

凝析油中金刚烷类和硫代金刚烷类化合物 同步检测方法及其地质意义

——以塔里木盆地塔中地区凝析油为例

房忱琛¹, 翟佳^{2,3}, 胡国艺¹, 龚德瑜¹

(1. 中国石油天然气股份有限公司 勘探开发研究院, 北京 100083;

2. 中国矿业大学(北京) 煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083;

3. 中国矿业大学(北京) 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

摘要:原油中的金刚烷类和硫代金刚烷类化合物具有相似的类型金刚石笼状结构, 可以反映地质过程中的热裂解作用和热化学硫酸盐还原反应(TSR)作用, 因此两者的同步检出, 不仅可以提高样品的分析测试效率和硫代金刚烷类化合物的定量结果准确性, 还可以为样品提供更加可靠和广泛的地球化学分析解释。该文利用气相色谱—三重四级杆串联质谱仪(GC-MS-MS), 确定了目标化合物的母离子和子离子、扫描时间、碰撞能等仪器参数, 建立了塔里木盆地塔中地区凝析油中金刚烷类化合物和硫代金刚烷类化合物的同步定量检测方法, 并通过定量检测结果发现, 塔中地区金刚烷类化合物的含量虽有差异, 但是成熟度相近, 都处于过成熟阶段, 且部分样品曾经历过 TSR 作用。

关键词:金刚烷类化合物; 硫代金刚烷类化合物; 成熟度; 热化学硫酸盐还原反应(TSR); 塔中地区; 塔里木盆地

中图分类号: TE135

文献标识码: A

A simultaneous determination method for diamondoids and thiadiamondoids in condensate oil and its geological significance: taking condensate oil from central Tarim Basin as an example

FANG Chenchen¹, ZHAI Jia^{2,3}, HU Guoyi¹, GONG Deyu¹

(1. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

3. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Diamondoids and thiadiamondoids in crude oil samples have the similar diamond-like cage structures, which can reflect the thermal cracking and thermochemical sulfate reduction (TSR) effect during geological processes. Therefore, the simultaneous monitoring of diamondoids and thiadiamondoids cannot only improve the efficiency of sample analysis and the accuracy of quantitative results of thiadiamondoids, but also provide more reliable and extensive geochemical interpretation for the samples. In this paper, a simultaneous quantitative detection method of diamondoids and thiadiamondoids was proposed by the means of gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometer (GC-MS-MS). By determining the parameters of precursor and product ions, scanning time and collision energy of the target compound, a simultaneous quantitative detection method was established for diamondoids and thiadiamondoids in condensate from the central Tarim Basin. Results showed that despite the contents of diamondoids of oils from the central Tarim Basin were different, the maturity degree on the other hand, were comparable as over mature, and some samples have experienced TSR.

Key words: diamondoids; thiadiamondoids; maturity; thermochemical sulfate reduction (TSR); central Tarim; Tarim Basin

收稿日期: 2021-07-12; 修订日期: 2021-08-31。

作者简介: 房忱琛(1985—), 女, 博士, 高级工程师, 从事油气地球化学研究。E-mail: fangchenchen@petrochina.com.cn。

通信作者: 胡国艺(1969—), 男, 博士, 教授级高级工程师, 从事油气地球化学研究。E-mail: huguoyi69@petrochina.com.cn。

基金项目: 国家自然科学基金(41503044, 41802177)资助。

1 研究现状及目的

金刚烷类化合物,通常是金刚烷(单金刚烷、双金刚烷、三金刚烷等)及其烷基取代化合物的总称,它们是一类具有类金刚石、笼状结构的烷烃类化合物。1933年,科学家首次在原油中检测到了单金刚烷^[1],它是金刚烷类化合物中结构最简单的化合物。在这之后,科学家们在天然气^[2]、凝析油气^[3-5]、原油^[6-11]、煤和烃源岩^[12-15]中都检测到了金刚烷类化合物,且种类越来越多。金刚烷类化合物的类金刚石、笼状结构,具有高度的稳定性、较强的抗高温裂解和抗生物降解能力,因此它们可以在漫长且复杂的地质过程中得到富集和保存。基于此特性,金刚烷类化合物在评价原油裂解程度^[16]和热成熟度^[8,17]、研究原油次生改造作用(如混源油、TSR等)^[9,16,18-19]、鉴别溢油源^[20]等方面得到了广泛应用。

硫代金刚烷类化合物具有和金刚烷类化合物相同的骨架结构,是金刚烷笼形碳结构中的一个或者多个碳原子被硫原子取代而形成的一类化合物^[21-22]。已有研究认为,地质体中硫代金刚烷类化合物的浓度,会随着TSR程度的增加而增加,并可以指示TSR的反应程度^[19,22-24]。而TSR反应生成的硫化氢(H₂S)的毒性和腐蚀性会增加开采成本和环境风险,因此,地质样品中硫代金刚烷类化合物的定量检测有着十分重要的意义。其中单金刚烷中C-2碳位的碳原子被硫原子所取代的化合物称为2-硫代单金刚烷,它们具有与单金刚烷类化合物相似的物理性质,也是被广泛研究和应用的一类硫代金刚烷类化合物。2-硫代单金刚烷最先被BIRCH等^[25]检测出,在塔中地区的原油样品中普遍存在^[26-27]。

