

# 前处理方法对原油中金刚烷化合物定量影响

李二庭<sup>1,2</sup>, 向宝力<sup>1,2</sup>, 马万云<sup>1,2</sup>, 熊永强<sup>3</sup>, 王明<sup>1,2</sup>, 米巨磊<sup>1,2</sup>

(1. 中国石油新疆油田分公司新疆砾岩油藏实验室, 新疆克拉玛依; 2. 中国石油新疆油田分公司实验检测研究院, 新疆克拉玛依 834000; 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, 广州 510640)

**摘要:** 利用色谱/质谱/质谱方法分析了准噶尔盆地不同密度原油中金刚烷化合物的含量, 探讨了族组分分离法和直接进样法2种前处理方法对金刚烷化合物测定的影响。族组分分离法会造成原油中金刚烷类化合物含量损失, 特别是密度相对小的单金刚烷类损失更大, 但族组分分离方法有利于低熟原油中低含量、受挥发作用影响较小的双金刚烷类化合物的富集, 更有利于仪器检出。族组分分离法对金刚烷异构化指标影响较小, 对应用更为重要的浓度指标影响较大, 因此在进行金刚烷类化合物分析时应尽量避免复杂的前处理, 减少金刚烷类化合物的损失。选择直接进样法是测定正常油、轻质油和凝析油中金刚烷类化合物的最佳前处理方法, 对于部分低熟原油样品可考虑使用族组分分离法进行处理。

**关键词:** 前处理; 族组分分离; 直接进样; 金刚烷; 原油; 准噶尔盆地

中图分类号: TE135

文献标识码: A

## Effect of pretreatment methods on determination of diamondoids in crude oils

LI Erting<sup>1,2</sup>, XIANG Baoli<sup>1,2</sup>, MA Wanyun<sup>1,2</sup>, XIONG Yongqiang<sup>3</sup>, WANG Ming<sup>1,2</sup>, MI Julei<sup>1,2</sup>

(1. *Xinjiang Laboratory of Petroleum Reserve in Conglomerate, Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, China*; 2. *Research Institute of Experiment and Testing, Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, China*; 3. *State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China*)

**Abstract:** The content of diamondoids in crude oils of different density from the Junggar Basin was analyzed by gaschromatography-mass spectrometry-mass spectrometry to investigate the effect of group component separation and direct injection on the determination of diamondoids in crude oils. The group component separation method will result in the loss of adamantane from crude oils, especially a large loss of single adamantanes with relatively lower density. However, the group component separation method is conducive to the enrichment of low-mass adamantane compounds in low-maturity crude oils, especially the diadamantane compounds which are less affected by volatilization, and thus more favorable for detection. The group component separation process has little effect on the isomerization index of adamantane, but has a great influence on the concentration index. Therefore, in order to reduce the loss of diamondoids during preparation, complex pretreatment should be avoided as much as possible. The direct injection method is the best pretreatment method for the determination of adamantane compounds in normal oils, light oils and condensates. For some low-maturity crude oil samples, the group component separation method can be considered.

**Key words:** pretreatment method; group component separation method; direct injection method; diamondoid; crude oil; Junggar Basin

金刚烷类化合物广泛存在于原油、烃源岩等地质样品中, 在高过成熟原油及烃源岩成熟度评价、原油裂解程度的估算及油气运移方向<sup>[1-5]</sup>研究中得到广泛应用。但金刚烷类化合物的含量普遍不高, 浓度通常小于  $10 \times 10^{-6}$ <sup>[6-7]</sup>, 同时存在复杂的烃类化合物基质的影响, 因此需要建立一种高选择性

和高灵敏度的鉴定方法来定量检测原油中的微量金刚烷类化合物。

前人大多利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)来定量检测金刚烷类化合物, 为了减少样品中基质组分的干扰, 通常对原油样品和烃源岩抽提物进行族组分分离获得饱和烃组分, 并对溶剂进行挥

发,得到浓缩样品再做分析<sup>[8-12]</sup>。为了进一步提高分析的灵敏度,通常选择SIM模式对目标离子进行监测。但是在对样品进行前处理的过程中难免会造成金刚烷类化合物的损失,这一定会影响最终检测结果的准确性。气相色谱—三重四级串联质谱仪(GC—MS—MS)较GC—MS具有更高的灵敏度和选择性,在SIM模式下,母离子通过第一重四级杆进行选择,然后在第二重四级杆中被氩分子撞碎,碎片离子通过第三重四级杆进行选择与检测,因此能很好地排除基质的干扰,极大地提高选择性和灵敏度<sup>[13-14]</sup>。但采用GC—MS—MS定量检测金刚烷类化合物的方法,是否需要前处理,以及经过一定前处理后对检测结果有什么影响,这方面的讨论尚为少见,而开展相关研究对于提高原油中金刚烷定量准确性、金刚烷标准的制定均具有重要意义。

本文就直接进样法和族组分分离法2种样品前处理方法,开展对比实验,通过检测结果来讨论前处理方法的影响,并最终确定不同密度原油金刚烷检测的最佳前处理方法。

## 1 实验部分

### 1.1 样品

选取准噶尔盆地内4个不同密度的原油样品进行对比实验,选取的样品基本代表了盆地内不同性质的原油,包括凝析油、轻质油、正常油和重质油,样品具体物性参数见表1。

### 1.2 实验分析

仪器分析采用Waters公司Quattro Micro型GC/MS/MS气质联用仪。GC系统采用AS3000自动进样器,进样量为1 μL,色谱柱为DB-1(50 m×0.32 mm×0.52 μm);升温程序为:初始温度50℃,保留5 min,以15℃/min升温至80℃,再以2.5℃/min升温至250℃,再以15℃/min升温至300℃,保留10 min;载气为氦气,流量为1.5 mL/min, EI电压为70 eV,传输管线和离子源的温度分别为300℃和250℃,灯丝发射电流为25 μA,熔剂接收延迟时间为12 min。金刚烷化合物的定量采用内

