

引用格式:王瑞林,王霆,朱光有,等.原油中金刚烷同系物同分异构体丰度差异及影响机制——以塔里木盆地轮古地区为例[J].天然气地球科学,2022,33(12):2087-2099.

WANG Ruilin, WANG Ting, ZHU Guangyou, et al. Abundance difference and influence mechanism of different diamondoid isomers in crude oil: Taking Lungu area of Tarim Basin as an example[J]. Natural Gas Geoscience, 2022, 33(12): 2087-2099.

DOI: 10.11764/j.issn.1672-1926.2022.07.012

原油中金刚烷同系物同分异构体丰度差异及影响机制

——以塔里木盆地轮古地区为例

王瑞林¹, 王霆^{1,2}, 朱光有³, 王萌³, 张志遥⁴, 文志刚¹

(1. 油气地球化学与环境湖北省重点实验室 长江大学资源与环境学院, 湖北 武汉 430100;

2. 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;

4. 中国地质大学(武汉)资源学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:塔里木盆地轮古地区原油主要受到了气洗与热裂解这2种次生作用影响,使得原油具有较高丰度的金刚烷组分。采用GC-MS-MS技术定量表征全油中的金刚烷系列化合物,分析了不同成熟度油样中各金刚烷及其同系物同分异构体的相对丰度,发现无论是金刚烷同分异构体还是金刚烷同系物之间,均表现出以下特征:成熟度较低的油样中仲碳位取代的金刚烷占优,而成熟度较高的原油中叔碳位取代的金刚烷较高。这表明原油中金刚烷同系物异构体的丰度差异可以作为区分油样成熟度的定性指标。从化学机理方面应用价键理论分析认为,仲碳位取代金刚烷异构体中1个 sp^3 杂化轨道被C—H单键占据,叔碳位取代金刚烷异构体4个 sp^3 杂化轨道均被C—C单键占据,所以叔碳位取代金刚烷的原子轨道重合度高,键能大,可能是金刚烷系列中甲基取代在叔碳位比在仲碳位的热稳定性更高的本质原因。同时随着金刚烷碳数增加,化合物饱和蒸气压递减的物理性质也解释了气洗作用对金刚烷系列化合物差异化富集的现象。

关键词:气洗;热裂解;金刚烷;同分异构体;塔里木盆地

中图分类号:TE122.1⁺13

文献标志码:A

文章编号:1672-1926(2022)12-2087-13

0 引言

金刚烷类化合物是一类具有笼状互锁分子结构的仅含碳和氢元素且分子内以单键相连、不饱和度随着笼数增加而递增的脂环族烷烃。正是这种笼状结构使得金刚烷的热稳定性较烷烃中同碳数饱和烃高。从金刚烷的键线式分子结构可以看出单金刚烷与双金刚烷分子仅有叔碳和仲碳这两级碳(图1)。单金刚烷中叔碳位为:1、3、5和7号位;仲碳位为:2、4、6、8、9和10号位。双金刚烷中叔碳

位为:1、2、4、6、7、9、11和12号位;仲碳位为:3、5、8、10、13和14号位。由于金刚烷分子是中心对称结构,甲基取代单金刚烷仅存在1-甲基单金刚烷和2-甲基单金刚烷2种同分异构体。同时类似于1,2,5-三甲基单金刚烷这类理论上存在的金刚烷化合物可能由于丰度过低暂未被检出。当在不同位点发生甲基取代时,就形成了取代位不同的金刚烷构造异构体。其中叔碳位(也称为桥头碳)取代金刚烷异构体比仲碳取代异构体有更高的热稳定性^[1-3],这与同分异构体之间由分子结构不同导致的物理化

收稿日期:2022-06-27;修回日期:2022-08-01;网络首发日期:2022-10-31.

基金项目:中国石油“十四五”上游领域前瞻性基础性项目“海相碳酸盐岩成藏理论与勘探技术研究”(编号:2021DJ05);有机地球化学国家重点实验室开放基金课题“沉积有机质中中长链芳香化烃二烯类分子单体烃碳同位素组成研究及其地球化学意义”(编号:SKLOG202019);国家自然科学基金课题“沉积岩石中四萜类大分子生物标志物单体烃碳同位素组成研究及其地球化学意义”(编号:41802152)联合资助.

作者简介:王瑞林(1997-),男,湖北仙桃人,硕士研究生,主要从事油气地球化学研究. E-mail: richardwrl@163.com.

通信作者:王霆(1984-),男,湖北荆州人,副教授,博士,主要从事油气地球化学研究. E-mail: tw@yangtzeu.edu.cn.

学性质差异有关。同时这种异构体之间的差异有助于探究原油所遭受不同次生作用的差别。前人根据这些金刚烷的分布差异提出了一系列指标,例如:甲基单金刚烷指数(MAI)和甲基双金刚烷指数(MDI)可作为成熟度参数指标^[4-6]; (3-+4-)甲基双金刚烷的质量分数能反映原油裂解程度^[7]; (1-+2-)甲基单金刚烷与金刚烷的比值和生物降解程度有关^[8-9]。

此外,金刚烷异构体之间的丰度差异以及金刚烷同系物的分布不同均与原油所遭受的次生作用有密切联系。由于塔里木盆地独特的地质背景^[10-13]和多种次生作用^[14-16]对原油的复合改造,使部分地区原油中能检出较高丰度金刚烷类及衍生化合物,如金刚烷^[17-18]、硫代金刚烷^[13,15]、金刚烷硫醇^[19]和乙基桥键金刚烷等^[14]。塔里木盆地烃源岩生成的游离单金刚烷和双金刚烷分别仅占单金刚烷与双金刚烷最大产率的29.5%和36.2%,而主要金刚烷产率贡献则由晚期原油热裂解提供^[20]。单金刚烷主要在1.0%~2.3%等效镜质体反射率(EasyR_o)范围内产生,双金刚烷主要在1.6%~2.7%等效镜质体反射率范围内产生,且以饱和烃组分热裂解为主,分别占该阶段生成单金刚烷总量的58%~72%和双金刚烷总量的25%~62%^[20]。金刚烷的饱和蒸气压与其分子量和分子结构有直接关系,一些金刚烷比值如:A/1-MA、1-MA/1EA、1-MA/4-MD、A/D和1,3-DMA/4,9-DMD随着蒸发分馏而逐渐降低,但双金刚烷比值如:MDI、DMDI-1和DMDI-2等受气洗影响程度较小,可结合单金刚烷比值与双金刚烷比值,共同反映原油受气洗作用改造程度^[21]。而塔里木盆地轮古地区原油处于中等热演化程度,受到不同程度的热裂解与气洗作用的影响^[22-23]。因此,相较于常规原油,轮古地区原油中有较高的金刚烷含量。本文研究以塔里木盆地轮古地区原油样品为例,通过分析原油中金刚烷各构造异构体之间与同系物之间丰度差异,探究金刚烷化合物在中—高演化地区油气地球化学研究中的作用。

1 研究区地质概况

轮古地区位于塔里木盆地塔北隆起,可划分为轮古西、轮古中和轮古东3个区域。轮古地区主体位于轮南低凸起,由轮南断垒带、中部斜坡带、桑塔木断垒带、南部斜坡带、轮古西斜坡带和轮古东斜坡带6个次级构造单元组成^[24](图2)。该区域广泛发育凝析气藏,且气藏主要分布于奥陶系、石炭系

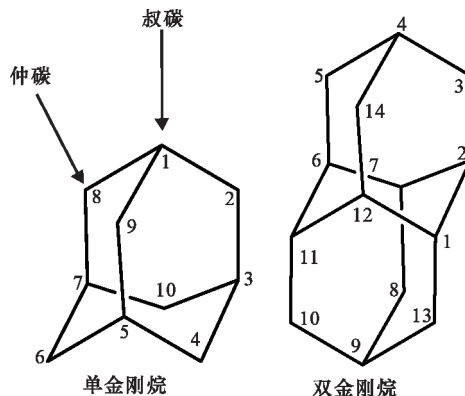


图1 单金刚烷和双金刚烷键线式分子结构

Fig.1 Bond-line molecular structure diagrams of adamantane and diamantane

以及三叠系的储层之中^[25]。受控于烃源岩母质类型、油气充注多期次和各类次生作用影响,轮古地区奥陶系存在多种油气藏类型。该地区油气藏主要以油藏、轻质油藏和凝析气藏为主,埋深介于5 900~7 000m之间,地层温度最高达145℃,地层压力高达67 MPa^[26]。

