。图 3(a)显示了不同成熟度煤样抽提物中单金刚烷系列化合物浓度与 R_o 的关系。

从表 2 和图 3(a)可看出,在成熟度很低的煤样中含有一定浓度单金刚烷,如在 R_o 为 0.55% 的低成熟煤样中,单金刚烷系列化合物的浓度为 541.45 $\mu\text{g/g}$,在 R_o 为 0.64%~0.81% 的 9 个样品,单金刚烷系列化合物的浓度为 243.61~637.67 $\mu\text{g/g}$,平均值为 392.51 $\mu\text{g/g}$,整体上差异不大。单金刚烷系列化合物浓度在煤样成熟演化的早期阶段增加较缓慢,一种可能是单金刚烷系列化合物本身生成较慢,另一种可能是即便单金刚烷系列化合物的生成量较大,但同时其他烃类化合物的生成量更大,从而稀释了新生成的单金刚烷系列化合物的浓度。

当煤样中 R_o 为 1.20% 时,单金刚烷系列的浓度增加到 1 007.39 $\mu\text{g/g}$,增加量为 R_o 在 0.64%~0.81% 时单金刚烷平均浓度的约 1.5 倍。在 R_o 分别

为 1.23% 和 1.61% 的煤样中,单金刚烷系列的浓度出现低值,仅为 181.74 $\mu\text{g/g}$ 和 290.23 $\mu\text{g/g}$,这可能与煤的显微组分和无机矿物组成有关,笔者暂将其视为单金刚烷浓度的下包络线值。在 R_o 为 1.82% 的煤样中,单金刚烷系列化合物的浓度为 2 522.11 $\mu\text{g/g}$,增加量约为 R_o 在 1.20% 时煤样中单金刚烷系列化合物浓度的 1.5 倍。在 R_o 为 2.59% 和 2.71% 的煤样中,单金刚烷系列化合物的浓度出现一定降低,其浓度分别为 663.58 $\mu\text{g/g}$ 和 1 747.25 $\mu\text{g/g}$ 。在煤样的 R_o 为 3.01% 时,单金刚烷系列浓度达到最大值,为 6 927.38 $\mu\text{g/g}$,增加幅度约为 R_o 在 1.82% 时的 1.74 倍。

在 R_o 为 3.32% 和 3.71% 的煤样中,单金刚烷系列的浓度呈现急剧下降,分别为 242.03 $\mu\text{g/g}$ 和 777.11 $\mu\text{g/g}$ 。当 R_o 达到 4.28%,煤样中单金刚烷系列的浓度仅为 152.07 $\mu\text{g/g}$,当 R_o 达到 5.32%,单金刚烷系列的浓度为 89.97 $\mu\text{g/g}$,仅为最大浓度时的 1.3%。

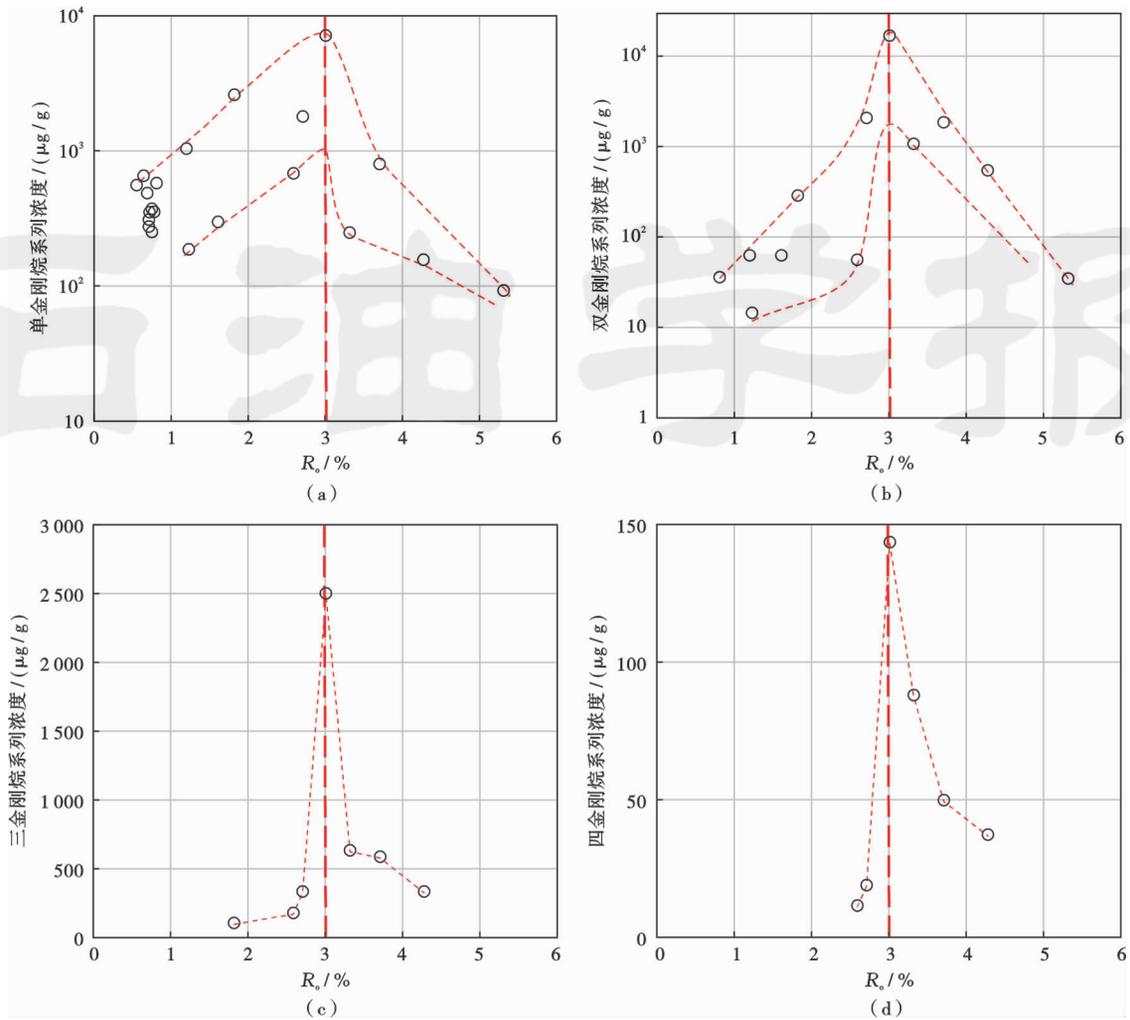
2.1.2 双金刚烷系列化合物的浓度变化

化石燃料中双金刚烷系列可被 4 个碳原子(C_4)以上的烷基取代。笔者仅对 C_0 — C_2 烷基取代的双金刚烷化合物进行定量分析[图 1(b)]。与单金刚烷系列化合物出现在低成熟度的煤样中不同,双金刚烷化合物仅在 $R_o > 0.80\%$ 的煤样抽提物中检出。在 R_o 为 0.81% 的煤样中,双金刚烷系列的浓度为 34.60 $\mu\text{g/g}$ [图 3(b)],仅为单金刚烷系列浓度的 6%,二者浓度的变化趋势基本