标定量法,采用的13种金刚烷标准样品购自挪威Chiron。

原油样品的2种前处理方法:(1)称取约50 mg的原油样品至4 mL的细胞瓶中,准确定量,加入适量正己烷后再超声10 min,使油样尽可能溶解,然后离心10 min;(2)将同一样品均分为2份,分别进行样品前处理,其中一份采用族组分分离的方法进行处理,另一份保存待用的样品则不经过任何进一步的前处理,直接进样进行GC—MS—MS分析;(3)族组分分离采用传统的柱色谱分离方法,首先装填硅胶/氧化铝层析柱,通过正己烷洗脱得到饱和烃组分,然后将这些正己烷洗脱液用氮气吹至0.5~1.0 mL,最后将浓缩的样品迅速进行GC—MS—MS分析,以避免挥发作用可能造成金刚烷组分的损失。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金刚烷类化合物含量测定方法验证

选择一个原油样品进行重复性对比实验,选取的样品仅用正己烷进行简单的稀释,超声完全溶解,并取上清液转移到2 mL的自动进样瓶,采用自动进样器进样,排除人为干扰,进行了超过5次的重复性实验。任意选取了2次检测结果进行对比分析,结果见图1、表2和表3。

从图1和表2中可以看出,采用实验建立的方法在原油中共检测出22个单金刚烷类化合物和10个双金刚烷类化合物,两次检测结果的色谱质谱图特征基本一致,无论是峰形还是出峰时间均相似,金刚烷类化合物的保留时间几乎一致,最大偏差不超过0.05 s,峰面积偏差基本在3%左右,最大不超过5%,各个金刚烷类化合物对应的峰形也很完整,分辨率高,没有受到基质的干扰。

在金刚烷类化合物相关参数的实际应用中,更多的是关注金刚烷化合物的异构化指标和浓度指标<sup>[15-17]</sup>,而非绝对含量,目前已构建的金刚烷化合物的异构化指标主要包括:

$$MAI = 1 - MA / (1 - MA + 2 - MA)$$

表1 准噶尔盆地不同密度原油样品物性参数

Table 1 Physical properties of crude oil samples of different density in Junggar Basi

样品	井名	深度/m	原油密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	黏度(50℃)/ (mPs·s)	油质	成熟度
MN001	玛纳001	2 516~2 522	0.778 3	1.50	凝析油	高成熟
H101	霍101	3 008~3 064	0.834 9	5.14	轻质油	成熟
XY22	夏盐22	2 720~2 728	0.862 3	13.60	正常油	成熟
J30	吉30	4 030.5~4 184	0.893 9	30.30	重质油	低成熟

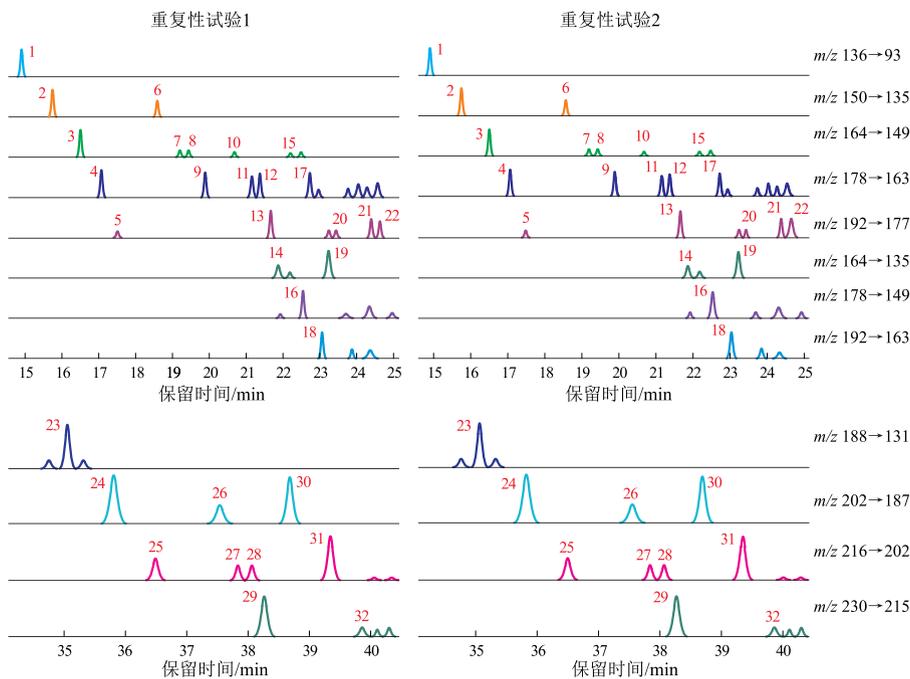


图 1 原油中金刚烷化合物分析重复性实验色谱质谱图对比

Fig.1 Comparison of repeating experimental chromatograms of diamondoids in crude oils