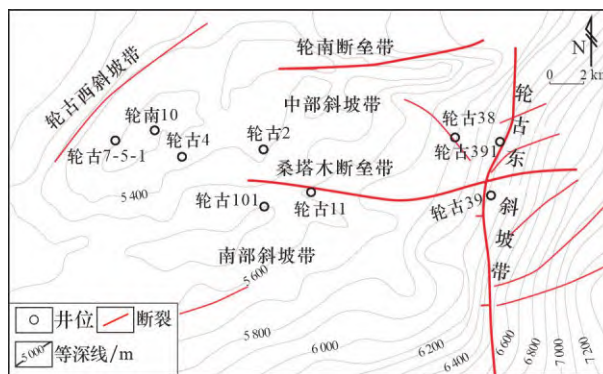


图2 研究区井位分布

Fig.2 Well location distribution of the study area

2 样品与实验

2.1 样品

油样采自轮古地区轮古39、轮古391等9口井,包含了凝析油、挥发油和常规原油3种类型油样,普遍具有低密度、高含蜡与低含硫等物理特征,储层埋深在5 229~5 927 m之间,储层温度为130~145℃(表1)。其中,轮古7-5-1井油样密度、黏度最高,轮古2井油样含蜡量最高,而轮古4井油样密度与含蜡量均最低。

2.2 实验方法

为确定原油中正构烷烃组成特征,本文研究对

表1 研究区油样井号及物理性质

Table 1 Well name and physical properties of the oil samples in the study area

井号	层位	深度 /m	密度 /(g/cm ³)	黏度 /(mPa·s)	含蜡量 /%	胶质 /%	沥青质 /%	含硫量 /%	含水量 /%	凝固点 /°C	气油比 /(m ³ /m ³)	饱芳比
轮古39	奥陶系	5 784	0.884 4	31.07	12.1	1.4	0.44	0.366	—	14	12 197	11.04
轮古391	奥陶系	5 927	0.821 6	2.007	11.08	—	0	0.28	2.01	28	9 760	7.44
轮古38	奥陶系	5 725	0.825 3	2.234	5.6	0.13	0	0.19	0	11.16	9 300	12.82
轮古11	奥陶系	5 229	0.849 9	7.643	14.9	0.8	0.17	0.177	—	24	5 386	6.75
轮古2	奥陶系	5 423	0.885 6	19.25	18.3	2.4	1.2	0.54	16	20	3 526	4.27
轮南10	奥陶系	5 283	0.853 6	7.93	16.6	0.02	0.33	—	0	22	3 227	10.08
轮古101	奥陶系	5 447	0.840 5	4.09	14	4	0.53	0.223	—	—	2 361	5.69
轮古4	奥陶系	5 278	0.778 9	8	0.1	0	0.31	0	—	—	108	8.50
轮古7-5-1	奥陶系	5 258	1.014 5	1 005	3.2	1.11	8.19	1.35	—	—	95	—

注:油的密度测试温度为20℃;黏度为50℃动力黏度;饱芳比:饱和烃含量/芳烃含量;“—”为数据不存在或未检出

全油进行了气相色谱(GC)分析,并对油样中饱芳组分采用气相色谱—质谱联用技术(GC-MS)测定原油中C₂₉ααα 20R胆甾烷生物标志物。为了对原油中金刚烷系列化合物含量准确定量分析,并避免分离造成单金刚烷等低沸点组分损失,本文研究对全油组分进行了气相色谱—质谱—质谱分析(GC-MS-MS)^[27-28]。具体的实验检测条件分别如下:

(1)全油色谱分析。使用的是HP6890N仪器,配备HP-PONA柱(型号19091S-001,长50 m,直径0.2 mm,膜厚0.5 μm)。分析条件:进样口温度为300℃,氢火焰检测器(FID)温度为320℃。升温程序:起始温度40℃,恒温12 min,然后以3.5℃/min的速率升至310℃,恒温保持25.86 min。载气为氮气,柱流速为1.0 mL/min。

(2)金刚烷气相色谱—质谱—质谱(GC-MS-MS)分析。仪器为TSQ Quantum XLS GC-MS-MS联用仪,色谱柱为HP-5MS石英弹性毛细柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm),色谱柱升温程序:50℃恒温1 min,从50℃至230℃的升温速率为3℃/min,从230℃至310℃的升温速率为5℃/min,310℃恒温3 min。进样口温度和离子源温度分别为310℃和250℃,载气为氦气,流速为1.00 mL/min,电离能量为30 eV,碰撞气体为氩气,碰撞能量为20 eV。采用不分流模式进样。使用m/z 136~93、m/z 192~177、m/z 164~149、m/z 178~163、m/z 192~177、m/z 164~135、m/z 178~149和m/z 192~163分别检测单金刚烷系列化合物。使用m/z 188~131、m/z 202~187、m/z 216~201和m/z 230~215检测双金刚烷系列化合物。同时使用m/z 152~102检测金刚烷内标(D₁₆-单金刚烷,D₁₆-A)。当谱图出

峰对称,尤其在目标化合物丰度偏低时,峰高较峰面积更灵敏,所以使用内标法对内标及目标化合物峰高定量分析。

与GC-MS相比,GC-MS-MS检测技术避免出现基质效应干扰目标化合物的现象^[28-29]。且由于双重质谱的筛选,谱图中基本不会产生共溢出现象,同时减少杂峰干扰,使化合物的鉴定与定性定量分析更加精准。

3 结果与讨论

3.1 原油成熟度

轮古地区油样分为常规原油、挥发油和凝析油3种类型^[30]。本文研究运用了3种芳烃成熟度指标来指示油样的计算反射率R_c(%)^[31-32](表2)。轮古地区原油的MPDF^[33]、MPI-1^[34]和MDR^[35-36]指标分别在0.43~0.52、0.65~0.98和3.93~13.19之间,轮古地区原油的等效成熟度R_{c1}=0.80%~0.99%、R_{c2}=0.79%~0.99%和R_{c3}=0.70%~1.03%。表明轮古地区油样属于成熟阶段,该地区以轮古11井油样成熟度最高,而轮古7-5-1井油样成熟度最低。

3.2 原油金刚烷色谱—质谱—质谱特征

为避免金刚烷系列化合物中易挥发组分在实验操作过程中损失,对油样全油使用GC-MS-MS技术检测单金刚烷及双金刚烷系列化合物。鉴定金刚烷化合物主要参考对比前人资料^[2,27-28],同时采用D₁₆-单金刚烷作为金刚烷内标对全油中单金刚烷和双金刚烷系列化合物进行定量分析^[9,37],轮古地区原油中主要检测了单金刚烷和双金刚烷系列化合物(图3,表3)。

表2 轮古地区油样中芳烃成熟度参数计算

Table 2 Calculated parameters of aromatic hydrocarbon maturity in oil samples from the Lungu area

井号	MPDF	$R_c1/\%$	MPI-1	$R_c2/\%$	MDR	$R_c3/\%$
轮古39	0.51	0.99	0.98	0.99	10.87	0.95
轮古391	0.47	0.88	0.80	0.88	5.32	0.75
轮古38	0.50	0.96	0.85	0.91	6.85	0.81
轮古11	0.52	0.99	0.92	0.95	13.19	1.03
轮古2	0.50	0.95	0.97	0.98	6.64	0.80
轮南10	0.51	0.98	0.78	0.87	6.79	0.80
轮古101	0.48	0.92	0.89	0.94	7.84	0.84
轮古4	0.47	0.89	0.81	0.89	8.29	0.86
轮古7-5-1	0.43	0.80	0.65	0.79	3.93	0.70

注:MPDF=(3-+2-)甲基菲/(1-+2-+9-+3-)甲基菲; $R_c1=2.242 \times F1 - 0.166$; MPI-1=1.5×(2-+3-)甲基菲/(菲+1-甲基菲+9-甲基菲); $R_c2=0.6 \times MPI-1 + 0.4$; MDR=4-甲基二苯并噻吩/1-甲基二苯并噻吩; $R_c3=0.036 \times MDR + 0.56$

3.3 气洗程度表征及对金刚烷同系物的影响

轮古地区紧邻满加尔坳陷,是油气运移的优势

指向区,易于接受来自东南向深部原油裂解气的充注混合,这也是轮古地区气洗作用的主要来源^[22]。气洗对轮古地区油样的影响是一种物理的分异作用,改变了油样中金刚烷同系物的百分含量。不同质量的化合物受气洗改造的影响有差异。