表 2 煤样抽提物中金刚烷化合物的浓度

Table 2 Concentrations of diamondoid compounds in coal extracts

煤样编号	$R_o/\%$	浓度/ $(\mu\text{g/g})$			
		单金刚烷系列	双金刚烷系列	4-甲基双金刚烷 + 3-甲基双金刚烷	三金刚烷系列 四金刚烷系列
015	0.55	541.45			
013	0.64	637.67			
007	0.69	472.95			
003	0.71	267.60			
009	0.71	301.64			
010	0.72	341.87			
012	0.75	362.69			
014	0.75	243.61			
011	0.78	344.54			
006	0.81	560.03	34.60	15.01	
005	1.20	1 007.39	60.30	18.22	
002	1.23	181.74	13.94	4.89	
001	1.61	290.23	60.60	20.19	
004	1.82	2 522.11	276.93	90.08	92.48
008	2.59	663.58	53.93	15.08	163.62 10.86
017	2.71	1 747.25	1 998.61	711.63	321.08 18.37
018	3.01	6 927.38	16 355.01	5 717.40	2 487.55 142.96
019	3.32	242.03	1 031.78	364.13	618.41 87.34
020	3.71	777.11	1 789.32	661.18	573.52 49.16
021	4.28	152.07	524.65	194.24	320.57 36.70
022	5.32	89.97	33.35	8.73	

图3 煤样抽提物中金刚烷系列的浓度与 R_o 的关系Fig. 3 Relationship between concentrations of diamondoids and R_o in coal extracts

相同。在 R_o 为 3.01% 的煤样中, 双金刚烷系列化合物的浓度达到最大值, 为 $16\,355.01\ \mu\text{g/g}$, 在 R_o 为 5.32% 的煤样中, 双金刚烷系列化合物的浓度降低为 $33.35\ \mu\text{g/g}$ 。

值得注意的是, 在 R_o 为 0.81%~2.60% 的煤样中, 双金刚烷系列的浓度远小于单金刚烷系列的浓度, 二者浓度之比分布在 0.05~0.20。在 R_o 为 2.71% 的样品中, 双金刚烷系列的浓度大于单金刚烷系列的浓度, 二者浓度之比为 1.14, 在 R_o 为 3.32% 的煤样中, 二者浓度之比达到最大, 为 4.26。在 R_o 为 5.32% 的煤样中, 金刚烷转变为以单金刚烷化合物为主, 双金刚烷系列与单金刚烷系列的浓度之比降低至 0.37。

造成不同成熟度煤样中单金刚烷、双金刚烷浓度差异的主要因素在于单金刚烷和双金刚烷在不同成熟度条件下的演化特点不同。房忱琛等^[27]提出单金刚烷系列在 Easy R_o 为 1.0%~1.5% 阶段生成, 在 Easy R_o 为 1.5%~2.8% 阶段裂解, 在 Easy R_o 大于 2.8%

的条件下则检测不到单金刚烷系列; 而双金刚烷系列的演化滞后于单金刚烷系列, 其在 Easy R_o 为 1.2%~1.9% 时处于生成阶段, 在 Easy R_o 为 1.9%~2.8% 时处于裂解阶段, Easy R_o 大于 2.8% 的条件下几乎检测不到双金刚烷系列。此外, 另一种影响煤样中单金刚烷、双金刚烷浓度的因素可能在于内标物的选择。尽管单金刚烷和双金刚烷在定量时使用的内标相同, 但由于金刚烷的笼数及取代基的位置不同, 不同的金刚烷化合物可能具有不同的响应因子。Wei 等^[11]使用 D_3 -1-甲基单金刚烷和 D_3 -1-甲基双金刚烷分别对单金刚烷和双金刚烷系列进行定量, 但未考虑不同烷基取代的双金刚烷化合物响应因子的差异。

甲基双金刚烷浓度是评价原油裂解程度的重要指标^[10]。Wei 等^[21]认为, 煤样在 $R_o < 1.1\%$ 时为甲基双金刚烷生成阶段, 在 R_o 为 1.1%~4.0% 时对应甲基双金刚烷富集阶段, 在 R_o 为 3.0%~4.0% 时 4-甲基双金刚烷 + 3-甲基双金刚烷的浓度达到最大值, 在

$R_o > 4.0\%$ 时对应甲基双金刚烷裂解阶段。笔者的分析表明,4-甲基双金刚烷+3-甲基双金刚烷的浓度在 R_o 为2.71%~3.01%时迅速增加,当 $R_o > 3.01\%$,其浓度则降低。尽管笔者采用的标样与Wei等^[21]不同,但分析结果大致可以与Wei等^[21]的分析结果进行对比(图4)。综合分析认为,煤样中4-甲基双金刚烷+3-甲基双金刚烷的富集阶段所对应的 R_o 在0.80%~3.01%,而当 $R_o > 3.01\%$,4-甲基双金刚烷+3-甲基双金刚烷则处于裂解破坏阶段。

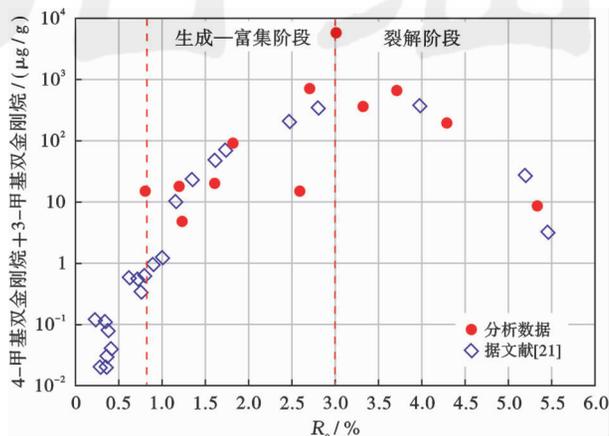


图4 煤样中4-甲基双金刚烷+3-甲基双金刚烷的浓度随 R_o 的变化

Fig. 4 Concentrations of 4-methyldiamantane and 3-methyldiamantane varied with R_o in coal extracts

2.1.3 三金刚烷系列化合物的浓度变化

原油中的金刚烷化合物主要为单金刚烷和双金刚烷化合物。Gordadze^[31]指出原油中金刚烷化合物含量按以下顺序排列:单金刚烷、双金刚烷、三金刚烷、四金刚烷。利用色谱-质谱对三金刚烷进行准确定量分析依赖于选择合适的内标物,如Moldowan等^[16]选用 D_4 -三金刚烷对原油中的三金刚烷系列进行定量分析。Wingert^[2]使用GC-MS在美国中-上侏罗统Smackover组原油中检测出三金刚烷;Wei等^[11]使用GC-MS在 R_o 为0.43%~0.51%的二叠系、奥陶系烃源岩样品中检出浓度为0.09~0.35 $\mu\text{g/g}$ 的三金刚烷系列,并发现三金刚烷在温度高于400 $^{\circ}\text{C}$ 的热模拟样品抽提物中浓度急剧增加。