$$EAI = 1 - EA / (1 - EA + 2 - EA)$$

$$DMAI-1 = 1,3-DMA / (1,3-DMA + 1,2-DMA)$$

$$DMAI-2 = 1,3-DMA / (1,3-DMA + 1,4-DMA)$$

$$TMAI-1 = 1,3,5-TMA / (1,3,5-TMA + 1,3,4-TMA)$$

$$TMAI-2 = 1,3,5-TMA / (1,3,5-TMA + 1,3,6-TMA)$$

$$MDI = 4 - MD / (4 - MD + 1 - MD + 3 - MD)$$

$$DMDI-1 = 4,9-DMD / (4,9-DMD + 3,4-DMD)$$

$$DMDI-2 = 4,9-DMD / (4,9-DMD + 4,8-DMD)$$

金刚烷化合物的浓度指标通常选择 2 个或 2 类金刚烷化合物作比值,如单金刚烷含量/双金刚烷含量(A/D),单金刚烷类总含量/双金刚烷类总含量(As/Ds),甲基单金刚烷类总含量/二甲基单金刚烷类总含量(MAs/DMA),甲基单金刚烷类总含量/甲基双金刚烷类总含量(MAs/MDs),二甲基单金刚烷类总含量/甲基双金刚烷类总含量(DMA/MDs)等。从表 3 中可以看出,指标的偏差值绝大多数小于 1%,最大偏差为 1.4%,说明本实验建立的金刚烷类化合物检测方法非常可靠,仪器稳定性良好。

### 2.2 不同前处理方法对含量测定的影响

在 2 种样品前处理方法中,可以认为直接进样法中金刚烷类化合物无损失,并以该方法得到的结果作为参照体系,来评价族组分分离法对金刚烷测定结果的影响。实验结果见图 2 和表 4,表 4 列出了 2 种前处理方法后测定得到的原油中每个金刚

烷类化合物的浓度,其中损失率是指族组分分离法处理后得到的金刚烷类化合物浓度相对直接进样法的损失比例。损失率若为正值,表示族组分分离法相对直接进样法,金刚烷类化合物浓度降低;若为负值,表示族组分分离法相对直接进样法,金刚烷类化合物浓度增加。

从实验结果可以看出,相比直接进样法,族组分分离法造成各个单金刚烷类化合物的损失,仅有 J30 样品中的 1,2,5,7-TeMA、1,3,5,6-TeMA 和 1,2,3,5-TeMA 损失率小于 0,表明族组分分离法导致测定的金刚烷含量有所提升,这主要是由于 J30 原油样品成熟度相对较低,其金刚烷化合物含量太低,测量误差较大造成的。双金刚烷损失率中,族组分分离法损失率小于 0 的现象明显增多,甚至部分双金刚烷化合物在直接进样法下未达到检出限或者定量要求,但通过族组分分离前处理后能够检出,这一方面是由于双金刚烷类化合物含量明显低于单金刚烷类化合物含量,测量误差更大造成的;另一方面也说明族组分分离方法更有利于低含量金刚烷类化合物,特别是受挥发作用影响小的双金刚烷类化合物富集,更有利于仪器检出。

另外,从单金刚烷类化合物总含量的损失来看,MN001、H101、XY22 和 J30 样品损失率分别为 20.3%、20.5%、2.9%、12.4%,说明对于密度越小、挥发性越大的原油样品,其单金刚烷类化合物经过族组分分离处理后损失率更大,受影响更严重。

表2 原油中金刚烷化合物含量分析重复性实验数据对比

Table 2 Comparison of repeating experimental data of diamondoid content in crude oils

峰号	化合物		保留时间/s		峰面积		偏差/%
	名称	缩写	I	II	I	II	
1	金刚烷	A	14.90	14.90	16 675 420	16 163 048	3.20
2	1-甲基金刚烷	1-MA	15.74	15.74	87 169 491	84 891 727	2.70
3	1,3-二甲基金刚烷	1,3-DMA	16.50	16.50	114 146 164	111 334 378	2.50
4	1,3,5-三甲基金刚烷	1,3,5-TMA	17.06	17.06	15 802 698	15 419 298	2.50
5	1,3,5,7-四甲基金刚烷	1,3,5,7-TeMA	17.49	17.49	1 650 336	1 602 025	3.00
6	2-甲基金刚烷	2-MA	18.57	18.56	63 455 111	61 442 665	3.30
7	1,4-二甲基金刚烷(顺)	1,4-DMA(cis)	19.19	19.19	33 263 885	32 246 621	3.20
8	1,4-二甲基金刚烷(反)	1,4-DMA(trans)	19.43	19.43	32 443 427	31 798 565	2.00
9	1,3,6-三甲基金刚烷	1,3,6-TMA	19.88	19.88	19 586 417	19 015 655	3.00
10	1,2-二甲基金刚烷	1,2-DMA	20.69	20.69	28 924 675	28 027 048	3.20
11	1,3,4-三甲基金刚烷(顺)	1,3,4-TMA(cis)	21.15	21.15	19 710 104	19 183 067	2.70
12	1,3,4-三甲基金刚烷(反)	1,3,4-TMA(trans)	21.38	21.38	19 126 821	18 773 589	1.90
13	1,2,5,7-四甲基金刚烷	1,2,5,7-TeMA	21.66	21.67	8 194 503	7 992 695	2.50
14	1-乙基金刚烷	1-EA	21.86	21.86	7 553 953	7 283 981	3.70
15	2,6-+2,4-二甲基金刚烷	2,6-+2,4-DMA	22.18	22.19	19 163 747	18 601 130	3.00
16	1-乙基-3-甲基金刚烷	1-E-3-MA	22.54	22.54	9 061 392	8 666 767	4.60
17	1,2,3-三甲基金刚烷	1,2,3-TMA	22.72	22.73	21 947 174	21 299 672	3.00
18	1-乙基-3,5-二甲基金刚烷	1-E-3,5-DMA	23.06	23.05	2 720 856	2 690 683	1.10
19	2-乙基金刚烷	2-EA	23.23	23.23	19 677 778	19 076 017	3.20
20	1,3,5,6-四甲基金刚烷	1,3,5,6-TeMA	23.42	23.42	2 249 487	2 222 377	1.20
21	1,2,3,5-四甲基金刚烷	1,2,3,5-TeMA	24.40	24.41	6 538 226	6 451 992	1.30
22	1-乙基-3,5,7-三甲基金刚烷	1-E-3,5,7-TMA	24.60	24.60	8 765 205	8 709 664	0.60
23	双金刚烷	D	35.07	35.08	4 168 032	3 973 283	4.90
24	4-甲基双金刚烷	4-MD	35.83	35.83	20 334 095	19 636 778	3.60
25	4,9-二甲基双金刚烷	4,9-DMD	36.51	36.52	5 730 016	5 516 490	3.90
26	1-甲基双金刚烷	1-MD	37.56	37.56	9 510 263	9 387 863	1.30
27	1,4-+2,4-二甲基双金刚烷	1,4+1,2-DMD	37.84	37.84	3 391 234	3 321 998	2.10
28	4,8-二甲基双金刚烷	4,8-DMD	38.05	38.05	3 595 470	3 476 310	3.40
29	1,4,9-三甲基双金刚烷	1,4,9-TMD	38.27	38.29	2 177 884	2 142 075	1.70
30	3-甲基双金刚烷	3-MD	38.68	38.69	19 970 373	19 549 491	2.20
31	3,4-二甲基双金刚烷	3,4-DMD	39.34	39.35	10 895 911	10 719 764	1.60
32	3,4,9-三甲基双金刚烷	3,4,9-TMD	39.86	39.87	535 120	526 203	1.70