3.3.1 油样受气洗程度表征

由于原油中不同组分的极性和所含官能团的不同,导致其在天然气和原油中分配系数不同,溶解度也存在差异^[38-39]。随着碳数的增加,金刚烷与正构烷烃系列化合物均从趋气逐渐向趋油转变。例如单金刚烷更易溶于气相天然气中,而双金刚烷更易溶于液相原油中。轻组分正构烷烃极易溶于天然气中,并随着天然气运移^[40-41]。KISSIN^[42]研究表明未遭受气洗及其他次生改造的原油中正构烷烃的摩尔浓度对数与相应的正构烷烃碳数呈指数关系。即:

$$y_i = A \times e^{a \times x_i} \quad (1)$$

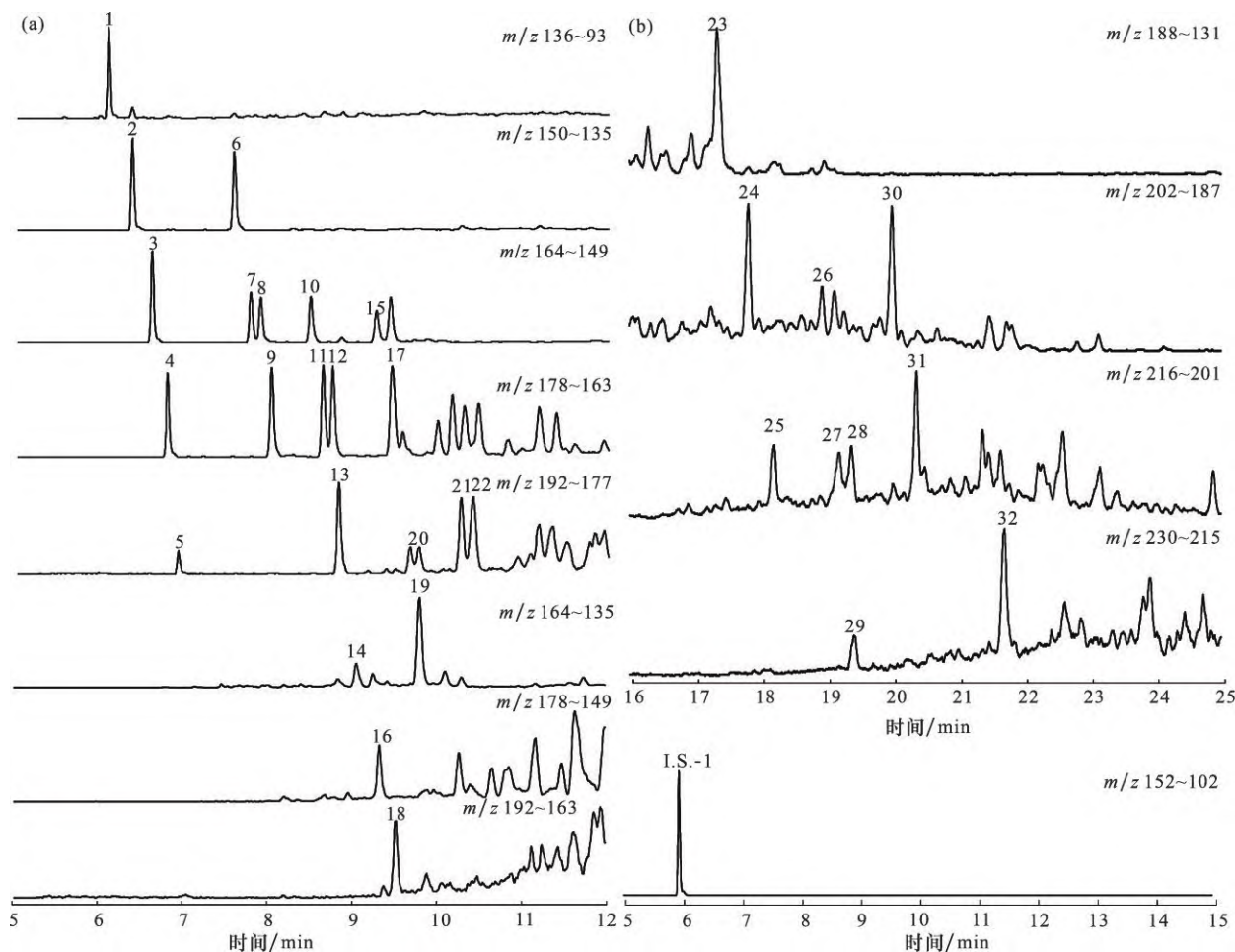


图3 轮古39井油样中金刚烷系列化合物GC-MS-MS谱

Fig.3 GC-MS-MS spectrums of adamantane compounds in oil samples from Well Lungu 39

(a)单金刚烷系列化合物(1—22号峰);(b)双金刚烷系列化合物(23—32号峰)

表3 轮古地区油样中金刚烷系列化合物鉴定结果
Table 3 Identification results of diamondoid series compounds in oil samples from the Lungu area

峰号	名称	分子式	离子对 <i>m/z</i>	保留时间 /min
1	单金刚烷	C ₁₀ H ₁₆	136~93	6.11
2	1-甲基单金刚烷	C ₁₁ H ₁₈	150~135	6.40
3	1,3-二甲基单金刚烷	C ₁₂ H ₂₀	164~149	7.62
4	1,3,5-三甲基单金刚烷	C ₁₃ H ₂₂	178~163	6.64
5	1,3,5,7-四甲基单金刚烷	C ₁₄ H ₂₄	192~177	7.82
6	2-甲基单金刚烷	C ₁₁ H ₁₈	150~135	7.93
7	1,4-二甲基单金刚烷(顺式)	C ₁₂ H ₂₀	164~149	8.52
8	1,4-二甲基单金刚烷(反式)	C ₁₂ H ₂₀	164~149	8.89
9	1,3,6-三甲基单金刚烷	C ₁₃ H ₂₂	178~163	9.30
10	1,2-二甲基单金刚烷	C ₁₂ H ₂₀	164~149	9.85
11	1,3,4-三甲基单金刚烷(顺式)	C ₁₃ H ₂₂	178~163	6.82
12	1,3,4-三甲基单金刚烷(反式)	C ₁₃ H ₂₂	178~163	8.06
13	1,2,5,7-四甲基单金刚烷	C ₁₄ H ₂₄	192~177	8.67
14	1-乙基单金刚烷	C ₁₂ H ₂₀	164~135	8.78
15	2,6+2,4-二甲基单金刚烷	C ₁₂ H ₂₀	164~149	9.38
16	1-乙基-3-甲基单金刚烷	C ₁₃ H ₂₂	178~149	9.48
17	1,2,3-三甲基单金刚烷	C ₁₃ H ₂₂	178~163	6.95
18	1-乙基-3,5-二甲基单金刚烷	C ₁₄ H ₂₄	192~163	8.86
19	2-乙基单金刚烷	C ₁₂ H ₂₀	164~135	9.56
20	1,3,5,6-四甲基单金刚烷	C ₁₄ H ₂₄	192~177	9.79
21	1,2,3,5-四甲基单金刚烷	C ₁₄ H ₂₄	192~177	10.29
22	1-乙基-3,5,7-三甲基单金刚烷	C ₁₅ H ₂₆	192~177	10.43
23	双金刚烷	C ₁₄ H ₂₀	188~131	17.39
24	4-甲基双金刚烷	C ₁₅ H ₂₂	202~187	17.82
25	4,9-二甲基双金刚烷	C ₁₆ H ₂₄	216~201	18.94
26	1-甲基双金刚烷	C ₁₅ H ₂₂	202~187	20.00
27	1,4+2,4-二甲基双金刚烷	C ₁₆ H ₂₄	216~201	18.21
28	4,8-二甲基双金刚烷	C ₁₆ H ₂₄	216~201	19.21
29	1,4,9-三甲基双金刚烷	C ₁₇ H ₂₆	230~215	19.39
30	3-甲基双金刚烷	C ₁₅ H ₂₂	202~187	20.38
31	3,4-二甲基双金刚烷	C ₁₆ H ₂₄	216~201	19.43
32	3,4,9-三甲基双金刚烷	C ₁₇ H ₂₆	230~215	21.70
I.S.-1	D ₁₆ -单金刚烷	C ₁₀ D ₁₆	152~102	5.96

式中: y_i 为正构烷烃的摩尔浓度, mol/kg; x_i 为正构烷烃碳数; a 为拟合系数; A 为常数。设 $b=\ln(A)$,式(1)两边同时取对数,可将式(1)变为线性关系式,此时 a 为拟合直线的斜率,即:

$$\ln(y_i) = a \times x_i + b \quad (2)$$

遭受气洗改造后的原油中正构烷烃的轻质组分损失严重,而重质组分损失较小,两部分交点碳数即为折点碳数。折点之后的正构烷烃摩尔浓度与烷烃碳数仍符合式(1)、式(2)。LOSH等^[43]由此

提出了正构烷烃损失量(Q)的计算方法来定量表征原油遭受气洗改造的程度。具体公式如下:

$$Q = \left(1 - \left[\frac{\sum MnCi(\text{实测值})}{\sum MnCi(\text{未分馏值})} \right] \right) \times 100\% \quad (3)$$

式中: $\sum MnCi$ 为原油中 nC_{10} (含 nC_{10})以上正构烷烃的质量之和。分馏后质量是实测质量的归一化结果。未分馏质量为原油中重质组分结合式(2)计算得到的原油遭受气洗改造前的理论质量。

本文研究使用该模型发现从轮古39井至轮古4井油样的正构烷烃损失量小幅度减少前移。另一个常用的反映气洗程度指标气油比(GOR)^[30]与正构烷烃损失量也存在一定相关性。气油比与正构烷烃损失量2个指标共同反映了从轮古39井到轮古7-5-1井油样的受气洗程度逐渐降低。而受不同气洗程度的油样中金刚烷同系物的含量也不同^[21]。