目前,金刚烷类化合物,尤其是常用的单金刚烷类化合物和双金刚烷类化合物的定量分析检测技术已经较为成熟,常用仪器主要有气相色谱—质

谱仪^[28]、全二维气相色谱—飞行时间质谱仪^[22,27,29]、气相色谱—三重四级杆串联质谱仪^[30-31];前处理技术主要是常规的族组分分离,采用气相色谱—三重四级杆串联质谱仪(GC-MS-MS)时则无需前处理。而硫代金刚烷类化合物,目前同样可以通过气相色谱—质谱仪^[32]、全二维气相色谱—飞行时间质谱仪^[22,27]和气相色谱—三重四级杆串联质谱仪^[33]来实现定量,但由于其含量较低,因此常用的前处理方式过程较为复杂,如银盐层分离柱法分离出含硫组分^[32-33]。此外,硫代金刚烷类化合物的标准品较稀缺,这也给硫代金刚烷类化合物的定量检测方法的建立带来了一定的困难。而金刚烷类化合物和硫代金刚烷类化合物具有相类似的结构和性质,并具有不同的地质指示意义,两者之间可能会存在某些内部联系,因此两类化合物的同时检出,不仅可以解决硫代金刚烷类化合物的定量困难的难题,提高硫代金刚烷类化合物的检测准确度,还可以便于两者进行对比研究,排除前处理方法及仪器对这两类结构相似且性质相近的化合物的干扰,更准确地指导地质分析和解释。

本文利用塔里木盆地塔中地区富含硫代金刚烷类化合物的凝析油样品,建立了一套金刚烷类及硫代金刚烷类化合物的同时定量分析检测方法,提高检测效率,降低了前处理方式和仪器差别给两者在数据分析和解释中带来的不便;并在此基础上,阐述塔中地区金刚烷类及硫代金刚烷类化合物的地质意义。

2 实验部分

2.1 样品

本文选取塔中地区凝析油样品,其基本信息如表1所示。

2.2 样品处理及定量方法

取20~30 mg油样,溶解在装满异辛烷溶剂的

表1 塔里木盆地塔中地区凝析油样品基本信息

Table 1 Basic information of condensate oil samples from central Tarim Basin

井号	层位	井深/m	密度/(kg·m ⁻³)	黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	含硫量/(mg·L ⁻¹)
TZ103	C	3 755.0~3 756.5	835.76	2.483	2 380
TZ83-3	O _{1y}	5 580.00~5 648.53	807.57	3.041	2 420
TZ86	O	6 273~6 320	820.75	4.530	3 170
TZ451	C	6 090.50~6 297.62	802.86	2.743	1 350
TZ823		5 369~5 490	824.77	5.032	1 750
TZ82-1H	O _{1y}	5 247.36~6 280.00	809.01	3.270	1 470
TZ162	O	5 048~5 070	835.38	3.851	1 440
玛4-H4	O	2 086~2 840	785.81	1.103	2 240
TZ62-H14	O _{3z}	4 764~5 163	789.82	1.959	1 160

4 mL 细胞瓶中,并加入 50 μL 含有已知浓度的氘代正十二烷和氘代正十六烷作为内标的异辛烷溶液。随后将 4 mL 细胞瓶超声 10 min,以促进金刚烷类化合物和硫代金刚烷类化合物在异辛烷中的充分溶解,并静置 24 h 后取适量上清液转移至 2 mL 细胞瓶,待分析。

金刚烷类化合物的定量检测方法详见 LIANG 等^[30]。2-硫代单金刚烷类化合物参考姜乃煌等^[33]的研究中的保留时间及相对位置定性,都通过 D_{16} -单金刚烷作为内标进行定量。

2.3 仪器及参数

金刚烷类及硫代金刚烷类目标化合物采用气相色谱—三重四级杆串联质谱(GC-MS-MS, TSQ Quantum XLS, 赛默飞世尔科技公司,美国)进行定量分析。分析方法部分参数参考了 LIANG 等^[30-31]的研究结果。由 AS3000 自动进样器吸取 1 μL 样品进入 GC 系统;PTV 进样口温度设为 300 $^{\circ}\text{C}$,初时使用无分流模式,1 min 后改为 15 mL/min 的分流吹扫模式。该仪器方法使用 DB-1 石英毛细管色谱柱(50 m \times 0.32 mm \times 0.52 μm)。GC 系统载气为氦气(纯度 99.999%),采用持续吹扫模式,流速为 1.5 mL/min。GC 系统的升温程序如下:起始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min),先以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 80 $^{\circ}\text{C}$,再以 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 250 $^{\circ}\text{C}$,最后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 300 $^{\circ}\text{C}$ (保持 10 min)。