注: I、II为重复性实验编号。

表3 原油中金刚烷化合物异构化指标及浓度指标重复性实验对比

Table 3 Comparison of the isomerization index and concentration index repeatability of diamondoids in crude oils

指标	重复性实验编号		偏差/%	指标	重复性实验编号		偏差/%	
	I	II			I	II		
金刚烷异构化指标	MAI	0.66	0.66	0.20	As/Ds	12.32	12.25	0.60
	EAI	0.53	0.53	0.30	A/D	4.46	4.50	0.80
	DMAI-1	0.80	0.80	0.10	A/1-MA	0.45	0.45	0.50
	DMAI-2	0.64	0.64	0.00	1-MA/1,3-DMA	0.73	0.73	0.20
	TMAI-1	0.29	0.29	0.10	1-MA/4-MD	0.29	0.29	0.30
	TMAI-2	0.45	0.45	0.30	MAs/DMAs	7.74	7.74	0.00
	MDI	0.41	0.40	1.00	A/MAs	0.56	0.56	0.20
	DMDI-1	0.35	0.34	1.40	MAs/MDs	4.82	4.76	1.20
	DMDI-2	0.61	0.61	0.20	DMAs/MDs	8.64	8.56	0.90

4个样品中双金刚烷类化合物总含量的损失率分别为7.9%,5.1%,12.9%,11.5%,相对于单金刚烷

类化合物总含量的损失率更小,这是由于双金刚烷类化合物的沸点高于单金刚烷类化合物,稳定性更

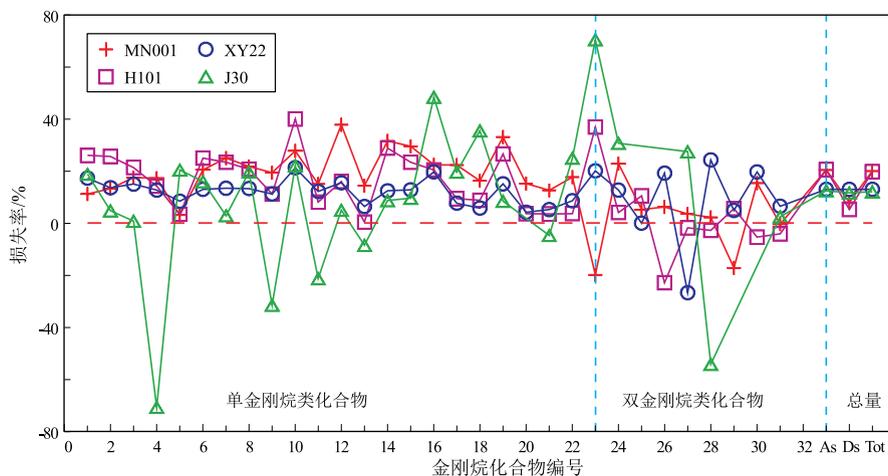


图 2 原油经过 2 种前处理方法得到的金刚烷类化合物含量对比

As. 单金刚烷类化合物总含量; Ds. 双金刚烷类化合物总含量; Tot. 金刚烷类化合物总含量

Fig.2 Comparison of diamondoid content in crude oils obtained by two pretreatment method

高, 相对难以挥发损失。

MN001、H101、XY22 和 J30 样品的金刚烷类化合物总含量的损失率分别为 19.9%、19.7%、12.9%、12.0%, 与对应样品的单金刚烷类化合物总含量的损失率相似, 也说明在实际样品中单金刚烷类化合物含量远高于双金刚烷类化合物, 在前处理过程中金刚烷类化合物的损失主要来自单金刚烷类化合物。因此, 相对于直接进样法, 族组分分离法会造成金刚烷类化合物较大损失, 尤其是对单金刚烷类化合物, 密度小的样品金刚烷类化合物损失率越大, 这可能与原油物理性质有关, 即轻质油更容易挥发, 从而造成更多金刚烷的损失。