3.3.2 气洗改造对油样中金刚烷同系物的影响差异

随着金刚烷同系物之间甲基取代基的增加,饱和蒸气压降低,化合物受气洗作用影响会减小。计算轮古地区多种油样中各甲基取代金刚烷同系物占总金刚烷的百分含量(表5)。高气洗程度油样中总单金刚烷占据总金刚烷含量的90%左右,而低气洗程度油样中为80%。以轮古39井和轮古7-5-1井油样为例(图5),随着甲基取代基的增加,气洗程度低油样中金刚烷同系物的百分含量逐渐高于高气洗程度油样。且在单甲基取代金刚烷系列最为明显,轮古39井油样中%MA_s(甲基取代单金刚烷占总金刚烷的百分含量)=33.59%,而轮古7-5-1井油样中该值仅为24.24%。但轮古7-5-1井油样中MD_s(甲基取代双金刚烷占总金刚烷的百分含量)=10.44%,明显高于轮古39井的6.62%。与理论相符,低碳数的金刚烷化合物,如MA_s(总甲基取代金刚烷)和DMA_s(总二甲基取代金刚烷)等,在高气洗程度样品中富集,占据高百分含量,而高碳数的金刚烷化合物受气洗改造较小,所以低气洗程度油样中高甲基取代金刚烷相对“富集”。气洗作用使原油中低碳数金刚烷更加富集,一定程度提高了原油中总金刚烷含量。但气洗这种物理富集过程中不会生成新的金刚烷化合物,所以原油受气洗改造富集的金刚烷主要为单金刚烷系列,且总金刚烷含量的增加有限。

3.4 热裂解程度表征及其对金刚烷异构体的影响

与气洗改造物理的相态分异过程不同,热裂解

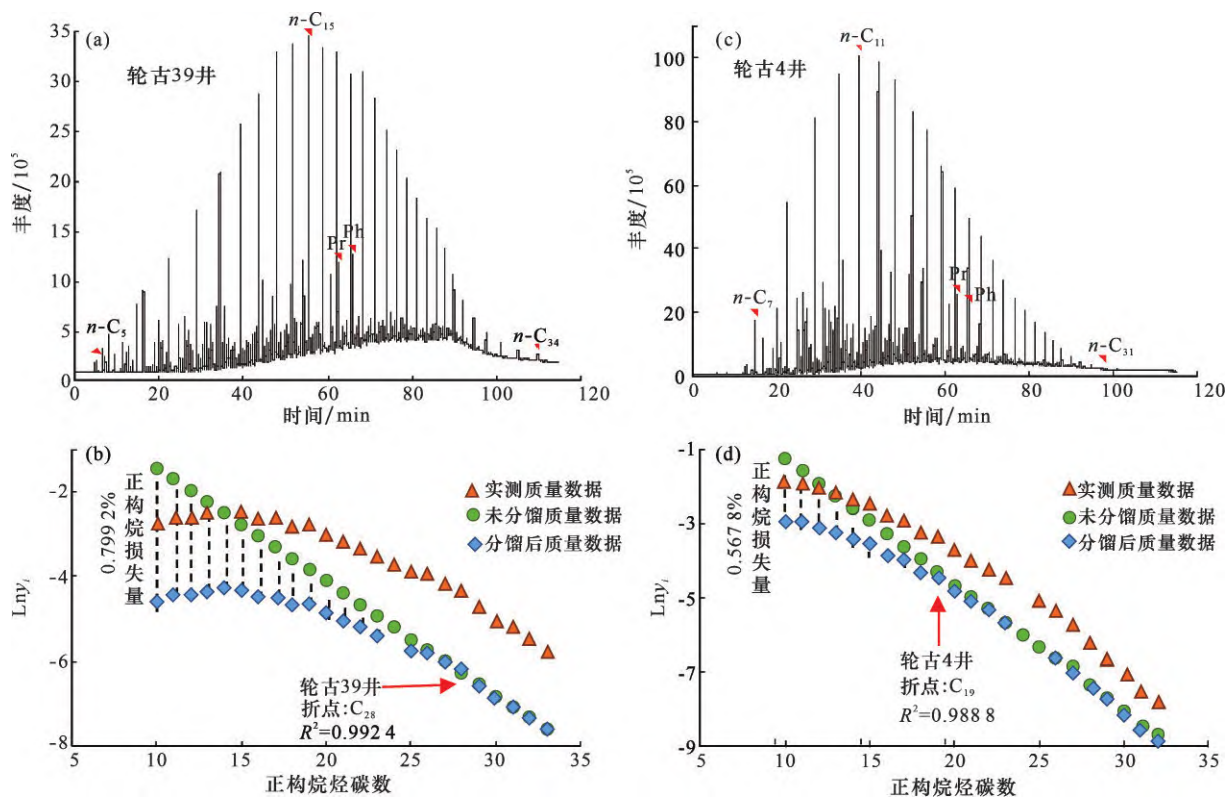


图4 轮古地区气洗损失量计算

Fig.4 The calculation method of mass depletion by gas washing in the Lungu area

(a) 轮古39井原油全油气相色谱图;(b) 轮古39井原油正构烷烃损失量计算图;

(c) 轮古4井原油全油气相色谱图;(d) 轮古4井原油正构烷烃损失量计算图

表4 气洗作用对原油组分变化定量模型参数

Table 4 Effect of gas washing on quantitative model parameters of crude oil composition change

井号	折点碳数	R^2	正构烷烃损失量(Q)/%
轮古39	28	0.992 4	0.799 2
轮古391	27	0.997 4	0.833 8
轮古38	27	0.998 2	0.792 9
轮古11	22	0.986 4	0.787 2
轮南10	19	0.994 4	0.753 7
轮古4	19	0.988 8	0.657 8

作用是一个共价键断裂的化学过程。在热力学的改造下,深部正在遭受热裂解的原油中较大分子量化合物断键形成小分子化合物,从而影响原油中金刚烷的丰度及异构化程度。在深部原油裂解过程中,天然气携带小分子化合物运移富集在奥陶系原油中^[22-23]。

3.4.1 油样受热裂解程度表征

常用的反映原油裂解程度指标有甲基双金刚烷等参数^[37]。DAHL等^[7]通过原油裂解实验证明了甲基双金刚烷浓度与原油裂解程度呈正相关关系。

同时金刚烷结构的高稳定性导致金刚烷含量的相对守恒,不易受其他因素影响^[20,44-45]。而 C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ 20R胆甾烷键能低,分子结构更易断键,所以在油主要组分裂解前,它的浓度随着油样成熟度的增加而减少^[7]。据此作图(图6)发现轮南10井、轮古38井和轮古11井油样3-+4-甲基双金刚烷含量最高,但整体储层温度小于 160°C ,说明这些双金刚烷并非原位裂解成因,而是来自斜坡带较为深层的原油裂解的产物。这些原油裂解出大量金刚烷系列化合物,在天然气携带运移下,部分向上混合进入未裂解的原油中,其他随着地层温度、压力的下降,冷凝形成凝析油藏。因此,原油后期热裂解是轮古原油中金刚烷的重要来源之一^[9,20,46]。所以这也是轮古地区油样中金刚烷含量丰富的原因之一。

3.4.2 热裂解改造对原油中金刚烷异构体的影响差异

在轮古地区油样中金刚烷系列化合物的GC-MS-MS谱图中全叔碳位取代金刚烷异构体会优先出峰,保留时间靠前。随着仲碳位取代基增多,金刚烷异构体的出峰时间会逐渐后移。热裂解程度不同的原油中金刚烷含量差异较大,所以计算各取

表5 轮古地区油样中金刚烷同系物占比

Table 5 Proportion of diamondoids homologues in oil samples from the Lungu area

井号	金刚烷同系物占比/%										As /($\mu\text{g/g}$)	Ds /($\mu\text{g/g}$)	(As+Ds) /($\mu\text{g/g}$)
	A	MAAs	DMAAs	TMAAs	TeMAAs	D	MDs	DMDs	TMDs				
轮古39	3.84	33.59	27.86	11.07	2.12	2.44	6.62	3.36	1.03	1112.11	172.75	1284.86	
轮古391	3.45	34.38	30.17	11.97	2.26	1.84	4.88	2.23	0.65	1421.20	151.02	1572.22	
轮古38	2.72	32.15	31.21	13.88	2.69	0.89	4.72	2.80	0.95	2515.33	260.16	2775.49	
轮古11	3.44	34.15	30.86	12.74	2.32	1.29	4.36	2.60	0.85	2405.39	241.14	2646.53	
轮古2	2.55	30.39	29.64	12.84	2.45	1.76	7.07	3.86	1.25	943.60	152.85	1096.45	
轮南10	2.53	31.74	31.43	13.67	2.52	0.76	4.90	2.85	1.01	2546.12	267.54	2813.66	
轮古4	2.47	30.93	31.20	14.43	2.66	2.25	4.15	2.23	0.75	1299.70	134.47	1434.17	
轮古7-5-1	1.52	24.24	27.07	13.39	2.69	3.69	10.44	4.50	1.39	655.54	164.10	819.65	