依据煤样抽提物饱和烃质量色谱图中三金刚烷、9-甲基三金刚烷和二甲基三金刚烷化合物的峰面积[图2(a)]可计算三金刚烷化合物的浓度。在分析的煤样中[图3(c)],当 $R_o < 1.80\%$ 时,饱和烃中未检出三金刚烷系列;当 R_o 为1.82%,三金刚烷化合物的浓度为92.48 $\mu\text{g/g}$;当 R_o 为2.71%时,三金刚烷化合物的浓度增加到321.08 $\mu\text{g/g}$,较 R_o 为1.82%时约增

加了2.5倍,呈现出缓慢增长的趋势;当 R_o 为3.01%,三金刚烷化合物的浓度迅速增加到2487.55 $\mu\text{g/g}$,约是 R_o 为2.71%时的6.7倍,是 R_o 为1.81%时的26.9倍;当 R_o 为3.32%时,三金刚烷化合物的浓度迅速降低到618.41 $\mu\text{g/g}$;当 R_o 为3.32%~4.28%时,三金刚烷化合物的浓度缓慢降低,当 R_o 为4.28%时,三金刚烷化合物的浓度下降到 R_o 为2.71%的水平;在 R_o 为5.32%的煤样中,抽提物检测不到三金刚烷系列。

2.1.4 四金刚烷系列化合物的浓度变化

四甲基金刚烷至少具有异式-四金刚烷、反式-四金刚烷和扭式-四金刚烷等异构体,其甲基取代的四金刚烷也有多个异构体,因而在 m/z 分别为292、291、305的质量色谱图中[图2(b)],四金刚烷、甲基四金刚烷和二甲基四金刚烷通常共溢出^[30]。笔者在图2(b) m/z 为292的质量色谱图中统计了四金刚烷、四金刚烷+甲基四金刚烷+二甲基四金刚烷共溢出峰、四甲基金刚烷+甲基四金刚烷+二甲基四金刚烷+三甲基四金刚烷共溢出峰的峰面积,在 m/z 为291的质量色谱图中统计了甲基四金刚烷的峰面积,在 m/z 为305的质量色谱图中统计了二甲基四金刚烷的峰面积,并计算四金刚烷化合物的浓度。

四金刚烷化合物出现在成熟度高的煤抽提物中[图2(b)、图3(d)]。在 R_o 为2.59%的煤样中,四金刚烷系列化合物浓度为10.86 $\mu\text{g/g}$;在 R_o 为3.01%的煤样中,浓度迅速增加到142.96 $\mu\text{g/g}$,增幅约为12倍,之后缓慢降低;在 R_o 为3.32%的煤样中,浓度降低为87.34 $\mu\text{g/g}$,降幅为40%;至 R_o 为4.28%时,浓度降至36.70 $\mu\text{g/g}$ [图3(d)];在 R_o 为5.32%的煤样抽提物中,未检测出四金刚烷系列化合物。

2.2 不同笼数金刚烷生成的阶段性

金刚烷化合物最早发现于石油中且以单金刚烷和双金刚烷化合物占优势^[2]。从不同成熟度煤抽提物的金刚烷分析表明,双金刚烷的检出对应煤样的 R_o 至少为0.80%,源岩处于生油高峰早期阶段;三金刚烷的检出对应煤样的 R_o 为1.82%,源岩处于凝析油和湿气的后期阶段;四金刚烷的检出对应于煤样的 R_o 为2.59%,源岩处于干气阶段。这表明不同笼数金刚烷的生成具有阶段性,金刚烷笼数越高,对应于烃源岩的成熟度越高。

以往的研究在一定程度上也认识到不同笼数金刚烷的生成具有阶段性,但多局限于对单金刚烷和双金刚烷的认识。例如,赵红等^[32]在 R_o 为0.48%的临界成熟的烃源岩中检测出痕量的单金刚烷系列;郑伦举等^[33]对广西百色地区的褐煤开展热演化

模拟实验,在温度为 300 ℃、煤样 R_o 为 0.76% 的条件下,实验产物中检测出双金刚烷系列,该成熟度与笔者检出双金刚烷所对应的煤样成熟度接近;包建平^[34]在江苏盐城凹陷泰州组 R_o 为 0.95% 的烃源岩中检测出双金刚烷系列且以三甲基双金刚烷为主,而在成熟度稍低的阜宁组烃源岩中则检测不到双金刚烷系列。原油族组分的裂解实验表明,由饱和烃、芳烃、非烃和沥青质所生成的单金刚烷系列化合物在达到最大产率时对应的 Easy R_o 分别为 2.3%、1.8%、2.3% 和 2.2%,而所生成的双金刚烷系列化合物在达到最大产率时对应的 Easy R_o 分别为 3.0%、2.5%、2.7% 和 2.7%^[20]。总体上,无论是原油、原油族组分还是煤系泥岩,在裂解实验过程中,生成双金刚烷系列所对应的成熟度均高于生成单金刚烷系列所对应的成熟度。

不同笼数金刚烷形成的阶段性可能与其形成机制有关。单金刚烷和双金刚烷的形成机制与 Lewis 酸的催化重排作用有关^[30],但对于笼数较大的金刚烷而言,在实验室条件下仅能合成反式-四金刚烷,因而同系物反应和自由基机制可能是高聚金刚烷形成的重要机制^[30,35-36]。笼数较大的高聚金刚烷需要低一级或两

级的金刚烷作为母体,通过同系化反应或者自由基反应进一步环化才能形成。

从煤样的金刚烷分布来看,当煤样的 R_o 为 5.32% 时均无法检出三金刚烷和四金刚烷。这是由于金刚烷化合物在高温阶段的裂解作用所造成。Oya 等^[37]对单金刚烷开展的加热实验表明,单金刚烷在 550 ℃ 基本保持稳定,但在 620 ℃ 则完全消失,在 800 ℃ 时转化为 58.7% 的碳质物质。Wei 等^[21]对双金刚烷的加热实验表明,双金刚烷在 550 ℃ 基本稳定,在 600 ℃ 几乎消失。从金刚烷类化合物的熔点来看,单金刚烷、双金刚烷和三金刚烷的熔点分别为 269.0 ℃、236.0 ~ 237.0 ℃ 和 221.0 ~ 221.5 ℃^[38],因而地质体中,单金刚烷系列化合物的地质寿命最长。

2.3 单金刚烷和双金刚烷组成的变化

表 3 展示了煤样抽提物中单金刚烷系列和双金刚烷系列的相对组成。图 5 为金刚烷系列随 R_o 的变化。在低成熟煤样中,单金刚烷系列的组成以 C_3 烷基取代为主(含量为 37.36% ~ 46.55%),其次为 C_2 烷基取代(含量为 26.02% ~ 35.31%),再次为 C_1 烷基取代(含量为 7.96% ~ 18.29%) 和 C_4 烷基取代(含量为 9.93% ~ 20.12%), C_0 取代(即单金刚烷)最低(含量