质谱部分选用电子轰击(EI)电离源对样品进行离子化,电离源电压为 70 eV,温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。质谱仪器间的传输管线路温度设为 300 $^{\circ}\text{C}$,灯丝发射电流设置为 25 μA 。为了尽可能避免仪器受到溶剂损害,经多次测试,将信号采集时间延迟到 12 min。

3 结果与讨论

3.1 金刚烷类化合物和硫代金刚烷类化合物检测方法

目前,金刚烷类化合物的定量分析检测技术已经基本成熟且应用广泛,而硫代金刚烷类化合物由于缺乏商业标准品,其定量结果多来自其他化合物与内标的关系。这其中金刚烷类化合物的结构和性质与硫代金刚烷类化合物极为相近,因此利用金刚烷类化合物与内标的关系,可以得到更加准确的硫代金刚烷类化合物的定量结果。

常规的金刚烷类化合物和硫代金刚烷类化合物的前处理过程为族组分分离,分离后的金刚烷类化合物存在于饱和烃组分中,而硫代金刚烷类化合

物存在于非烃组分中^[33]。因此,想要实现两类化合物的同时检测,需要一种无须前处理的方法,而 GC-MS-MS 在金刚烷类化合物的定量检测方面实现了无前处理过程。

在金刚烷类化合物的检出方法中,GC-MS-MS 在选择反应检测扫描模式(select reaction monitoring, SRM)条件下,母离子参数经过第一重四级杆进行选择,而后经过第二重四级杆中与氩分子的碰撞,得到的碎片离子通过第三重四级杆进行子离子的选择并检测分析。这个母离子和子离子双重筛选的过程,降低了三重四级杆串联质谱仪的定量限和检出限^[34-35]。这种基于双重筛选的高选择性,使得三重四级杆串联质谱仪可以排除由于原油及烃源岩抽提物样品中化合物复杂多样造成的共洗脱干扰,同时这种高灵敏度也可以弥补由于省略前处理的浓缩过程而造成的目标化合物浓度较低的不足。所以,GC-MS-MS 技术可以实现金刚烷类化合物的可靠定量检测分析,甚至可以只将原油样品在溶剂中进行溶解,而省略掉其他的样品前处理过程^[30]。由此可见,在 SRM 模式下,利用最优的运行参数,三重四级杆技术可以为原油样品中的金刚烷类化合物和硫代金刚烷类化合物定量检测分析提供极高的选择性和灵敏度,同时可以实现两者的共同检出,提高分析效率。

因此,本文参考此方法及前人研究^[33],进行硫代金刚烷类化合物的定量检测分析,对 2-硫代单金刚烷类化合物定量分析检测方法中的保留时间、扫描时间、母离子和子离子、碰撞能等参数进行了优化。该项工作是利用塔中地区凝析油实际样品来完成的。

根据 GC-MS-MS 检测金刚烷类化合物方法^[30]中各金刚烷类化合物的母离子和子离子的选择原理,并结合姜乃煌等^[33]的研究成果,确定了不同系列 2-硫代单金刚烷类化合物的母离子和子离子。利用全扫模式,对各化合物的保留时间进行了标定,并据此划分分析检测的时间片段,确定扫描时间。同时,根据相同性质的金刚烷类化合物,来推测碰撞能量。金刚烷类化合物的检测参数参照前人方法^[30],具体参数见表 2。在此参数条件下,得到了金刚烷类化合物和 2-硫代单金刚烷类化合物的谱图(图 1)。2-硫代单金刚烷类化合物谱图(图 1c)显示出良好的峰形以及分离效果,具体化合物见表 3。

3.2 地质意义

本文研究的 9 个样品中检出的金刚烷类化合

表2 金刚烷类化合物及硫代金刚烷类化合物同时检测的参数设置

Table 2 Parameter setting for simultaneous detection of diamondoids and thiadiamondoids

片段	时长/min	扫描时间/s	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能/V
1	16.5	0.500	136	93.2	13
2	0.70	0.500	150	135	6
3	0.60	0.500	164	149	6
4	1.60	0.250	178	163	6
			192	177	6
5	0.60	0.500	150	135	9
6	1.60	0.150	164	149	8
			178	163	6
			196.4	82.1	5
7	0.50	0.500	164	149	6
8	2.90	0.100	164	149	6
			164	135	6
			178	163	6
			178	149	6
			192	177	6
			192	163	6
9	1.15	0.050	192	177	6
			154	79	13
			168	93	6
			182	93	6
			196	107	6
10	9.65	0.050	168	93	6
			182	93	6
			196	107	6
			210	121	6
11	9.20	0.100	188.1	131.3	13
			202	187	6
			216	201	6
			230	215	6
			260.7	82.1	7