### 2.3 不同前处理方法对参数测定的影响

由图 3 和表 5 可见, 2 种前处理方法下金刚烷类化合物异构化指标变化不大, 偏差基本小于 10%, 说明短时间的挥发损失和短距离的地质色层效应对金刚烷类化合物同分异构体之间的影响差别较小, 也说明同分异构体的物理性质比较相似。但对于 J30 样品, 金刚烷类化合物异构化指标偏差稍大, 主要是由于金刚烷类化合物含量较低, 定量误差较大造成的。这从 2 种前处理方法下同一个样品的双金刚烷类异构化指标 (MDI、DMDI-1、DMDI-2) 的偏差大于单金刚烷类异构化指标 (MAI、EAI、DMAI-1、DMAI-2、TMAI-1、TMAI-2) 的偏差可以证实, 因为双金刚烷类化合物含量远小于单金刚烷类化合物, 定量误差影响更大。

对于金刚烷浓度指标, 2 种前处理方法下不同指标的偏差变化范围较大, 其中单/单金刚烷类化合物或双/双金刚烷类化合物类型的溶度指标偏差相对较小, 大都小于 6%, 如 A/1-MA、1-MA/

1,3-DMA、A/MAs; 单/双金刚烷类化合物类型的浓度指标偏差较大, 包括 As/Ds、A/D、1-MA/4-MD、MAs/MDs、DMAs/MDs, 偏差大都超过 6%。这是由于样品经过族组分分离法前处理后, 单金刚烷类化合物的损失率大于双金刚烷类化合物, 两者损失不同步, 导致单/双金刚烷类化合物类型的溶度指标偏差更大。至于 J30 样品, 大多数浓度指标偏差都很大, 大都超过 20%, 主要原因是原油成熟度低, 金刚烷浓度低, 定量误差较大。因此, 族组分分离法前处理对金刚烷类化合物指标的影响较大, 尤其是对浓度指标, 这会严重影响其应用, 所以应该避免复杂的前处理。

考虑到族组分分离法会造成原油中金刚烷类化合物的损失, 尤其是单金刚烷类化合物损失较大, 更为重要的是, 过多的前处理会对金刚烷类化合物指标尤其是浓度指标造成明显的影响, 严重影响其应用, 而直接进样法处理过程简单, 尽可能的减少了样品中各金刚烷类化合物的损失, 且能达到检测要求。同时对于准噶尔盆地, 大部分原油类型都为成熟—高成熟的正常油、轻质油和凝析油, 仅有少量低熟油, 而且金刚烷浓度指标具有非常重要的应用, 因此选择直接进样法作为准噶尔盆地原油中金刚烷类化合物测定的最佳前处理方法, 对于部分低熟原油样品可考虑使用族组分分离法进行处理。

## 3 结论

(1) 利用 GC—MS—MS 方法对原油中金刚烷类化合物定量检测具有灵敏度高、分辨率高、稳定性好的优点, 对样品也不需要繁琐的前处理, 只需

表4 两种前处理方法得到的金刚烷类化合物含量对比

Table 4 Comparison of diamondoid content in crude oils obtained by two pretreatment methods