表 3 煤样抽提物中单金刚烷系列和双金刚烷系列的相对组成

Table 3 Relative contents of adamantane and diamantane series in coal extracts

样品 编号	R_o /%	单金刚烷系列的组成/%					双金刚烷系列的组成/%		
		C_0 取代 单金刚烷	C_1 取代 单金刚烷	C_2 取代 单金刚烷	C_3 取代 单金刚烷	C_4 取代 单金刚烷	C_0 取代 双金刚烷	C_1 取代 双金刚烷	C_2 取代 双金刚烷
015	0.55	0.88	7.96	35.31	46.55	9.30			
013	0.64	1.09	11.52	34.47	40.82	12.10			
007	0.69	0.84	8.63	26.02	44.40	20.12			
003	0.71	1.39	12.92	31.74	40.61	13.34			
009	0.71	1.45	15.44	34.43	39.30	9.38			
010	0.72	1.49	10.69	34.83	42.56	10.43			
012	0.75	1.90	18.29	32.52	37.36	9.93			
014	0.75	1.73	14.38	35.15	38.34	10.40			
011	0.78	1.62	14.30	32.97	41.61	9.50			
006	0.81	1.52	13.41	34.84	36.97	13.26	19.23	43.38	37.39
005	1.20	1.08	10.12	31.40	44.05	13.36	10.17	43.33	46.50
002	1.23	2.07	15.44	40.29	34.51	7.69	13.07	50.75	36.18
001	1.61	1.87	15.57	42.77	31.53	8.25	16.80	45.20	38.00
004	1.82	1.55	13.92	37.45	36.74	10.33	12.69	47.66	39.65
008	2.59	1.08	6.94	19.86	41.95	30.16	12.52	40.48	47.00
017	2.71	3.08	28.06	39.79	22.49	6.57	27.75	47.78	24.47
018	3.01	1.32	17.91	37.79	30.38	12.60	24.07	47.51	28.43
019	3.32	1.32	17.89	40.36	29.88	10.55	23.30	48.98	27.72
020	3.71	1.07	18.66	38.79	31.14	10.33	25.25	48.22	26.52
021	4.28	2.36	17.72	38.60	30.77	10.56	23.34	48.08	28.58
022	5.32	2.30	17.33	37.01	32.22	11.14	20.79	33.44	45.77

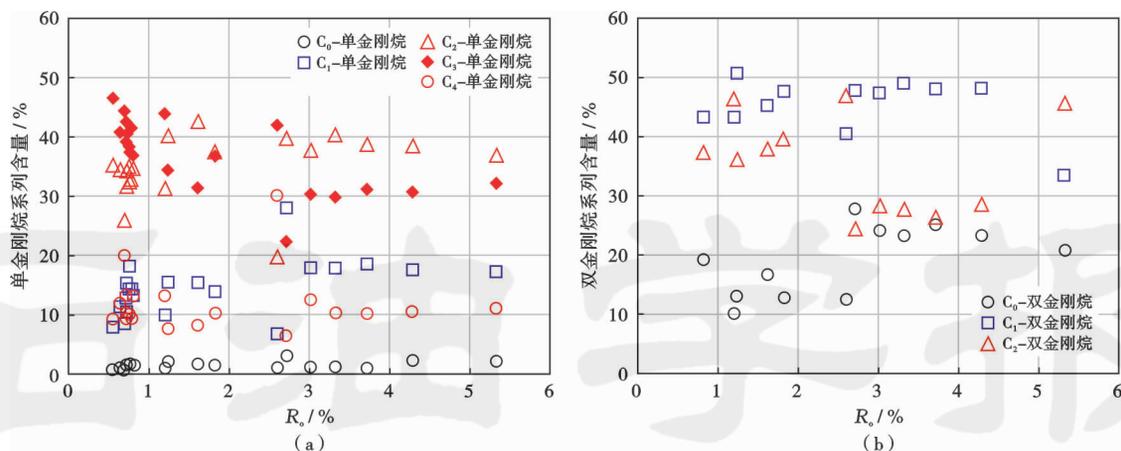


图5 煤样抽提物中单金刚烷系列和双金刚烷系列的相对组成随 R_o 的变化

Fig. 5 Relative contents of adamantane and diamantane series varied with R_o in coal extracts

为 0.84%~1.90%)。当煤样的 R_o 为 2.71%, 单金刚烷系列的组成以 C_2 烷基取代为主(含量为 39.79%), 其含量超过 C_3 烷基取代的单金刚烷(含量为 22.49%)。 $R_o \geq 2.71\%$, 煤样中的 C_1 烷基取代的单金刚烷相对含量有所增加, 其含量为 17.33%~28.06%。

在 R_o 为 0.81% 的煤样中, 双金刚烷系列以 C_1 烷基取代为主(含量为 43.38%), 其次为 C_2 烷基取代(含量为 37.39%), C_0 取代(即双金刚烷)的含量最低(含量为 19.23%)。在 $R_o < 2.71\%$ 的煤样中, 双金刚烷系列基本以 C_1 烷基取代为主, C_1 烷基取代与 C_2 烷基取代的双金刚烷含量差异不大; 在 R_o 为 2.71%~4.28% 的煤样中, 双金刚烷系列仍以 C_1 烷基取代为主, 其含量相对稳定, 相对含量分布在 47.51%~48.98%, C_2 烷基取代的双金刚烷含量明显降低, 相对含量分布在 24.47%~28.28%, C_0 取代的含量有所上升, 相对含量分布在 23.30%~27.75%, 平均值约增加了 14%; 当 R_o 为 5.32% 时, 煤样中的双金刚烷以 C_2 烷基取代为主, 其含量为 45.77%, 比 C_1 烷基取代的双金刚烷含量约高 12%。

2.4 金刚烷比值随 R_o 的变化关系

基于桥头碳甲基取代金刚烷的热稳定性高于其他碳位甲基金刚烷的热稳定性, Chen 等^[3] 提出甲基单金刚烷指数 MAI [1-甲基单金刚烷/(1-甲基单金刚烷+2-甲基单金刚烷)] 和甲基双金刚烷指数 MDI [4-甲基双金刚烷/(1-甲基双金刚烷+4-甲基双金刚烷+3-甲基双金刚烷)] 作为判断高、过成熟烃源岩和原油的成熟度指标。Schulz 等^[4] 认为 MAI、MDI 和乙基单金刚烷(EA)指数 EAI [EAI = 2-EA/(2-EA+1-EA)] 同时受控于母源。Wei 等^[9] 认为, 上述成熟度指标受矿物

组成的影响, 特别是碳酸钙的含量; Li 等^[39] 认为, MDI 仅适用于 R_o 为 0.8%~2.0% 的成熟度阶段。Wei 等^[40] 认为, 在 $R_o < 1.3\%$ 阶段可能有多个因素控制了金刚烷化合物的比值, 从而扭曲了 MAI、MDI 等指数反映成熟度的能力, 但在高成熟阶段, 这些指数可能不再受影响, 因而在高成熟阶段, 其仍是有效的成熟度指标。