物,包括单金刚烷类和双金刚烷类化合物(图2),这些样品中,各个化合物的含量存在显著差异,但是分布特征相似,且单金刚烷类化合物整体含量较高,明显高于双金刚烷类化合物。从其含量来看,样品TZ103中金刚烷类化合物含量最高,总含量为17 295.2 μg/g。

根据链烷烃取代位置的不同,金刚烷类化合物的热稳定性存在差异^[7]。此前的研究中提出多个金刚烷参数,如MAI[甲基单金刚烷指标:1-MA/(1-MA+2-MA)]、DMAI-1[二甲基单金刚烷指标-1:1,3-DMA/(1,2-DMA+1,3-DMA)]、DMAI-2[二甲基单金刚烷指标-2:1,3-DMA/(1,3-DMA+1,4-DMA)]、EAI[乙基单金刚烷指标:1-EA/(1-EA+2-EA)]、TMAI-1[三甲基单金刚烷指标-1:

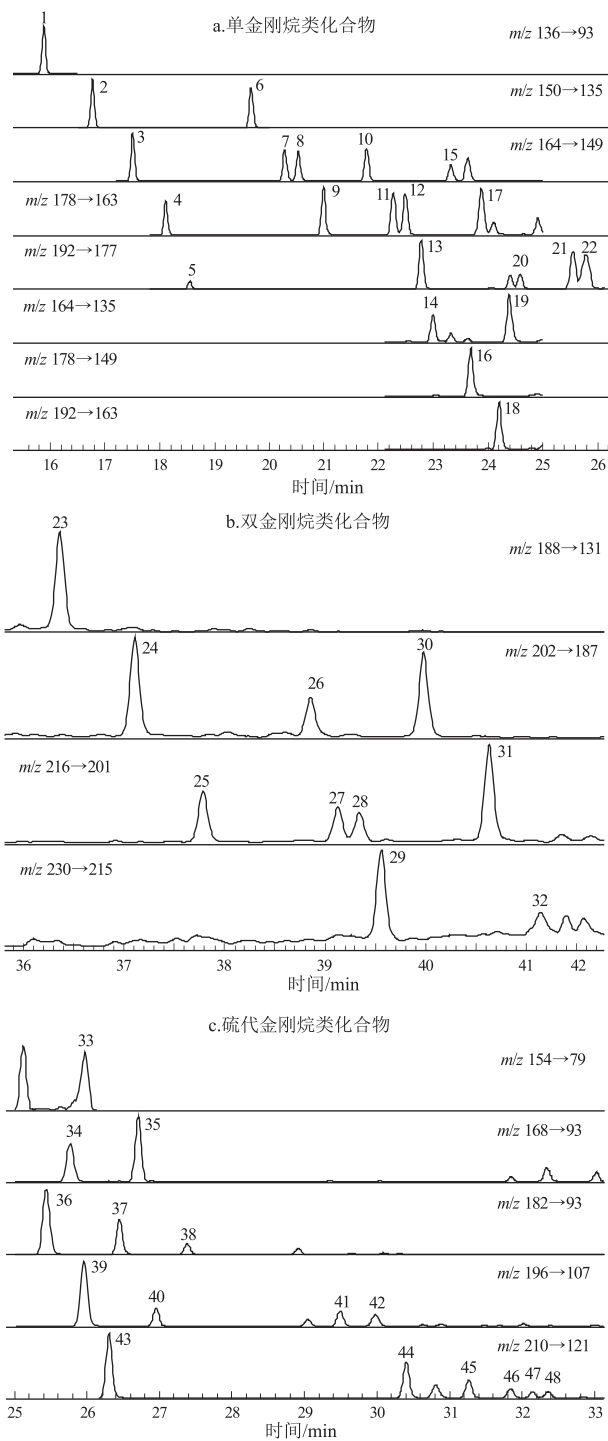


图1 塔里木盆地塔中地区样品TZ103中单金刚烷类化合物(a)、双金刚烷类化合物(b)、2-硫代单金刚烷类化合物(c)的色谱图
图中峰号代表的化合物见表3。

Fig.1 Chromatograms of adamantanes (a), diamantanes (b) and thiadadamantanes (c) in sample TZ103 from central Tarim Basin
1,3,5-TMA/(1,3,5-TMA+1,3,4-TMA)、TMAI-2[三甲基单金刚烷指标-2:1,3,5-TMA/(1,3,5-TMA+1,3,6-TMA)]、MDI[甲基双金刚烷指标:4-MD/(4-MD+1-MD+3-MD)]、DMDI-1