注:MAAs:总甲基取代单金刚烷;DMAAs:总二甲基取代单金刚烷;TMAAs:总三甲基取代单金刚烷;TeMAAs:总四甲基取代单金刚烷;MDs:总甲基取代双金刚烷;DMDs:总二甲基取代双金刚烷;TMDs:总三甲基取代双金刚烷;As:总单金刚烷;Ds:总双金刚烷

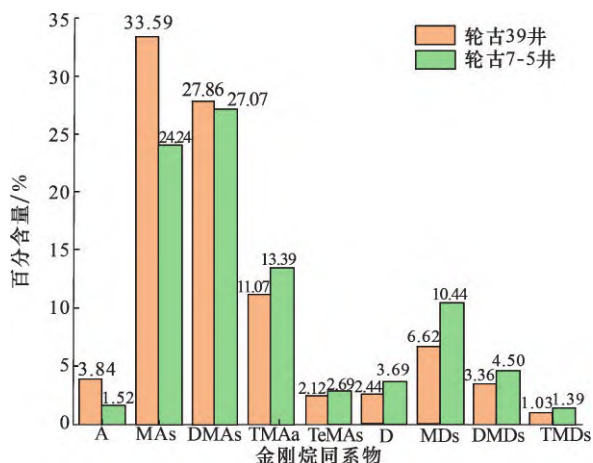


图5 轮古39井和轮古7-5-1井油样中甲基取代单金刚烷与甲基取代双金刚烷占总金刚烷百分含量

Fig.5 Percentage diagram of methyl-substituted adamantanes and methyl-substituted diamantanes in oil from Well Lungu 39 and Well Lungu 7-5-1

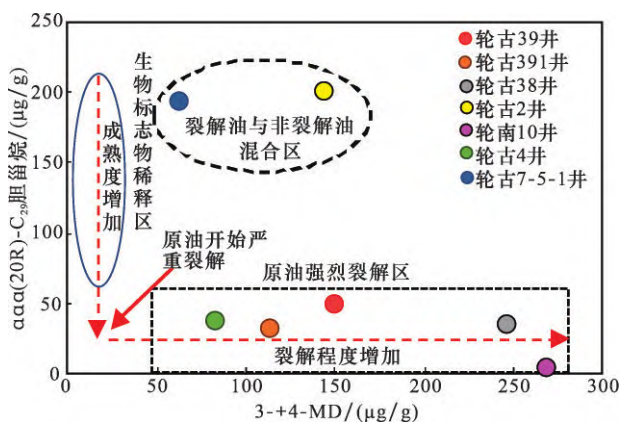


图6 研究区原油C₂₉胆甾烷与甲基双金刚烷绝对含量关系

Fig.6 Stigmastane vs. methyl-diamantanes crossplot in the study area oils

代位金刚烷异构体占该类金刚烷异构体的丰度百分含量反映原油中金刚烷异构化程度(表6)。以轮

古11井($R_c3=1.03\%$)和轮古7-5-1井($R_c3=0.70\%$)油样的金刚烷谱图为例对比(图7)。轮古11井油样与轮古7-5-1井油样相比,成熟度相差较大(R_c3 值相差0.33%),可反映不同热裂解程度原油中金刚烷各同分异构体的丰度差异。

轮古7-5-1井油样中含仲碳取代的金刚烷异构体占据丰度优势,而轮古11井油样C₁—C₃甲基取代金刚烷同系物中以叔碳取代异构体为优势丰度构型。同时对四甲基,乙基取代金刚烷中叔碳位取代异构体而言,更高成熟度样品的丰度百分含量大于低成熟度样品。这与前人结论相符,中等成熟度样品中仲碳取代金刚烷异构体占据优势或丰度较高,而随着成熟度的不断增加,高成熟度样品中叔碳取代异构体为优势构型的现象会越来越明显^[1,3-4]。轮古地区油样等效成熟度在0.70%~1.03%之间,处于中等演化程度。该地区油样有与包建平^[1]中等演化程度样品相似的金刚烷谱图特征,表现为1-甲基取代单金刚烷(1-MA, 59.61%)、1,3-二甲基取代单金刚烷(1,3-DMA, 40.55%)、1,3,5-三甲基取代单金刚烷(1,3,5-TMA, 22.46%)与1-甲基取代双金刚烷(1-MD, 51.82%)中叔碳位取代异构体占据优势丰度。而1,2,5,7-四甲基取代单金刚烷(1,2,5,7-TeMA, 35.27%)、2-乙基取代单金刚烷(2-EA, 74.61%)、3,4-二甲基取代双金刚烷(3,4-DMD, 40.98%)和3,4,9-三甲基取代双金刚烷(3,4,9-TMD, 76.78%)仲碳位取代异构体较叔碳取代异构体的丰度更高^[1]。但包建平^[1]高等演化程度样品中1-MA、1,3-DMA、1,3,5-TMA、4-MD叔碳位取代异构体均展现了绝对丰度优势,其相对丰度占据该类异构体相对丰度的60%以上,同时TeMA、

表6 不同油样中各异构金刚烷化合物丰度百分含量

Table 6 Percentage content of each isodiamondoid compounds in different oil samples

化合物	含量/%							
	轮古 39井	轮古 391井	轮古 38井	轮古 11井	轮古 2井	轮南 10井	轮古 4井	轮古 7-5-1井
1-甲基单金刚烷	53.96	53.07	55.24	59.61	55.31	53.95	54.85	44.80
2-甲基单金刚烷	46.04	46.93	44.76	40.39	44.69	46.05	45.15	55.20
1,3-二甲基单金刚烷	34.50	35.98	36.90	40.55	35.92	35.55	36.26	24.92
1,4-二甲基单金刚烷(顺式)	18.98	19.37	18.99	18.41	18.55	19.04	19.47	20.07
1,4-二甲基单金刚烷(反式)	17.04	17.15	17.17	16.12	17.45	17.46	17.58	19.02
1,2-二甲基单金刚烷	17.54	15.66	15.79	14.72	16.66	16.62	15.37	19.89
2,6+2,4-二甲基单金刚烷	11.94	11.85	11.15	10.20	11.41	11.33	11.32	16.09
1,3,5-三甲基单金刚烷	19.14	21.2	21.11	22.46	19.41	19.95	19.86	15.06
1,3,6-三甲基单金刚烷	19.92	20.69	21.14	20.06	19.35	20.01	21.16	19.53
1,3,4-三甲基单金刚烷(顺式)	20.52	18.75	19.34	19.58	20.82	19.27	18.97	20.73
1,3,4-三甲基单金刚烷(反式)	20.00	19.46	19.88	19.67	20.93	20.93	20.46	22.01
1,2,3-三甲基单金刚烷	20.42	19.9	18.52	18.23	19.49	19.84	19.55	22.66
1,3,5,7-四甲基单金刚烷	8.13	8.86	8.23	8.78	7.53	7.96	8.42	6.35
1,2,5,7-四甲基单金刚烷	31.39	31.97	33.51	35.27	33.5	32.58	33.17	28.41
1,3,5,6-四甲基单金刚烷	8.57	7.83	8.35	8.55	7.19	8.09	8.03	8.51
1,2,3,5-四甲基单金刚烷	26.06	25.17	23.92	23.83	25.50	24.82	23.31	28.59
1-乙基单金刚烷	20.83	20.45	22.56	25.39	21.07	22.63	24.09	19.38
2-乙基单金刚烷	79.17	79.55	77.44	74.61	78.93	77.37	75.91	80.62
4-甲基双金刚烷	42.44	35.67	47.31	51.82	47.64	43.55	37.61	36.98
1-甲基双金刚烷	15.72	30.95	11.20	7.79	14.15	9.44	28.89	30.23
3-甲基双金刚烷	41.84	33.39	41.49	40.39	38.21	32.29	33.49	32.79
4,9-二甲基双金刚烷	21.22	18.95	24.27	23.91	22.01	24.96	19.22	21.66
1,4+2,4-二甲基双金刚烷	16.50	21.26	16.24	17.82	17.60	16.67	21.48	19.49
4,8-二甲基双金刚烷	19.09	23.37	19.24	17.29	20.07	18.88	21.95	22.17
3,4-二甲基双金刚烷	43.18	36.41	40.25	40.98	40.33	39.49	37.36	36.68
1,4,9-三甲基双金刚烷	21.88	25.29	22.73	23.22	21.74	24.35	21.10	19.85
3,4,9-三甲基双金刚烷	78.12	74.71	77.27	76.78	78.26	75.65	78.90	80.15