其他一些金刚烷参数, 如二甲基单金刚烷指数 1 [DMAI1 = 1,3-二甲基单金刚烷/(1,3-二甲基单金刚烷+1,2-二甲基单金刚烷)]、二甲基单金刚烷指数 2 [DMAI2 = 1,3-二甲基单金刚烷/(1,3-二甲基单金刚烷+1,4-二甲基单金刚烷)]、三甲基单金刚烷指数 1 [TMAI1 = 1,3,5-三甲基单金刚烷/(1,3,5-三甲基单金刚烷+1,3,4-三甲基单金刚烷)]、三甲基单金刚烷指数 2 [TMAI2 = 1,3,5-三甲基单金刚烷/(1,3,5-三甲基单金刚烷+1,3,6-三甲基单金刚烷)]、二甲基双金刚烷指数 1 [DMDI1 = 3,4-二甲基双金刚烷/(3,4-二甲基双金刚烷+4,9-二甲基双金刚烷)]、二甲基双金刚烷指数 2 [DMDI2 = 4,8-二甲基双金刚烷/(4,8-二甲基双金刚烷+4,9-二甲基双金刚烷)] 也被用于评价原油和烃源岩成熟度。

Fang 等^[19] 认为 DMAI1、TMAI1、乙基单金刚烷计算参数 [1-EA/(1-EA+2-EA)] 和 DMDI1 在其对应的 Easy R_o 分别为 1.0%~3.0%、1.5%~3.5%、1.0%~2.5% 和 2.5%~3.5% 阶段是原油良好的成熟度指标; Fang 等^[27] 认为 MAI、1-EA/(1-EA+2-EA) 和 TMAI1 在其对应的 Easy R_o 分别为 1.5%~2.5%、1.0%~2.5% 和 1.5%~2.5% 阶段是煤系泥岩良好的成熟度指标。在 $R_o > 1.3\%$ 的高成熟阶段, 甲基同系物的转化可能是重要的机制, 这些金刚烷指标除受

同系物热稳定性控制外,同系物生成与裂解的相对速率同样影响化合物的指标值^[19]。

表4列出了煤样抽提物中金刚烷的成熟度参数。根据不同成熟度的煤样中金刚烷的浓度分析,无论是

单金刚烷、双金刚烷,还是三金刚烷及四金刚烷,其浓度在 $R_o \leq 3.01\%$ 阶段均呈现增加的趋势,而在 $R_o > 3.01\%$ 阶段呈现减小的趋势(表2)。对金刚烷成熟度参数与 R_o 的关系可进行分段拟合。

表4 煤样抽提物中金刚烷的成熟度指数和产率比值

Table 4 Maturity indexes and yield ratios of diamondoids in coal extracts

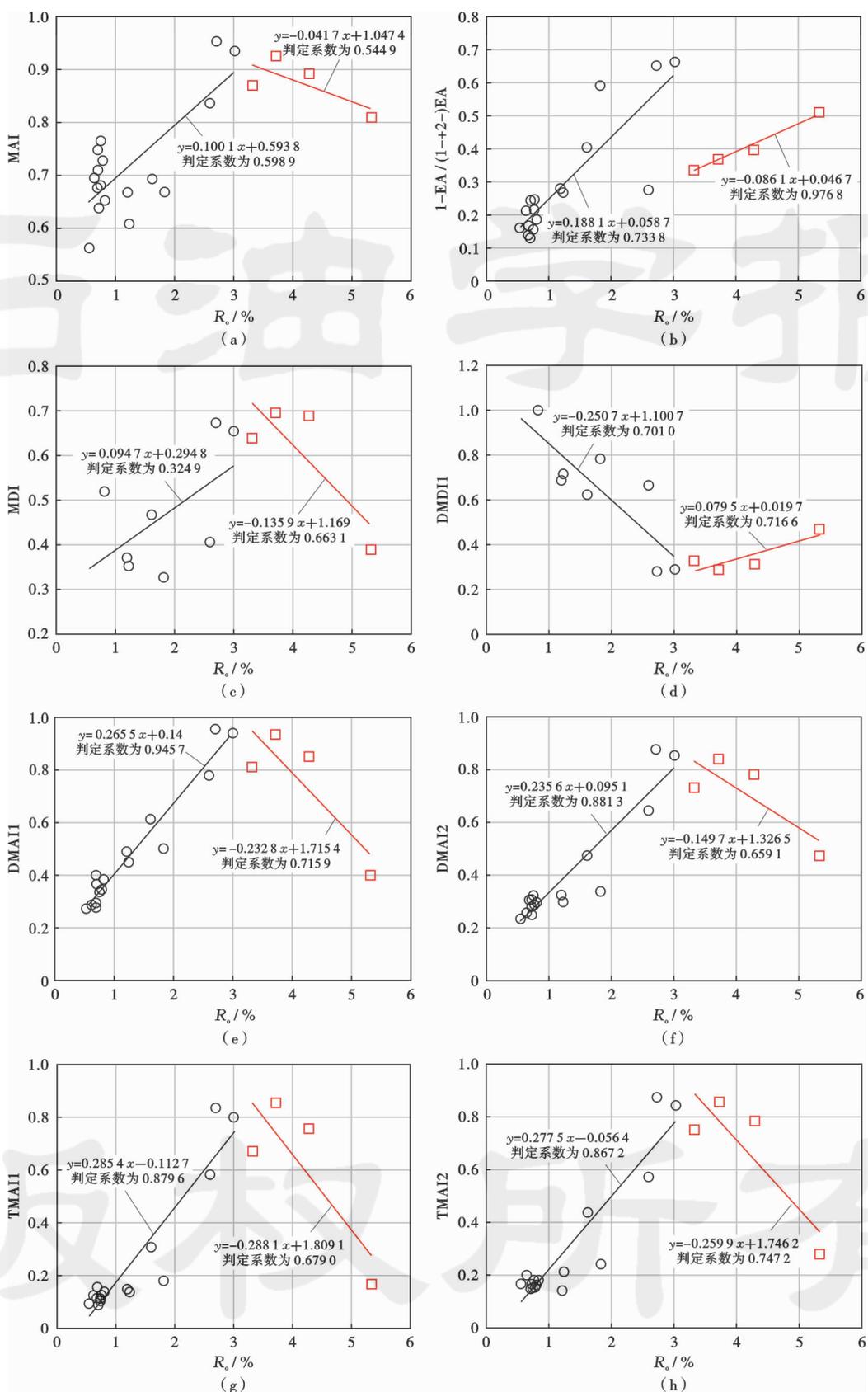
煤样编号	$R_o/\%$	MAI	$1-EA/(1-EA+2-EA)$	MDI	DMAI1	DMAI2	TMAI1	TMAI2	DMDI1	A/D	MAs/MDs	DMAs/DMDs	As/Ds
015	0.55	0.56	0.84		0.27	0.23	0.09	0.17					
013	0.64	0.70	0.79		0.28	0.26	0.13	0.20					
007	0.69	0.75	0.86		0.40	0.30	0.15	0.15					
003	0.71	0.68	0.83		0.36	0.31	0.13	0.16					
009	0.71	0.71	0.87		0.29	0.28	0.09	0.15					
010	0.72	0.64	0.76		0.28	0.25	0.09	0.14					
012	0.75	0.77	0.79		0.34	0.32	0.11	0.16					
014	0.75	0.68	0.84		0.34	0.28	0.12	0.18					
011	0.78	0.73	0.75		0.35	0.30	0.11	0.16					
006	0.81	0.65	0.81	0.52	0.39	0.29	0.14	0.18	1.00	1.28	5.01	9.83	16.19
005	1.20	0.67	0.72	0.37	0.49	0.32	0.15	0.14	0.69	1.78	3.90	8.62	16.71
002	1.23	0.61	0.73	0.35	0.45	0.30	0.14	0.21	0.72	2.07	3.97	10.75	13.03
001	1.61	0.69	0.59	0.47	0.61	0.47	0.31	0.43	0.62	0.53	1.65	3.81	4.79
004	1.82	0.67	0.41	0.33	0.50	0.34	0.18	0.24	0.78	1.11	2.66	7.18	9.11
008	2.59	0.84	0.72	0.41	0.78	0.65	0.58	0.57	0.67	1.07	2.11	4.27	12.30
017	2.71	0.95	0.34	0.67	0.95	0.87	0.83	0.87	0.28	0.10	0.51	1.38	0.87
018	3.01	0.93	0.33	0.65	0.94	0.85	0.80	0.84	0.29	0.02	0.16	0.53	0.42
019	3.32	0.87	0.66	0.64	0.81	0.73	0.67	0.75	0.33	0.01	0.09	0.26	0.23
020	3.71	0.93	0.63	0.70	0.94	0.84	0.85	0.85	0.29	0.02	0.17	0.59	0.43
021	4.28	0.89	0.60	0.69	0.85	0.78	0.75	0.78	0.31	0.03	0.11	0.33	0.29
022	5.32	0.81	0.49	0.39	0.40	0.47	0.17	0.28	0.47	0.30	1.40	1.40	2.70