表 3 图 1 中目标化合物的基本信息

Table 3 Basic information of target compounds in Fig. 1

峰号	化合物	分子式	英文名称	缩写
1	单金刚烷	C ₁₀ H ₁₆	adamantane	A
2	1-甲基单金刚烷	C ₁₁ H ₁₈	1-methyladamantane	1-MA
3	1,3-二甲基单金刚烷	C ₁₂ H ₂₀	1,3-dimethyladamantane	1,3-DMA
4	1,3,5-三甲基单金刚烷	C ₁₃ H ₂₂	1,3,5-trimethyladamantane	1,3,5-TMA
5	1,3,5,7-四甲基单金刚烷	C ₁₄ H ₂₄	1,3,5,7-tetramethyladamantane	1,3,5,7-TeMA
6	2-甲基单金刚烷	C ₁₁ H ₁₈	2-methyladamantane	2-MA
7	1,4-二甲基单金刚烷(顺式)	C ₁₂ H ₂₀	1,4-dimethyladamantane(cis)	1,4-DMA(cis)
8	1,4-二甲基单金刚烷(反式)	C ₁₂ H ₂₀	1,4-dimethyladamantane(trans)	1,4-DMA(trans)
9	1,3,6-三甲基单金刚烷	C ₁₃ H ₂₂	1,3,6-trimethyladamantane	1,3,6-TMA
10	1,2-二甲基单金刚烷	C ₁₂ H ₂₀	1,2-dimethyladamantane	1,2-DMA
11	1,3,4-三甲基单金刚烷(顺式)	C ₁₃ H ₂₂	1,3,4-trimethyladamantane(cis)	1,3,4-TMA(cis)
12	1,3,4-三甲基单金刚烷(反式)	C ₁₃ H ₂₂	1,3,4-trimethyladamantane(trans)	1,3,4-TMA(trans)
13	1,2,5,7-四甲基单金刚烷	C ₁₄ H ₂₄	1,2,5,7-tetramethyladamantane	1,2,5,7-TeMA
14	1-乙基单金刚烷	C ₁₂ H ₂₀	1-ethyladamantane	1-EA
15	2,6+2,4-二甲基单金刚烷	C ₁₂ H ₂₀	2,6+2,4-dimethyladamantane	2,6+2,4-DMA
16	1-乙基-3-甲基单金刚烷	C ₁₃ H ₂₂	1-E-3- methyladamantane	1-E-3-MA
17	1,2,3-三甲基单金刚烷	C ₁₃ H ₂₂	1,2,3-trimethyladamantane	1,2,3-TMA
18	1-乙基-3,5-二甲基单金刚烷	C ₁₄ H ₂₄	1-E-3,5-dimethyladamantane	1-E-3,5-DMA
19	2-乙基单金刚烷	C ₁₂ H ₂₀	2-ethyladamantane	2-EA
20	1,3,5,6-四甲基单金刚烷	C ₁₄ H ₂₄	1,3,5,6-tetramethyladamantane	1,3,5,6-TeMA
21	1,2,3,5-四甲基单金刚烷	C ₁₄ H ₂₄	1,2,3,5,-tetramethyladamantane	1,2,3,5-TeMA
22	1-乙基-3,5,7-三甲基双金刚烷	C ₁₅ H ₂₆	1-E-3,5,7-trimethyladamantane	1-E-3,5,7-TMA
23	双金刚烷	C ₁₄ H ₂₀	diamantane	D
24	4-甲基双金刚烷	C ₁₅ H ₂₂	4-methyldiamantane	4-MD
25	4,9-二甲基双金刚烷	C ₁₆ H ₂₄	4,9-dimethyldiamantane	4,9-DMD
26	1-甲基双金刚烷	C ₁₅ H ₂₂	1-methyldiamantane	1-MD
27	1,4+2,4-二甲基双金刚烷	C ₁₆ H ₂₄	1,4+2,4-dimethyldiamantane	1,4+2,4-DMD
28	4,8-二甲基双金刚烷	C ₁₆ H ₂₄	4,8-dimethyldiamantane	4,8-DMD
29	1,4,9-三甲基双金刚烷	C ₁₇ H ₂₆	1,4,9-trimethyldiamantane	1,4,9-TMD
30	3-甲基双金刚烷	C ₁₅ H ₂₂	3-methyldiamantane	3-MD
31	3,4-二甲基双金刚烷	C ₁₆ H ₂₄	3,4-dimethyldiamantane	3,4-DMD
32	3,4,9-三甲基双金刚烷	C ₁₆ H ₂₄	3,4,9-trimethyldiamantane	3,4,9-TMD
33	2-硫代单金刚烷	C ₉ H ₁₄ S	2-thiaadamantane	TA
34	5-甲基-2-硫代单金刚烷	C ₁₀ H ₁₆ S	5-methyl-2-thiaadamantane	5-MTA
35	1-甲基-2-硫代单金刚烷	C ₁₀ H ₁₆ S	1-methyl-2-thiaadamantane	1-MTA
36	5,7-二甲基-2-硫代单金刚烷	C ₁₀ H ₁₆ S	5,7-dimethyl-2-thiaadamantane	5,7-DMTA
37	1,5-二甲基-2-硫代单金刚烷	C ₁₁ H ₁₈ S	1,5-dimethyl-2-thiaadamantane	1,5-DMTA
38	1,3-二甲基-2-硫代单金刚烷	C ₁₁ H ₁₈ S	1,3-dimethyl-2-thiaadamantane	1,3-DMTA
39	3,5,7-三甲基-2-硫代单金刚烷	C ₁₂ H ₂₀ S	3,5,7-trimethyl-2-thiaadamantane	3,5,7-TMTA
40	1,5,7-三甲基-2-硫代单金刚烷	C ₁₂ H ₂₀ S	1,5,7-trimethyl-2-thiaadamantane	1,5,7-TMTA
41	1,3,7-三甲基-2-硫代单金刚烷	C ₁₂ H ₂₀ S	1,3,7-trimethyl-2-thiaadamantane	1,3,7-TMTA
42	1,3,5-三甲基-2-硫代单金刚烷	C ₁₂ H ₂₀ S	1,3,5-trimethyl-2-thiaadamantane	1,3,5-TMTA
43	1,3,5,7-四甲基-2-硫代单金刚烷	C ₁₃ H ₂₂ S	1,3,5,7-tetramethyl-2-thiaadamantane	1,3,5,7-TeMTA
44~48	四甲基-2-硫代单金刚烷	C ₁₃ H ₂₂ S	tetramethyl-2-thiaadamantanes	TeMTAs