DMD、TMD中的同分异构体丰度差异较小^[1],这反映了金刚烷同分异构体中不同取代位异构体的丰度差异可以作为油样成熟度的定性标志^[44,47-48]。

从金刚烷同系物方面分析,轮古7-5-1井油样中金刚烷系列化合物整体表现为仲碳位取代异构体优势。在低碳数取代金刚烷MA、DMA、MD中,轮古39井、轮古11井和高演化样品均展现出叔碳优势,且高演化样品中叔碳取代异构体丰度远高于仲碳取代异构体;在三甲基取代单金刚烷中,轮古11井和高演化程度样品的叔碳异构体为优势构型;在四甲基取代单金刚烷、二甲基取代双金刚烷与三甲基取代双金刚烷中,高演化样品的各金刚烷异构体丰度差异较小,无明显优势构型^[1]。据此,在金刚烷同系物之间,随着油样成熟度增大,低甲基数取代

金刚烷最易受到影响,表现出叔碳优势,高碳数取代金刚烷中叔碳异构体的丰度逐渐增高。此外,根据图7、表5还可发现,不同成熟度油样中不仅各金刚烷同系物异构体的相对含量有较大差异,异构体的绝对丰度也有明显不同,更高成熟度样品中总金刚烷含量也更高。所以高成熟度样品中金刚烷绝对丰度更高,各金刚烷同系物中更多叔碳位取代异构体占据优势且相对丰度更高。可根据不同碳数取代金刚烷异构体中叔碳位取代占据优势丰度,以及优势峰的相对丰度与绝对丰度划分热演化程度^[46]。

随着油样演化程度增大,油样的金刚烷系列化合物中,横向保留时间与同分异构体上:优势构型保留时间靠前,叔碳位取代金刚烷丰度增大;纵向

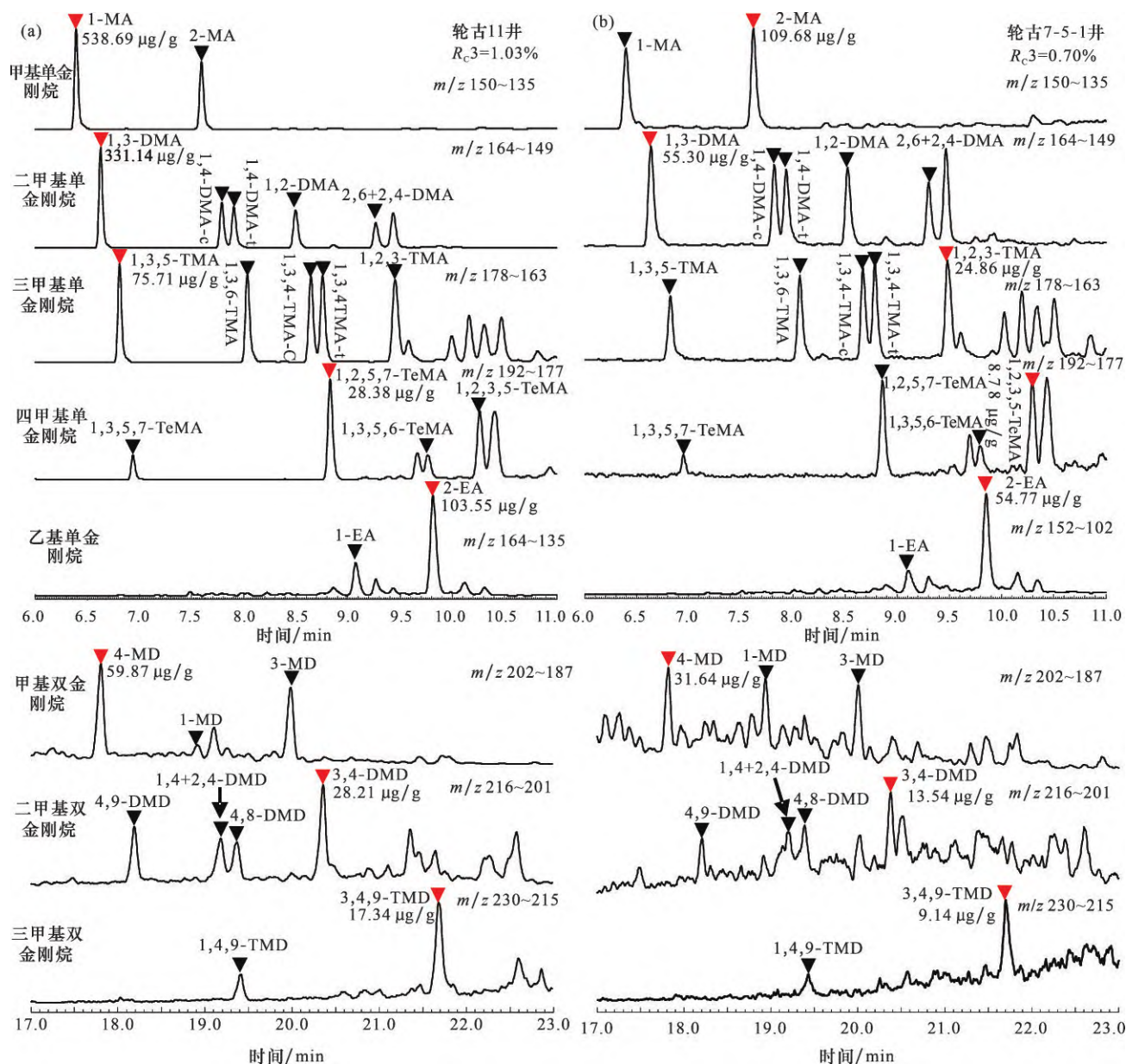


图7 不同成熟度油样中部分金刚烷系列异构体化合物质量色谱

Fig.7 Partial mass chromatograms of diamondoid series isomers in the oil samples with different maturity

(a) 轮古11井油样中不同取代基金刚烷丰度图; (b) 轮古7-5-1井油样中不同取代基金刚烷丰度图

1-MA:1-甲基单金刚烷;2-MA:2-甲基单金刚烷;1,3-DMA:1,3-二甲基单金刚烷;1,4-DMA-c:1,4-二甲基单金刚烷(顺式);1,4-DMA-t:1,4-二甲基单金刚烷(反式);1,2-DMA:1,2-二甲基单金刚烷;2,6+2,4-DMA-c:2,6+2,4-二甲基单金刚烷;1,3,5-TMA:1,3,5-三甲基单金刚烷;1,3,6-TMA:1,3,6-三甲基单金刚烷;1,3,4-TMA-c:1,3,4-三甲基单金刚烷(顺式);1,3,4-TMA-t:1,3,4-三甲基单金刚烷(反式);1,2,3-TMA:1,2,3-三甲基单金刚烷;1,3,5,7-TeMA:1,3,5,7-四甲基单金刚烷;1,2,5,7-TeMA:1,2,5,7-四甲基单金刚烷;1,3,5,6-TeMA:1,3,5,6-四甲基单金刚烷;1,2,3,5-TeMA:1,2,3,5-四甲基单金刚烷;1-EA:1-乙基单金刚烷;2-EA:2-乙基单金刚烷;4-MD:4-甲基双金刚烷;1-MD:1-甲基双金刚烷;3-MD:3-甲基双金刚烷;4,9-DMD:4,9-二甲基双金刚烷;1,4+2,4-DMD:1,4+2,4-二甲基双金刚烷;4,8-DMD:4,8-二甲基双金刚烷;3,4-DMD:3,4-二甲基双金刚烷;1,4,9-TMD:1,4,9-三甲基双金刚烷;3,4,9-TMD:3,4,9-三甲基双金刚烷

金刚烷同系物上:高碳数取代金刚烷中也表现出叔碳取代金刚烷更加富集。

3.5 机理解释

从分子结构层面对金刚烷化合物中主要的2类构造异构体:叔碳位取代与仲碳位取代金刚烷异构

体的差异进行分析。叔碳位取代异构体较仲碳位取代异构体有更高的热力学稳定性^[2,49],应用价键理论分析这一现象,在金刚烷中,叔碳原子的3个sp³杂化轨道内电子与周围碳原子中电子自旋反平行配对形成稳定的C—C共价键,最后一个sp³杂化

轨道电子则与氢原子的电子配对形成C—H共价键,而仲碳有2个C—H共价键。当与叔碳相连氢原子被甲基取代时,就形成了季碳(碳原子与4个非氢原子相连),季碳与周围碳原子形成4个C—C单键分别占据4条 sp^3 杂化轨道。C—C单键的正电中心与负点中心几乎重合,导致单键偶极矩小、极性小,分子平均键能大,所以叔碳位取代金刚烷异构体更加稳定。而仲碳位取代金刚烷异构体的最后一个 sp^3 杂化轨道则被C—H共价键占据,氢原子极易失电子,带正电。C—H共价键内正电中心向氢原子偏移,负点中心向碳原子偏移,偏移越大,即偶极矩越大,分子极性越大,越不稳定。所以不同热演化程度样品会表现出取代金刚烷异构体不同优势。随着油样热演化程度增加,其中金刚烷系列化合物表现为从仲碳取代优势向叔碳取代优势转变的现象。