注:MAI—甲基单金刚烷指数;MDI—甲基双金刚烷指数;EA—乙基单金刚烷;DMAI1—二甲基单金刚烷指数1;DMAI2—二甲基单金刚烷指数2;TMAI1—三甲基单金刚烷指数1;TMAI2—三甲基单金刚烷指数2;DMDI1—二甲基双金刚烷指数1;A/D—单金刚烷与双金刚烷比值;MAs/MDs—甲基单金刚烷系列与甲基双金刚烷系列比值;DMAs/DMDs—二甲基单金刚烷系列与二甲基双金刚烷系列比值;As/Ds—单金刚烷系列与双金刚烷系列比值。

从图6的拟合关系来看,当 R_o 为0.55%~3.01%,MAI、MDI与 R_o 的正相关性较差,其判定系数分别为0.5989和0.3249,表明除了热裂解因素外,还有其他因素影响MAI和MDI的值,而DMAI1、DMAI2、TMAI1、TMAI2和 $1-EA/(1-EA+2-EA)$ 与 R_o 具有较好的正相关,其判定系数分别达0.9457、0.8813、0.8796、0.8672、0.7338。当 R_o 为3.01%~5.32%, $1-EA/(1-EA+2-EA)$ 、DMDI1与 R_o 具有正相关关系,判定系数为0.9768、0.7166,而TMAI2、DMAI1、TMAI1、DMAI2与 R_o 呈负相关,其判定系数分别为0.7472、0.7166、0.679和0.6591,由于 R_o 为3.01%~5.32%时仅有5个数据,其相关性分析仍需做进一步工作。由于深层油气勘探关注的是 $R_o < 3.00\%$ 时的成熟度的评价,因而DMAI1、DMAI2、TMAI1、TMAI2和 $1-EA/(1-EA+2-EA)$ 是较好的评价油气成

熟度的指标。

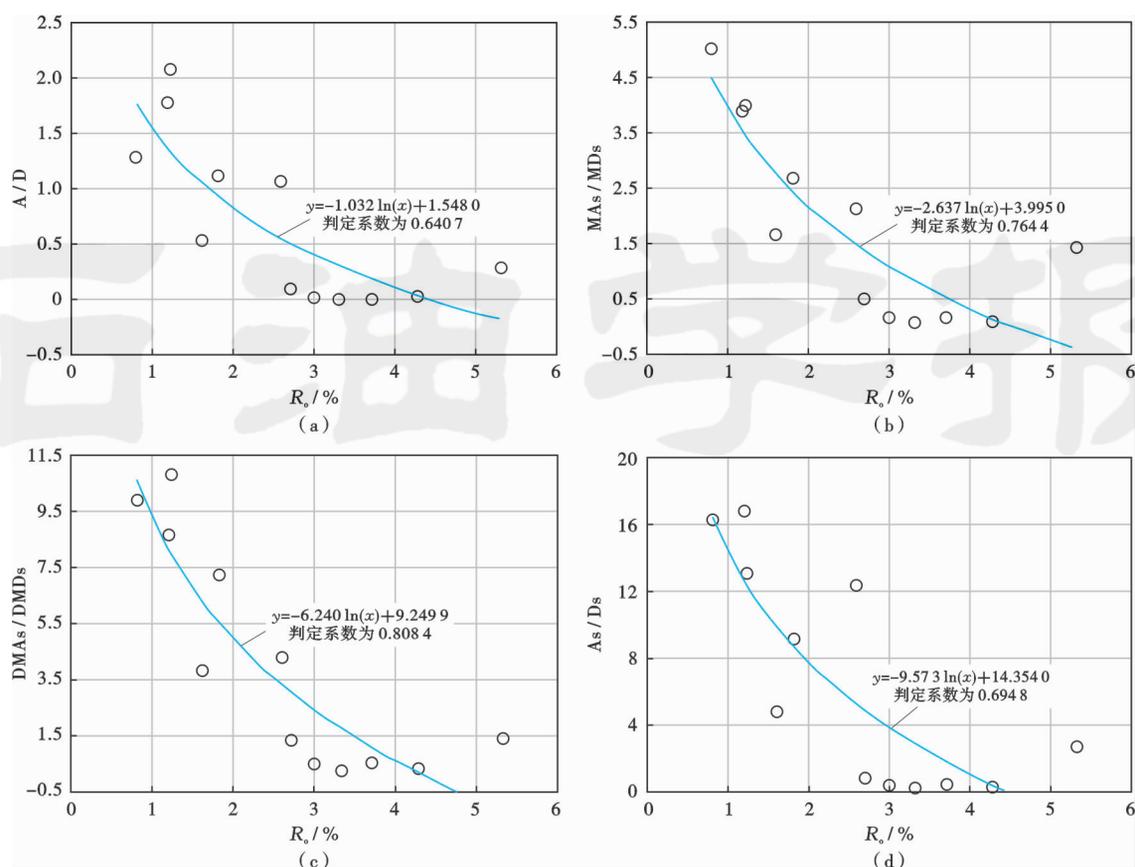
金刚烷化合物中各系列的产率比值也可作为有效的成熟度指标。Fang等^[19]认为单金刚烷与双金刚烷比值(A/D)、甲基单金刚烷系列与甲基双金刚烷系列比值(MAs/MDs)、二甲基单金刚烷系列与二甲基双金刚烷系列比值(DMAs/DMDs)、单金刚烷系列与双金刚烷系列比值(As/Ds)与Easy R_o 在1.2%~2.5%阶段具有良好的相关关系,可作为评价煤系成熟度的指标。图7为煤抽提物中金刚烷的产率与 R_o 的关系。从表4和图7可以看出,DMAs/DMDs、MAs/MDs、As/Ds以及A/D与 R_o 在0.81%~4.32%阶段具有明显的对数负相关关系,其判定系数分别为0.8084、0.7644、0.6948和0.6407,可作为评价高成熟原油的成熟度指标,其中DMAs/DMDs、MAs/MDs与 R_o 的相关性较高,效果较好。