[二甲基双金刚烷指标-1:4,9-DMD/(4,9-DMD+3,4-DMD)]、DMDI-2[二甲基双金刚烷指标-2:4,9-DMD/(4,9-DMD+4,8-DMD)],可以用于成熟度鉴别等^[8-9,14,17,36]。

通过热裂解模拟实验,研究表明部分参数(如

EAI、DMAI-1)在热裂解过程中随着成熟度的增加而单调递增,可用于反映成熟度^[37-39]。图3显示了本研究涉及的9个凝析油样品中这些金刚烷成熟度参数的分布特征。从总体上来看,这些样品的成熟度相近,可通过公式计算^[38-39]得到EasyR₀值

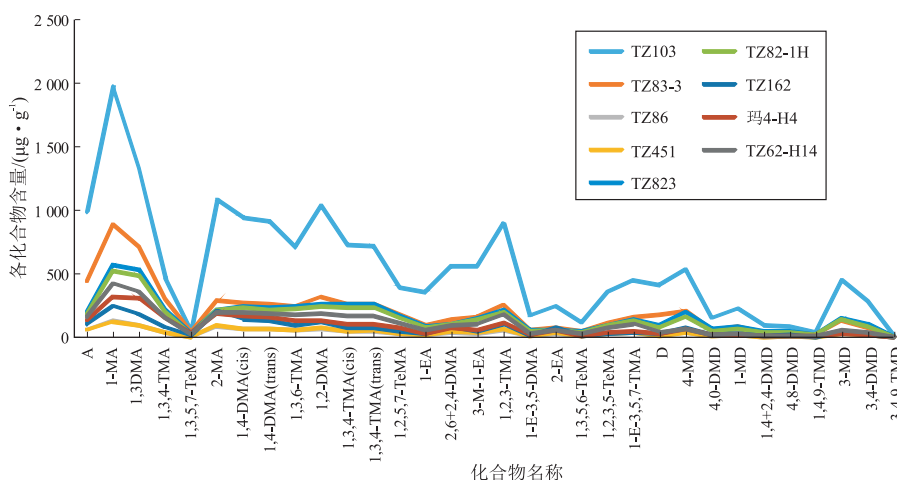


图 2 塔里木盆地塔中地区凝析油样品中金刚烷类化合物的浓度

Fig.2 Concentration of diamondoid compounds in condensate oil samples from central Tarim Basin

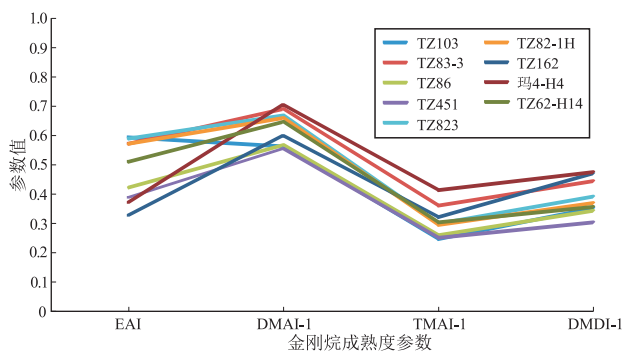


图 3 塔里木盆地塔中地区凝析油样品中的金刚烷参数

Fig.3 Diamondoid parameters of condensate oil samples from central Tarim Basin

约为 1.4%~1.8%,处于高成熟阶段。

这些样品中还检测到与金刚烷类化合物结构类似的 2-硫代单金刚烷类化合物。从含量上看,双金刚烷类化合物比单金刚烷类化合物含量低一个数量级,硫代单金刚烷类化合物比单金刚烷类化合物低 2 个数量级(图 4)。同时,单金刚烷类化合物的含量与双金刚烷类化合物、2-硫代单金刚烷类化合物的含量具有良好的正相关关系(图 4)。