峰号	名称	直接进样法/ $10^{-6}$				族组分分离法/ $10^{-6}$				损失率/%			
		MN001	H101	XY22	J30	MN001	H101	XY22	J30	MN001	H101	XY22	J30
1	A	193.37	34.26	13.15	0.76	171.99	25.40	10.90	0.62	11.10	25.90	17.20	18.70
2	1-MA	382.10	61.98	27.65	0.81	332.12	46.20	23.91	0.77	13.10	25.50	13.50	4.70
3	1,3-DMA	241.33	37.16	20.88	0.39	199.31	29.26	17.76	0.39	17.40	21.30	14.90	0.70
4	1,3,5-TMA	87.67	11.75	7.83	0.04	72.58	10.10	6.84	0.07	17.20	14.10	12.60	-70.80
5	1,3,5,7-TeMA	8.64	1.37	0.73	0.02	8.38	1.32	0.67	0.01	3.00	3.30	8.30	20.30
6	2-MA	320.62	59.81	25.03	1.18	255.14	44.94	21.80	1	20.40	24.90	12.90	15.90
7	1,4-DMA(cis)	206.67	34.12	17.54	0.40	155.27	26.17	15.21	0.39	24.90	23.30	13.30	2.80
8	1,4-DMA(trans)	198.67	32.96	16.84	0.45	155.49	26.17	14.62	0.36	21.70	20.60	13.20	19.60
9	1,3,6-TMA	165.34	25.34	15.37	0.21	133.38	22.53	13.67	0.28	19.30	11.10	11.10	-31.60
10	1,2-DMA	143.34	31.54	18.78	0.60	103.70	18.97	14.79	0.47	27.70	39.90	21.20	22.00
11	1,3,4-TMA(cis)	126.01	18.38	14.47	0.21	107.22	16.90	12.72	0.25	14.90	8.00	12.10	-21.40
12	1,3,4-TMA(trans)	125.16	19.25	14.95	0.29	77.95	16.20	12.65	0.27	37.70	15.90	15.40	4.90
13	1,2,5,7-TeMA	61.48	8.08	7.21	0.06	52.71	8.05	6.75	0.06	14.30	0.30	6.30	-8.60
14	1-EA	50.98	9.61	4.90	0.95	34.91	6.85	4.30	0.87	31.50	28.70	12.30	8.60
15	2,6-+2,4-DMA	117.58	23.50	14.00	0.85	83.02	18.02	12.22	0.77	29.40	23.30	12.70	9.50
16	1-E-3-MA	57.91	9.75	6.79	0.84	45.00	7.76	5.46	0.43	22.30	20.40	19.60	48.30
17	1,2,3-TMA	196.46	29.83	22.95	0.61	152.94	27.06	21.20	0.49	22.20	9.30	7.60	19.50
18	1-E-3,5-DMA	21.28	3.19	2.44	0.21	17.84	2.92	2.30	0.14	16.20	8.70	5.70	35.40
19	2-EA	114.23	23.06	14.66	1.57	76.53	16.94	12.47	1.44	33.00	26.50	15.00	8.30
20	1,3,5,6-TeMA	19.78	1.93	3.47	0	16.78	1.87	3.33	0.04	15.10	3.50	4.10	-
21	1,2,3,5-TeMA	74.97	12.67	7.58	0.53	65.59	12.23	7.19	0.56	12.50	3.40	5.10	-4.80
22	1-E-3,5,7-TMA	117.40	19.31	14.12	0.42	96.78	18.61	12.92	0.31	17.60	3.60	8.50	24.90
23	D	13.14	5.91	3.92	2.82	15.76	3.74	3.13	0.84	-20.00	36.80	20.00	70.40
24	4-MD	24.18	4.94	3.98	4.36	18.70	4.74	3.48	3.03	22.70	4.00	12.60	30.60
25	4,9-DMD	6.83	1.09	1.72	0	6.48	0.98	1.72	0	5.10	10.40	-0.10	-
26	1-MD	7.81	1.75	1.68	0	7.34	2.15	1.36	1.61	6.10	-23.00	19.10	-
27	1,4+1,2-DMD	4.02	0.69	0.79	0.46	3.88	0.70	1	0.33	3.40	-1.90	-26.80	27.40
28	4,8-DMD	3.97	0.96	1.04	0.38	3.89	0.99	0.79	0.59	2.10	-2.90	24.20	-54.30
29	1,4,9-TMD	1.68	0.50	0.50	0	1.98	0.47	0.48	0.07	-17.30	5.50	4.80	-
30	3-MD	36.92	9.04	6.58	0	31.26	9.54	5.29	0.56	15.30	-5.50	19.60	-
31	3,4-DMD	18.07	3.45	5.26	0.81	18.17	3.60	4.93	0.79	-0.50	-4.20	6.40	2.40
32	3,4,9-TMD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33	As	3 031.01	508.88	291.35	11.40	2 414.65	404.47	253.69	9.99	20.30	20.50	12.90	12.40
34	Ds	116.63	28.34	25.48	8.83	107.46	26.91	22.18	7.82	7.90	5.10	12.90	11.50
35	Total	3 147.64	537.22	316.83	20.23	2 522.11	431.38	275.87	17.81	19.90	19.70	12.90	12.00

注:As表示单金刚烷类化合物总含量,Ds表示双金刚烷类化合物总含量,Total表示金刚烷类化合物总含量。

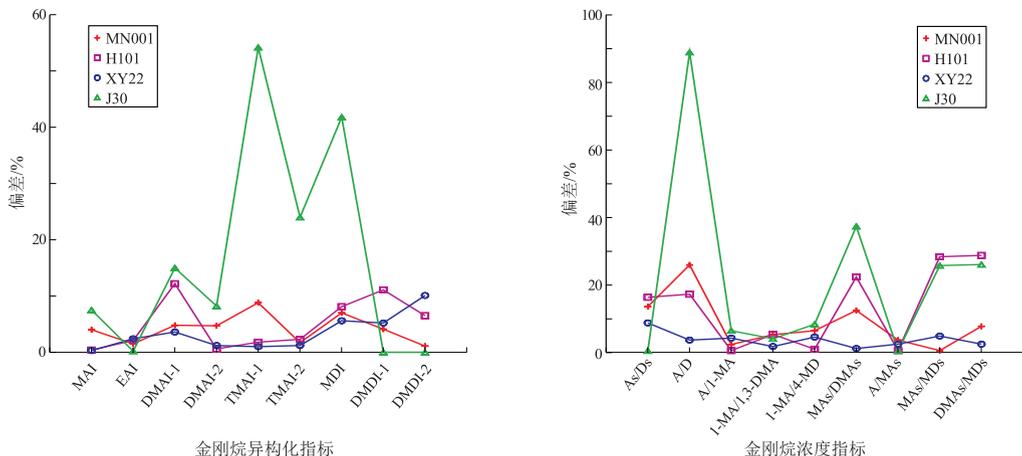


图3 原油经过两种前处理方法后金刚烷化合物异构化指标和浓度指标对比偏差

Fig.3 Comparison of isomerization index and concentration index of diamondoids obtained by two pretreatment methods

表 5 直接进样法和族组分分离法两种原油前处理方法得到的金刚烷类化合物指标对比

Table 5 Comparison of isomerization index and concentration index of diamondoids obtained by two pretreatment methods