注: MAI—甲基单金刚烷指数; EA—乙基单金刚烷; MDI—甲基双金刚烷指数; DMDI1—二甲基双金刚烷指数 1; DMAI1—二甲基单金刚烷指数 1; DMAI2—二甲基单金刚烷指数 2; TMAI1—三甲基单金刚烷指数 1; TMAI2—三甲基单金刚烷指数 2。

图 6 煤样抽提物中金刚烷的成熟度参数与 R_o 的关系

Fig. 6 Relationship between diamondoid maturity parameters and R_o in coal extracts



注:A/D—单金刚烷与双金刚烷比值;MAs/MDs—甲基单金刚烷系列与甲基双金刚烷系列比值;DMAs/DMDs—二甲基单金刚烷系列与二甲基双金刚烷系列比值;As/Ds—单金刚烷系列与双金刚烷系列比值。

图7 煤样抽提物中金刚烷的产率比值与 R_o 的关系

Fig. 7 Relationship between diamondoid yield parameters and R_o in coal extracts

3 结论

(1) 对 R_o 在 0.55%~5.32% 阶段的二叠系煤样抽提物中金刚烷的分布特征分析表明,当 $R_o \leq 3.01\%$ 时对应于金刚烷的生成阶段,当 $R_o > 3.01\%$ 时对应于金刚烷系列化合物裂解阶段。

(2) 煤样中双金刚烷、三金刚烷、四金刚烷的检出所对应的 R_o 为 0.81%、1.82%、2.59%,分别对应于源岩的生油高峰早期阶段、凝析油和湿气晚期阶段、干气阶段。不同笼数金刚烷的形成具有明显的成熟度阶段对应特征,笼数越高,其生成阶段所对应的 R_o 越高。

(3) R_o 为 0.55%~3.01%,金刚烷的成熟度指标 DMA11、DMA12、TMA11、TMA12 和 $1-EA/(1-EA+2-EA)$ 与 R_o 具有较好的正相关关系,其判定系数分别可达 0.9457、0.8813、0.8796、0.8672 和 0.7338,这些参数可以作为评价成熟度的良好指标。金刚烷的产率比值 DMAs/DMDs、MAs/MDs、As/Ds 和 A/D 与 R_o 在 0.81%~4.28% 阶段具有明显的对数负相关关系,其判定系数分别为 0.8084、0.7644、0.6948 和 0.6407,

可以作为评价高成熟原油的潜在指标。

致谢 感谢安徽省煤田地质局朱文伟教授级高级工程师、淮北矿业(集团)有限责任公司王大设教授级高级工程师提供了煤样。

参考文献

- [1] LANDA S, MAČHACEK V. Sur l'adamantane, nouvel hydrocarbure extrait du naphte[J]. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1933, 5(1): 1-5.
- [2] WINGERT W S. G. c. -m. s. analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleum[J]. Fuel, 1999, 71(1): 37-43.
- [3] CHEN Junhong, FU Jiamo, SHENG Guoying, et al. Diamondoid hydrocarbon ratios: novel maturity indices for highly mature crude oils[J]. Organic Geochemistry, 1996, 25(3/4): 179-190.
- [4] SCHULZ L K, WILHELMS A, REIN E, et al. Application of diamondoids to distinguish source rock facies[J]. Organic Geochemistry, 2001, 32(3): 365-375.
- [5] 王阳洋, 陈践发, 庞雄奇, 等. 塔中地区奥陶系油气充注特征及运移方向[J]. 石油学报, 2018, 39(1): 54-68.
WANG Yangyang, CHEN Jianfa, PANG Xiongqi, et al. Ordovi-