原子间电子云重叠愈多,形成的键越强,即共价键的键能与原子轨道重叠程度成正比,因此原子间趋向于在电子云密度最大的地方重叠^[50]。键解离能越大,活化能越高,分子热稳定性就越强(表7)。例如,1-MA的增量(-8.81 kcal/mol)就大于2-MA(-3.90 kcal/mol)。随着金刚烷分子中甲基取代基的数量增加,分子质量变大,同系物的沸点和活化能等都会增高,所以多甲基取代金刚烷异构体热稳定性更高,较高演化程度油样的多甲基取代金刚烷中叔碳取代异构体丰度更高,甚至占据优势。而低碳数取代金刚烷异构体由于其分子量小,热稳定性低,更易受到热裂解等作用影响。在遭受热裂解次生改造的原油中,叔碳位取代异构体受其影响更大。

表7 单金刚烷与双金刚烷不同取代位添加甲基基团后的活化能增量^[3]

Table 7 Activation energy increments for adding methyl groups to different substitution sites of monomantane and diadamantane^[3]

取代类型	实验测得增量/(kcal/mol)
单金刚烷→1-甲基单金刚烷	-8.81
单金刚烷→2-甲基单金刚烷	-3.90
双金刚烷→4-甲基双金刚烷	-8.99
双金刚烷→1-甲基双金刚烷	-5.31
双金刚烷→3-甲基双金刚烷	-3.06

原油受到热裂解作用时不仅会产生金刚烷系列化合物,还会生成大量低碳数烷烃。低碳数烷烃由于其较小的分子量,分子间仅存在范德华力,所

以在常温常压条件下有较大的饱和蒸气压,较低的沸点,主要以气相形式存在。气态烃在运移过程中与液相油藏发生的系列物理化学过程也就是气洗作用。不同笼数金刚烷之间分子量相差较大,在同一温度压力下,饱和蒸气压差异明显,在气液两相间分配系数也不同^[39]。相同温压条件下单金刚烷饱和蒸气压更高,更易受到气洗作用影响。金刚烷同系物之间由于碳数差异,饱和蒸气压也不同,所以气洗作用对金刚烷同系物有不同影响^[21]。低碳数取代金刚烷的丰度受气洗作用影响大,而高碳数取代金刚烷抗气洗改造能力更强。这与(相比于双金刚烷)单金刚烷更易受气洗影响类似。

4 结论

塔里木盆地轮古地区油样主要受到了气洗和热裂解2种次生作用影响。本文研究运用GC-MS-MS定量检测了塔里木盆地轮古地区油样中的金刚烷系列化合物,并对其中不同异构体的丰度差异及化学机理进行了分析探讨,结果如下:

(1)相较于高碳数金刚烷,低碳数金刚烷的丰度受气洗作用影响较大。气洗作用对不同碳数金刚烷同系物的丰度有差异化影响。金刚烷碳数越低,受气洗改造后的富集越明显。

(2)原油热裂解是金刚烷组分主要来源之一。轮古地区原油普遍受热裂解影响使得油样中金刚烷检出丰度较高。轮古7-5-1井油样($R_3=0.70\%$)整体表现为仲碳位取代异构体占据优势。而轮古11井油样($R_3=1.03\%$)的叔碳金刚烷异构体的丰度明显更高。金刚烷同系物的异构体之间,均表现出较低成熟度油样中仲碳位取代占优势,而高演化样品展现出叔碳位取代的丰度优势的特征,这指示原油中不同金刚烷异构体的丰度差异可以作为划分热演化程度的潜在指标。

(3)价键理论认为,由于仲碳位取代与叔碳位取代金刚烷异构体不同的 sp^3 杂化轨道,导致叔碳取代异构体原子轨道重合度更高,键能更大,热稳定性更高,受热裂解作用影响更大。而在相同温度压力下不同金刚烷同系物的饱和蒸气压有所差异,导致原油在受气洗影响时,低碳数取代单金刚烷的丰度变化更大。

参考文献(References)

- [1] 包建平,倪春华,朱翠山,等.黔北坳陷高演化海相烃源岩中金刚烷类化合物及其意义[J].地球化学,2021,50(2):

- 133-151.
BAO J P, NI C H, ZHU C S, et al. Diamondoid hydrocarbons in highly mature marine source rocks from the North Guizhou Depression[J]. *Geochimica*, 2021, 50(2):133-151.
- [2] WINGERT S W. G.c.-m.s. analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleum[J]. *Fuel*, 1992, 71(1): 37-43.
- [3] CLARK T, KNOX T M, MCKERVEY M A, et al. Thermochemistry of bridged-ring substances. enthalpies of formation of some diamondoid hydrocarbons and of perhydroquinacene. comparisons with data from empirical force field calculations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1979, 10(32): 2404-2410.
- [4] CHEN J H, FU J M, SHENG G Y, et al. Diamondoid hydrocarbon ratios: Novel maturity indices for highly mature crude oils[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 25(3): 179-190.
- [5] LI Y, CHEN Y, XIONG Y Q, et al. Origin of adamantanes and diamantanes in marine source rock [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(12): 8188-8194.
- [6] 陈军红,傅家谟,盛国英. 金刚烷化合物在石油中的分布特征研究[J]. *自然科学进展*, 1997, 7(3):363-367.
CHEN J H, FU J M, SHENG G Y. Study on the distribution characteristics of diamondoid in crude oil [J]. *Progress in Natural Science*, 1997, 7(3):363-367.
- [7] DAHL J E, MOLDOVAN J M, PETERS K E, et al. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking [J]. *Nature*, 1999, 399(6731): 54-57.
- [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 Z B, MICHAEL M J, DAHL J, et al. The catalytic effects of minerals on the formation of diamondoids from kerogen macromolecules [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(11): 1421-1436.
- [10] ZHU G Y, CHEN F R, WANG M, et al. Discovery of the Lower Cambrian high-quality source rocks and deep oil and gas exploration potential in the Tarim Basin, China [J]. *AAPG Bulletin*, 2018, 102(10):2123-2151.
- [11] ZHU G Y, ZHANG Z Y, ZHOU X X, et al. The complexity, secondary geochemical process, genetic mechanism and distribution prediction of deep marine oil and gas in the Tarim Basin, China [J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 198: 102930.
- [12] ZHU G Y, ZHANG Z Y, ZHOU X X, et al. Preservation of ultradeep liquid oil and its exploration limit [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(11): 11165-11176.
- [13] ZHU G Y, MILKOV A V, LI J F, et al. Deepest oil in Asia: Characteristics of petroleum system in the Tarim Basin, China [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 199(4): 108246.
- [14] ZHU G Y, WANG M, ZHANG Y, et al. Higher ethanodiamondoids in petroleum [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32: 4996-5000.
- [15] ZHU G Y, ZHANG Y, ZHANG Z Y, et al. High abundance of alkylated diamondoids, thiadiamondoids and thioaromatics in recently discovered sulfur-rich LS2 condensate in the Tarim Basin [J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 123: 136-143.
- [16] ZHU G Y, ZHANG Y, ZHOU X X, et al. TSR, deep oil cracking and exploration potential in the Hetianhe Gas Field, Tarim Basin, China [J]. *Fuel*, 2018, 236: 1078-1092.
- [17] ZHU G Y, MILKOV A V, CHEN F R, et al. Non-cracked oil in ultra-deep high-temperature reservoirs in the Tarim Basin, China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, 89: 252-262.
- [18] ZHU G Y, LI J F, ZHANG Z Y, et al. Stability and cracking threshold depth of crude oil in 8000 m ultra-deep reservoir in the Tarim Basin [J]. *Fuel*, 2020, 282(3): 118777.
- [19] ZHU G Y, WANG P, WANG M, et al. Occurrence and origins of thiols in deep strata crude oils, Tarim Basin, China [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2019, 3(11): 2499-2509.
- [20] FANG C C, XIONG Y Q, LI Y, et al. The origin and evolution of adamantanes and diamantanes in petroleum [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 120: 109-120.
- [21] LI Y, XIONG Y Q, CHEN Y, et al. The effect of evaporation on the concentration and distribution of diamondoids in oils [J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 69: 88-97.
- [22] 朱光有,李婧菲,张志遥. 深层油气相态多样性成因与次生地球化学作用强度评价——以塔里木盆地海相油气为例 [J]. *地球科学*, 2021-11-09. doi:10.3799/dqkx.2021.177.
ZHU G Y, LI J F, ZHANG Z Y, et al. Origin of deep oil and gas phase state diversity and evaluation of secondary geochemical intensity: A case study of marine oil and gas in Tarim Basin [J]. *Earth Science*, 2021-11-09. doi:10.3799/dqkx.2021.177.
- [23] ZHU G Y, ZHANG Z Y, ZHOU X X, et al. The complexity, secondary geochemical process, genetic mechanism and distribution prediction of deep marine oil and gas in the Tarim Basin, China [J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 198:102930.
- [24] 吴箫,韩杰,朱永峰,等. 塔里木盆地轮古东油气相态和饱和度特征及其主控因素分析 [J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(1): 30-40.
WU X, HAN J, ZHU Y F, et al. Analysis of main controlling factors for hydrocarbon phases and saturation in eastern Lungu area, Tarim Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(1): 30-40.
- [25] 吴楠,蔡忠贤,杨海军,等. 轮南低凸起气洗作用响应及定量评价 [J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2009, 34(3): 486-492.
WU N, CAI Z X, YANG H J, et al. Quantitative evaluation