指标及名称	直接进样法				族组分分离法				偏差/%				
	MN001	H101	XY22	J30	MN001	H101	XY22	J30	MN001	H101	XY22	J30	
金刚烷异构化指标	MAI	0.54	0.51	0.52	0.41	0.57	0.51	0.52	0.44	4.00	0.40	0.30	7.50
	EAI	0.31	0.29	0.25	0.38	0.31	0.29	0.26	0.38	1.50	2.10	2.40	0.20
	DMAI-1	0.63	0.54	0.53	0.39	0.66	0.61	0.55	0.45	4.80	12.20	3.60	15.00
	DMAI-2	0.37	0.36	0.38	0.31	0.39	0.36	0.37	0.34	4.70	0.60	1.20	8.20
	TMAI-1	0.26	0.24	0.21	0.07	0.28	0.23	0.21	0.11	8.80	1.80	1.00	54.20
	TMAI-2	0.35	0.32	0.34	0.16	0.35	0.31	0.33	0.20	1.70	2.30	1.20	24.00
	MDI	0.35	0.31	0.32	1.00	0.33	0.29	0.34	0.58	7.00	8.10	5.60	41.80
	DMDI-1	0.27	0.24	0.25		0.26	0.21	0.26		4.10	11.10	5.20	
	DMDI-2	0.63	0.53	0.62		0.62	0.50	0.69		1.10	6.50	10.10	
金刚烷浓度指标	As/Ds	25.99	17.95	11.44	1.28	22.47	15.03	10.44	1.28	13.50	16.30	8.70	0.40
	A/D	14.72	5.80	3.36	0.27	10.91	6.79	3.48	0.51	25.90	17.20	3.60	174.30
	A/1-MA	0.51	0.55	0.48	0.94	0.52	0.55	0.46	0.88	2.30	0.50	4.20	6.40
	1-MA/1,3-DMA	1.58	1.67	1.32	2.09	1.67	1.58	1.35	2.01	5.20	5.30	1.70	4.00
	1-MA/4-MD	15.80	12.54	6.95	0.19	17.76	9.74	6.88	0.26	6.40	0.90	4.50	8.30
	MAAs/DMAAs	0.77	0.76	0.60	0.74	0.84	0.77	0.61	0.74	12.40	22.30	1.10	37.30
	A/MAAs	0.28	0.28	0.25	0.38	0.29	0.28	0.24	0.35	3.60	0.50	2.40	0.40
	MAAs/MDs	10.20	7.74	4.30	0.46	10.25	5.55	4.51	0.34	0.50	28.30	4.80	25.70
	DMAAs/MDs	13.17	10.12	7.19	0.62	12.16	7.22	7.37	0.46	7.70	28.70	2.40	26.00

简单的稀释。

(2) 通过对比族组分分离法和直接进样法 2 种原油前处理方法, 发现族组分分离法会造成原油中分子量小、易于挥发的金刚烷类化合物损失, 分子量大的金刚烷类化合物富集, 导致金刚烷浓度指标存在较大的偏差, 建议进行金刚烷类化合物分析时采用直接进样的方法, 而对低熟原油可采用族组分分离法进行前处理。

#### 参考文献:

- [1] 曾凡刚, 程克明. 利用双金刚烷指标研究下古生界海相碳酸盐岩的热成熟度[J]. 地质地球化学, 1998, 26(3): 16-20.  
ZENG Fangang, CHENG Keming. Thermal maturity of Lower Palaeozoic marine carbonate rocks: a double adamantane index study[J]. Geology-Geochemistry, 1998, 26(3): 16-20.
- [2] STOUT S A, DOUGLAS G S. Diamondoid hydrocarbons: application in the chemical fingerprinting of natural gas condensate and gasoline[J]. Environmental Forensics, 2004, 5(4): 225-235.
- [3] DAHL J E, MOLDOWAN J M, PETERS K E, et al. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking[J]. Nature, 1999, 399(6731): 54-57.
- [4] 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.
- [5] 任康绪, 黄光辉, 肖中尧, 等. 大宛齐原油金刚烷类化合物及其在油气运移中的应用[J]. 中国石油勘探, 2012(2): 27-31.  
REN Kangxu, HUANG Guanghui, XIAO Zhongyao, et al. Application of diamondoids to hydrocarbon migration in Dawanqi oil-field, Tarim Basin[J]. China Petroleum Exploration, 2012(2):

27-31.

- [6] Wingert W S.G.C.-M.S. analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleum[J]. Fuel, 1992, 71(1): 37-43.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] ZHANG Shuichang, HUANG Haiping, XIAO Zhongyao, et al. Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China. Part 2: maturity assessment[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(8): 1215-1225.
- [11] 张万峰, 童婷, 李东浩, 等. 原油中金刚烷化合物的高效分析方法[J]. 石油实验地质, 2015, 37(6): 796-801.  
ZHANG Wanfeng, TONG Ting, LI Donghao, et al. A novel method for the determination of diamondoids in crude oils[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2015, 37(6): 796-801.
- [12] 张魁英, 杨佰娟, 郑立, 等. 基于原油中金刚烷指纹半定量分析进行原油鉴别[J]. 分析化学, 2011, 39(4): 496-500.  
ZHANG Kuiying, YANG Baijuan, ZHENG Li, et al. Crude oil identification based on diamondoid fingerprinting concentrations by semiquantitative method[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(4): 496-500.

[14] 刘志杰,卢振权,张伟,等.莺歌海盆地中央泥底辟带东方区与乐东中深层成藏地质条件[J].海洋地质与第四纪地质,2015,35(4):49-61.  
LIU Zhijie,LU Zhenquan,ZHANG Wei,et al.Assessment of accumulation conditions for medium-deep oil in Ledong area of the central diapir belt,Yinggehai Basin[J].Marine Geology & Quaternary Geology,2015,35(4):49-61.