- cian hydrocarbon charging characteristics and migration direction in Tazhong area[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2018, 39(1): 54-68.
- [6] 马安来, 金之钧, 朱翠山, 塔里木盆地塔河油田奥陶系原油成熟度及裂解程度研究[J]. *天然气地球科学*, 2017, 28(2): 313-323.
MA Anlai, JIN Zhijun, ZHU Cuishan. Maturity and oil-cracking of the Ordovician oils from Tahe oilfield, Tarim Basin, NW China [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2017, 28(2): 313-323.
- [7] 刘建良, 刘可禹, 姜振学, 等. 库车前陆盆地玉东地区白垩系油气成藏过程[J]. *石油学报*, 2018, 39(6): 620-630.
LIU Jianliang, LIU Keyu, JIANG Zhenxue, et al. Cretaceous hydrocarbon accumulation process in Yudong area, Kuqa foreland basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2018, 39(6): 620-630.
- [8] GRICE K, ALEXANDER R, KAGI R I. Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation in Australian crude oils [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(1): 67-73.
- [9] WEI Zhibin, MOLDOWAN J M, PETERS K E, et al. The abundance and distribution of diamondoids in biodegraded oils from the San Joaquin Valley: Implications for biodegradation of diamondoids in petroleum reservoirs [J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(11): 1910-1926.
- [10] DAHL J E, MOLDOWAN J M, PETERS K E, et al. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking [J]. *Nature*, 1999, 399(5): 54-57.
- [11] WEI Zhibin, MOLDOWAN J M, ZHANG Shuichang, et al. Diamondoid hydrocarbons as a molecular proxy for thermal maturity and oil cracking: geochemical models from hydrous pyrolysis [J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 31(2): 227-249.
- [12] 马安来, 金之钧, 朱翠山, 等. 塔河油田原油中金刚烷化合物绝对定量分析[J]. *石油学报*, 2009, 30(2): 214-218.
MA Anlai, JIN Zhijun, ZHU Cuishan, et al. Quantitative analysis on absolute concentration of diamondoids in oils from tahe oilfield [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2009, 30(2): 214-218.
- [13] 马安来, 金之钧, 朱翠山, 塔里木盆地顺南1井原油硫代金刚烷系列的检出及意义[J]. *石油学报*, 2018, 39(1): 42-53.
MA Anlai, JIN Zhijun, ZHU Cuishan. Detection and research significance of thiadiamondoids from crude oil in well Shunnan 1, Tarim Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2018, 39(1): 42-53.
- [14] 王广利, 李宁熙, 高波, 等. 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[J]. *科学通报*, 2013, 58(33): 3450-3457.
WANG Guangli, LI Ningxi, GAO Bo, et al. Thermochemical sulfate reduction in fossil Ordovician deposits of the Majiang area: Evidence from a molecular-marker investigation [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(33): 3450-3457.
- [15] MA Anlai, JIN Zhijun, ZHU Cuishan, et al. Detection and significance of higher thiadiamondoids and diamondoidthiols in oil from the Zhongshen 1C well of the Tarim Basin, NW China [J]. *Science China Earth Science*, 2018, 61(10): 1440-1450.
- [16] MOLDOWAN J M, DAHL J, ZINNIKER D, et al. Underutilized advanced geochemical technologies for oil and gas exploration and production-1. The diamondoids [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, 126: 87-96.
- [17] GIRUTS M V, RUSINOVA G V, GORDADZE G N. Generation of adamantanes and diamantanes by thermal cracking of high-molecular-mass saturated fractions of crude oils of different genotypes [J]. *Petroleum Chemistry*, 2006, 46(4): 225-236.
- [18] GIRUTS M V, GORDADZE G N. Generation of adamantanes and diamantanes by thermal cracking of polar components of crude oils of different genotypes [J]. *Petroleum Chemistry*, 2007, 47(1): 12-22.
- [19] FANG Chenchen, XIONG Yongqiang, LIANG Qianqian, et al. Variation in abundance and distribution of diamondoids during oil cracking [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 47: 1-8.
- [20] FANG Chenchen, XIONG Yongqiang, LI Yun, et al. The origin and evolution of adamantanes and diamantanes in petroleum [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 120: 109-120.
- [21] WEI Zhibin, MOLDOWAN J M, JARVIE D M, et al. The fate of diamondoids in coals and sedimentary rocks [J]. *Geology*, 2006, 34(12): 1013-1016.
- [22] JIANG Wenmin, LI Yun, XIONG Yongqiang. The effect of organic matter type on formation and evolution of diamondoids [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 89: 714-720.
- [23] CAI Chunfang, AMRANI A, WORDEN R H, et al. Sulfur isotopic compositions of individual organosulfur compounds and their genetic links in the lower paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 182: 88-108.
- [24] 郭小文, 何生, 陈红汉. 甲基双金刚烷成熟度指标讨论与应用 [J]. *地质科技情报*, 2007, 26(1): 71-76.
GUO Xiaowen, HE Sheng, CHENG Honghan. Discussion and application of the maturity indicators of methyl double diamantane hydrocarbons [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2007, 26(1): 71-76.
- [25] 李景贵, 崔明中, 张谦. 双金刚烷指标能否作为高、过成熟阶段碳酸盐岩烃源岩成熟度参数? [J]. *海相油气地质*, 2000, 5(1/2): 69-72.
LI Jinggui, CUI Mingzhong, ZHANG Qian. Whether the methyl diamantane index can be used as maturity index for the high mature to overmature carbonate? [J]. *Marine Petroleum Geology*, 2000, 5(1/2): 69-72.
- [26] LI Yun, XIONG Yongqiang, LIANG Qianqian, et al. The application of diamondoid indices in the Tarim oils [J]. *AAPG Bulletin*, 2018, 102(2): 267-291.
- [27] 房忧琛, 吴伟, 刘丹, 等. 煤系中金刚烷类化合物演化特征及应用 [J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(1): 110-117.
FANG Chenchen, WU Wei, LIU Dan, et al. Evolution characteristics and application of diamondoids in coal measures [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26(1): 110-117.
- [28] 杨起, 潘治贵, 翁成敏, 等. 华北石炭二叠纪煤变质特征与地质因素探讨 [M]. 北京: 地质出版社, 1988.
YANG Qi, PAN Zhigui, WENG Chengmin, et al. Metamorphic characteristics and geological causes of permo-carboniferous coal

- in North China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988.
- [29] 国家能源局. 沉积岩中镜质体反射率测定方法: SY/T 5124—2012[S]. 北京: 石油工业出版社, 2013.
National Energy Administration. Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite in sedimentary: SY/T 5124—2012[S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2013.
- [30] LIN Rui, WILK Z A. Natural occurrence of tetramantane ($C_{22}H_{28}$), pentamantane ($C_{26}H_{32}$) and hexamantane ($C_{30}H_{36}$) in a deep petroleum reservoir[J]. Fuel, 1995, 74(10): 1512-1521.
- [31] GORDADZE G N. Geochemistry of cage hydrocarbons[J]. Petroleum Chemistry, 2008, 48(4): 241-253.
- [32] 赵红, 王占生, 朱俊章, 等. 用 MID/GC/MS 检测原油和烃源岩抽提物中金刚烷类化合物及其地质意义探索[J]. 质谱学报, 1994, 15(4): 43-48.
ZHAO Hong, WANG Zhansheng, ZHU Junzhang, et al. MID/GC/MS analysis and geological significance of diamondoid hydrocarbons in oil and extract of source rock[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 1994, 15(4): 43-48.
- [33] 郑伦举, 曹建平, 薛建华, 等. 原油及烃源岩成熟度的新指标——甲基双金刚烷指数[J]. 石油实验地质, 1998, 20(12): 411-416.
ZHENG Lunju, CAO Jianping, XUE Jianhua, et al. A new index for the maturity of crude oil and hydrocarbon source rock—methyl diadamantane index[J]. Experimental Petroleum Geology, 1998, 20(12): 411-416.
- [34] 包建平, 梁星宇, 朱翠山, 等. 苏北盆地盐城凹陷朱家墩气藏凝析油中的金刚烷类及其意义[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(3): 505-512.
BAO Jianping, LIANG Xingyu, ZHU Cuishan, et al. Diamondoid hydrocarbons and their geochemical significances in condensate from the Zhujiadun gas reservoir in the Yancheng sag[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(3): 505-512.
- [35] BURNS W, MCKERVEY M A, MITCHELL T R B, et al. A new approach to the construction of diamondoid hydrocarbons. Synthesis of anti-tetramantane[J]. Journal of American Chemical Association, 1978, 100(3): 906-911.
- [36] DAHL J E P, MOLDOWAN J M, WEI Zhibin, et al. Synthesis of higher diamondoids and implications for their formation in petroleum[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(51): 9881-995.
- [37] ŌYA A, NAKAMURA H, ŌTANI S, et al. Carbonization of adamantane to a graphitizable carbon[J]. Fuel, 1981, 60(8): 667-669.
- [38] ALI MANSOORI G, DE ARAUJO P L B, DE ARAUJO E S. Diamondoid molecules with applications in biomedicine, materials science, nanotechnology & petroleum science[M]. Hackensack, NJ: World Scientific Publishing Co Pte Ltd., 2013.
- [39] LI Jingui, PHILIP P, CUI Mingzhong. Methyl diamantane index (MDI) as a maturity parameter for Lower Palaeozoic carbonate rocks at high maturity and overmaturity[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(4): 267-272.
- [40] WEI Zhibin. Molecular organic geochemistry of cage compounds and biomarkers in the geosphere: a novel approach to understand petroleum evolution and alteration[D]. Palo Alto, CA: Stanford University, 2006: 275-375.

(收稿日期 2019-08-20 改回日期 2020-01-16 编辑 雷永良)

版权所有