- and the geochemical responses of gas washing in Lunnan petroleum province[J]. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 2009, 34(3):486-492.
- [26] ZHU G Y, ZOU C N, YANG H J, et al. Hydrocarbon accumulation mechanisms and industrial exploration depth of large-area fracture-cavity carbonates in the Tarim Basin, western China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, 133:889-907.
- [27] 翟佳, 房忱琛, 胡国艺, 等. 烃源岩前处理过程对金刚烷类化合物定量分析的影响[J]. *天然气地球科学*, 2019, 30(2): 295-304.
- ZHAI J, FANG C C, HU G Y, et al. Effect of source rock pretreatment on diamondoid quantitative analysis[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2019, 30(2):295-304.
- [28] 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 Q Y, XIONG Y Q, FANG C C, et al. Comparison of two methods for the determination of diamondoids in crude oils[J]. *Geochimica*, 2012, 41(5):433-441.
- [29] LIANG Q Y, XIONG Y Q, FANG C C, et al. Quantitative analysis of diamondoids in crude oils using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 43: 83-91.
- [30] ZHANG S C, SU J, WANG X M, et al. Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China; Part 3. Thermal cracking of liquid hydrocarbons and gas washing as the major mechanisms for deep gas condensate accumulations[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(11): 1394-1410.
- [31] 何大双, 侯读杰, 孙超, 等. 白云深水凹陷高成熟原油芳烃地球化学特征研究[J]. *地球化学*, 2014, 43(1):77-87.
- HE D S, HOU D J, SUN C, et al. Study on geochemical characteristics of aromatic hydrocarbon of high-maturity crude oils in the Baiyun deep-water Sag[J]. *Geochimica*, 2014, 43(1):77-87.
- [32] 贾存善, 王延斌, 顾忆, 等. 塔河油田奥陶系原油芳烃地球化学特征[J]. *石油实验地质*, 2009, 31(4):384-393.
- JIA C S, WANG Y B, GU Y, et al. Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils from Ordovician reservoir in the Tahe Oilfield[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2009, 31(4):384-393.
- [33] KVALHEIM O M, CHRISTY A A, TELNÆS N, et al. Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(7): 1883-1888.
- [34] RADKE M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1987, 5:224-236.
- [35] HUGHES W B. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources[C]//PALACAS J B. *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. AAPG Studies in Geology 18. Tulsa; American Association of Petroleum Geologists, 1984:181-196.
- [36] CHAKHMAKHICHEV A, SUZUKI M, TAKAYAMA K. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(7): 483-489.
- [37] WEI Z B, MICHAEL M J, ZHANG S C, et al. Diamondoid hydrocarbons as a molecular proxy for thermal maturity and oil cracking: Geochemical models from hydrous pyrolysis[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(2): 227-249.
- [38] MOKBEL I, RUZICKA K, MAJER V, et al. Vapor pressures and thermal data for three high-boiling compounds of petroleum interest: 1-phenyldecane, (5 α)-cholestane, adamantane[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 169(2): 191-207.
- [39] REISER J, MCGREGOR E, JONES J, et al. Adamantane and diamantane; phase diagrams, solubilities, and rates of dissolution[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 117(1-2): 160-167.
- [40] 张斌, 黄凌, 吴英, 等. 强烈气洗作用导致原油成分变化的定量计算:以库车坳陷天然气藏为例[J]. *地学前缘*, 2010, 17(4):270-279.
- ZHANG B, HUANG L, WU Y, et al. Quantitative evaluation of crude oil composition changes caused by strong gas washing: A case study of natural gas pool in Kuqa Depression[J]. *Earth Science Frontiers*, 2010, 17(4):270-279.
- [41] 张水昌. 运移分馏作用:凝析油和蜡质油形成的一种重要机制[J]. *科学通报*, 2000, 45(14):1341-1344.
- ZHANG S C. The migration fractionation: An important mechanism in the formation of condensate and waxy oil[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(14):1341-1344.
- [42] KISSIN Y V. Catagenesis and composition of petroleum: Origin of n-alkanes and isoalkanes in petroleum crudes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(9): 2445-2457.
- [43] LOSH S, CATHLES L, MEULBROEK P. Gas washing of oil along a regional transect, offshore Louisiana[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(6): 655-663.
- [44] ZHU G Y, ZHANG Y, WANG M, et al. Discovery of high-abundance diamondoids and thiadiamondoids and severe TSR alteration of Well ZS1C condensate, Tarim Basin, China[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(7): 7383-7392.
- [45] ZHU G Y, LI J F, WANG M, et al. Formation and distribution of ethanodiamondoids in deeply buried marine oil from the Tarim Basin, China[J]. *Organic Geochemistry*, 2021, 162:104327.
- [46] FANG C C, XIONG Y Q, LIANG Q Y, et al. Variation in abundance and distribution of diamondoids during oil cracking[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 47: 1-8.

- [47] 包建平,汪立群,朱翠山,等.柴达木盆地开特米里克油田凝析油成因研究——基于金刚烷烃类化合物[J].天然气地球科学,2016,27(2):330-340.
BAO J P, WANG L Q, ZHU C S, et al. Origin of the condensates from Kaitemil-like Oilfield in the western Qaidam Basin: Diamondoid hydrocarbons[J]. Nature Gas Geoscience, 2016, 27(2): 330-340.
- [48] 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 X W, HE S, CHEN H H. Discussion and application of the maturity indicators of methyl doublediamantane hydrocarbons [J]. Geological Science and Technology Information, 2007, 26(1): 71-76.
- [49] 宋换新,文志刚,包建平.金刚烷的形成演化及其在油气勘探领域的应用[J].石油天然气学报,2016,38(2):1-12.
SONG H X, WEN Z G, BAO J P. Generation and thermal evolution of diamondoids and their application in oil and gas exploration[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2016, 38(2): 1-12.
- [50] 邢其毅,裴伟伟,徐瑞秋,等.基础有机化学[M].第4版.北京:北京大学出版社,2016.
XING Q Y, PEI W W, XU R Q, et al. Basic Organic Chemistry[M]. 4th Edition. Beijing: Peking University Press, 2016.

Abundance difference and influence mechanism of different diamondoid isomers in crude oil: Taking Lungu area of Tarim Basin as an example

WANG Ruilin¹, WANG Ting^{1,2}, ZHU Guangyou³, WANG Meng³, ZHANG Zhiyao⁴, WEN Zhigang¹

(1. Hubei Key Laboratory of Petroleum Geochemistry and Environment (Yangtze University), Wuhan 430100, China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou 510640, China;

3. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China;

4. School of Earth Resources, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430074, China)

Abstract: Crude oil from the Lungu area of the Tarim Basin is mainly affected by gas washing and thermal cracking, which makes the oil enriched in diamondoids. This study applied GC-MS-MS on the whole oil samples for quantitative analysis of diamondoids. It was found that, either among the diamondoid isomers or the homologs, the oils at relatively low thermal maturity show the dominant abundance of secondary-substituted diamondoid isomers, while oils with higher thermal maturity show the dominance of tertiary-substituted isomers. The abundance difference of diamondoid structural isomers from the oils with a range of thermal maturity can be potentially used as a qualitative scale for oil maturity, especially at high thermal stage. The valence bond theory is used to figure out the chemical mechanism behind the aforementioned phenomena. Compared with that one sp^3 hybrid orbital is occupied by C-H single bond in the secondary-substituted isomer, the four sp^3 hybrid orbitals in the tertiary-substituted diamondoid isomer are occupied by C-C single bond making the whole molecule more stable. The coincidence degree of the atomic orbits in the tertiary-substituted isomers is higher with a greater bond dissociation energy than the secondary-substituted, which could be attributed to the observation that the thermal stability of diamondoid isomer with methyl substitution at bridgehead (tertiary-substituted) is higher than that of secondary-substituted methyl isomer. At the same time, the physical trait of decreasing saturated vapor pressure of compounds with increasing diamondoid carbon number explains the phenomena of differential enrichment of diamondoid series compounds by gas washing.

Key words: Gas washing; Thermal cracking; Diamondoid; Isomer; Tarim Basin

Foundation items: The Scientific Research and Technology Development Project of PetroChina Company Limited (Grant No. 2021DJ05); the Open Foundation of State Key Laboratory of Organic Geochemistry (Grant No. SKLOG202019); the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41802152).