各系列单金刚烷类化合物和双金刚烷类化合物的相关系数 R^2 在 0.784 2~0.901 5 之间。从图 4a 中可以看出,虽然各系列单金刚烷类化合物和双金刚烷类化合物具有良好的相关性,但是各系列之间的相关性也存在一定差异。相比较而言,取代基碳数越低,则样品中更倾向于生成该系列的双金刚烷类化合物;而取代基碳数越高,则更倾向于生成该系列的单金刚烷类化合物。

各系列单金刚烷类化合物和 2-硫代单金刚烷类化合物的相关系数 R^2 在 0.833 5~0.996 3 之间,除甲基取代系列化合物的相关系数 R^2 为 0.833 5

外,其他系列的相关系数 R^2 都在 0.98 以上,显示出非常高的相关性。由此可见,2-硫代单金刚烷类化合物的生成与单金刚烷类化合物的生成密切相关。

硫代金刚烷类化合物的形成机理依然不明确。有学者认为,类似于金刚烷类化合物形成于多环烷烃的形成机理,硫代金刚烷类化合物可能形成于三环硫化物的酸催化重排^[24]。也有学者认为,硫代金刚烷类化合物形成于硫进入笼状结构后金刚烷类化合物的氧化^[40]。已有实验证实,硫代金刚烷类化合物可以形成于金刚烷类化合物和 CaSO_4 、 $\text{CaSO}_4 + \text{S}$ 元素或者 S 元素本身,虽然产量很低^[19,23,41]。根据图 4b 中单金刚烷类化合物与硫代单金刚烷类化合物含量之间高度相关关系,推测 2-硫代单金刚烷类化合物可能与单金刚烷类化合物具有相同的前体物,在存在 TSR 影响的情况下,按照一定的比例同时形成单金刚烷类化合物和硫代单金刚烷类化合物,或者硫代单金刚烷类化合物可能由单金刚烷类化合物在 TSR 作用下发生硫取代而形成。但是,通常认为,金刚烷类化合物的笼状结构具有高度稳定性,很难被断键而发生硫的取代,因此第一种推测的可能性更高。

同样,各系列单金刚烷类化合物和硫代单金刚烷类化合物的相关关系也存在一定差异。各系列相比较而言,取代基的碳数越大,则越倾向于生成该系列硫代单金刚烷类化合物;反之,取代基的碳数越小,则越倾向于生成该系列单金刚烷类化合物,即在硫代单金刚烷类化合物和单金刚烷类化合物的形成过程中,随着取代基碳数的增加,前体物作为物质来源,在二者间的分配倾向由单金刚烷类化合物向硫代金刚烷类化合物的转变。

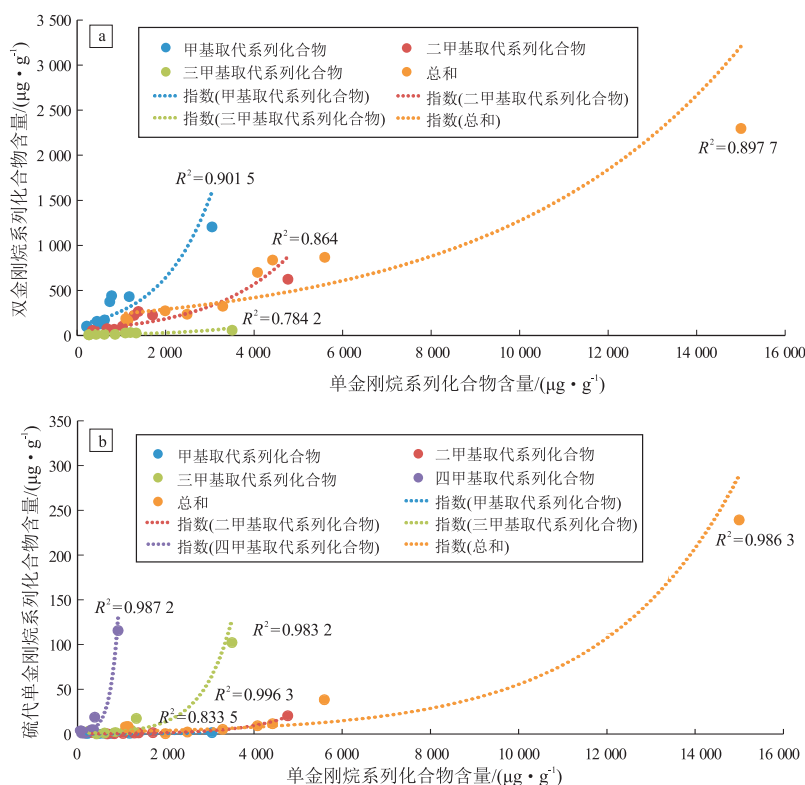


图4 塔里木盆地塔中地区凝析油样品中单金刚烷类化合物浓度和双金刚烷类化合物浓度(a)、硫代单金刚烷类化合物浓度(b)的关系

Fig.4 Correlation between the concentration of adamantanes and diamantanes (a) and thiaadamantanes (b) of condensate oil samples from central Tarim Basin