[15] 李冰.SEC 标准确定容积法储量计算参数[J].石油实验地质,2014,36(3):381-384.  
LI Bing.Determination of parameters for volumetric method based on SEC rules [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2014, 36(3):381-384.

[16] 杨琳,李晓平,唐灵,等.物质平衡法在水侵气藏中的新应用[J].天然气技术,2009,13(6):20-21.  
YANG Lin,LI Xiaoping,TANG Ling,et al.New application of material balance method to water-encroached gas reservoir[J]. Natural Gas Technology,2009,13(6):20-21.

[17] 辛翠平,王永科,徐云林,等.修正的流动物质平衡法计算致密气藏动态储量[J].特种油气藏,2018,25(2):95-98.  
XIN Cuiping,WANG Yongke,XU Yunlin,et al.Tight gas reservoir dynamic reserve calculation with modified flowing material balance[J].Special Oil & Gas Reservoirs,2018,25(2):95-98.

[18] 张茂林,袁恩,梅海燕,等.新型页岩气藏物质平衡方程[J].断块油气田,2017,24(3):396-400.  
ZHANG Maolin,YUAN En,MEI Haiyan,et al.New material balance equation for shale gas reservoir[J].Fault-Block Oil and Gas Field,2017,24(3):396-400.

[19] 陆江,邓孝亮.非线性统计法在油气资源评价中的应用[J].特种油气藏,2018,25(3):170-176.  
LU Jiang,DENG Xiaoliang.Application of nonlinear statistics in hydrocarbon resource assessment[J].Special Oil & Gas Reservoirs,2018,25(3):170-176.

[20] 姜平,王雯娟,陈健,等.崖城 13-1 气田高效开发策略与实践[J].中国海上油气,2017,29(1):52-58.  
JIANG Ping,WANG Wenjuan,CHEN Jian,et al.Strategies and practices of efficient development in YC13-1 gas field[J].China Offshore Oil and Gas,2017,29(1):52-58.

[21] 汤明光,刘清华,张风波,等.崖城 13-1 气田凝析水产出变化规律研究[J].石油化工应用,2016,35(6):40-44.  
TANG Mingguang,LIU Qinghua,ZHANG Fengbo,et al.Study on the condensate water-producing law in the Yacheng 13-1 gasfield[J].Petrochemical Industry Application,2016,35(6):40-44.

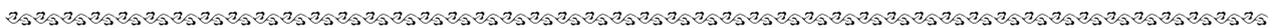
[22] 赵东娜,朱筱敏,林金成,等.南海琼东南盆地崖 13-1 气田古近系陵水组海陆过渡带沉积特征及演化[J].古地理学报,2014,16(3):385-400.  
ZHAO Dongna,ZHU Xiaomin,LIN Jincheng,et al.Sedimentary characteristics and evolution of transitional belt of the Paleogene Lingshui Formation in YA13-1 gasfield of Qiongdongnan Basin, South China Sea[J].Journal of Palaeogeography,2014,16(3):385-400.

[23] 耿新中,刘学凯,张文娟,等.压缩机降压采气系统压损分析与适应性研究[J].断块油气田,2015,22(6):837-840.  
GENG Xinzong,LIU Xuekai,ZHANG Wenjuan,et al.Pressure loss analysis and compatibility research on compressor depressurized gas production system [J]. Fault - Block Oil and Gas Field,2015,22(6):837-840.

[24] 姜平,于兴河,黄月银,等.储层精细描述在东方 1-1 气田中的应用[J].地质前缘,2012,19(2):87-94.  
JIANG Ping,YU Xinghe,HUANG Yueyin,et al.Application of reservoir characterization techniques in DF1-1 gas field [J]. Earth Science Frontiers,2012,19(2):87-94.

[25] 董伟良,黄保家.东方 1-1 气田天然气组成的不均一性与幕式充注[J].石油勘探与开发,1999,26(2):15-18.  
DONG Weiliang,HUANG Baojia.Heterogeneity of natural gases and the episodic charging process:a case study for Dongfang 1-1 gas field,Yinggehai Basin[J].Petroleum Exploration and Development,1999,26(2):15-18.

(编辑 黄娟)



(上接第 922 页)

[13] LIANG Qianyong,XIONG Yongqiang,FANG Chenchen,et al. Quantitative analysis of diamondoids in crude oils using Gas Chromatography - Triple Quadrupole Mass Spectrometry [J]. Organic Geochemistry,2012,43:83-91.

[14] 梁前勇,熊永强,房忱琛,等.两种测定原油中金刚烷类化合物方法的对比研究[J].地球化学,2012,41(5):433-441.  
LIANG Qianyong,XIONG Yongqiang,FANG Chenchen,et al. Comparison of two methods for the determination of diamondoids in crude oils[J].Geochimica,2012,41(5):433-441.

[15] 陈致林,刘旋,金洪蕊,等.利用双金刚烷指标研究济阳坳陷凝析油的成熟度和类型[J].沉积学报,2008,26(4):705-708.  
CHEN Zhilin,LIU Xuan,JIN Hongrui,et al.Study on condensate maturity and type using methyl diamantane parameter[J]. Acta Sedimentologica Sinica,2008,26(4):705-708.

[16] 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,CHEN Honghan.Discussion and application of the maturity indicators of methyl double diamantane hydrocarbons [J]. Geological Science and Technology Information, 2007,26(1):71-76.

[17] 马安来.金刚烷类化合物在有机地球化学中的应用进展[J].天然气地球科学,2016,27(5):851-860.  
MA Anlai.New advancement in application of diamondoids on organic geochemistry [J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(5):851-860.

(编辑 徐文明)