前人研究表明,硫代金刚烷类化合物可以用于指示 TSR 的发生及其程度^[19]。WEI 等^[19]认为,在原油生成过程中,仅有少量的硫代金刚烷类化合物形成,当低挥发硫代金刚烷类化合物总含量低于 $(30\sim 40)\times 10^{-6}$ 或硫代金刚烷类化合物总含量低于 150×10^{-6} 时指示 TSR 未发生。CAI 等^[21,42]研究显示,发生 TSR 的原油中硫代单金刚烷含量大于 $20\ \mu\text{g}/\text{g}$,塔中地区非 TSR 原油中硫代双金刚烷类化合物、硫代三金刚烷类化合物、总硫代金刚烷类化合物的含量分别小于 $6.0, 2.0, 28.0\ \mu\text{g}/\text{g}$ 。同时,马安来等^[43]认为,经历了明显 TSR 作用的原油中,3-+4-甲基双金刚烷的含量至少要达到 $100\ \mu\text{g}/\text{g}$ 左右。虽然不同学者使用的定量方式不同,可能会造成定量结果存在差异,但总体看来,TSR 作用后的原油含有较高的硫代金刚烷类化合物。TZ103 和 TZ83-3 样品的 2-硫代单金刚烷类化合物含量分别为 $239.2\ \mu\text{g}/\text{g}$ 和 $38.2\ \mu\text{g}/\text{g}$,3-+4-甲基双金刚烷的含量分别为 $977.5\ \mu\text{g}/\text{g}$ 和 $340.6\ \mu\text{g}/\text{g}$,参照以上数据推测,他们都经历了 TSR 作用。

4 结论

(1) 利用塔中地区凝析油,采用 GC-MS-MS

对硫代金刚烷类化合物定量检测分析的保留时间、扫描时间、母离子和子离子、碰撞能这些参数进行确定,建立了同步检测金刚烷类化合物和硫代单金刚烷类化合物的参数方法,实现了金刚烷类化合物和硫代金刚烷类化合物的同步分析检测,有效提高了分析效率。

(2) 对塔中地区金刚烷类化合物进行了定量分析检测,金刚烷类化合物的含量有所差异,但是分布特征相近,且成熟度相近,在 $1.4\% \sim 1.8\%$ 之间,属于高成熟阶段。

(3) 通过对塔中地区 2-硫代单金刚烷类化合物的定量检测分析,并结合金刚烷类化合物的定量结果发现,2-硫代单金刚烷类化合物可能来源于与金刚烷类化合物相同的前体物,在硫元素的参与下,同时生成了单金刚烷类化合物和 2-硫代单金刚烷类化合物,也有可能来源于单金刚烷类化合物的生成转化。

(4) 结合塔中地区金刚烷类化合物和 2-硫代单金刚烷类化合物的定量结果发现,TZ103 和 TZ83-3 都经历了 TSR 作用。

致谢:感谢中国石油塔里木油田分公司肖中尧高级工程师和中国科学院广州地球化学研究所张

文兵副研究员在野外取样和仪器使用过程中给予的大力支持和帮助。

参考文献:

- [1] LANDA S, MACHACEK V. Adamantane, a new hydrocarbon extracted from petroleum. Collection czechoslov [J]. Chemical Communications, 1933, 5: 1-5.
- [2] 付宁, 于晓果, 赵盛蓉. 天然气中金刚烷类化合物的检出及其应用[J]. 石油实验地质, 1998, 20(3): 65-69.
FU Ning, YU Xiaoguo, ZHAO Shengrong. Analysis of diamondoid hydrocarbons in natural gas and its application to Ying Qiong Basin [J]. Experimental Petroleum Geology, 1998, 20(3): 65-69.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] SASSEN R, POST P. Enrichment of diamondoids and ^{13}C in condensate from Hudson Canyon, US Atlantic [J]. Organic Geochemistry, 2008, 39(1): 147-151.
- [6] BENDER A O, SAID E Z, ABDULSADA A K. Gas chromatographic identification of adamantanes in some Iraqi crude oils [J]. Analyst, 1986, 111(5): 575-576.
- [7] WINGERT W S. G. C. -M. S. analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleum [J]. Fuel, 1992, 71(1): 37-43.
- [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] 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.
- [10] DAHL J E, LIU S G, RMK C. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules [J]. Science, 2003, 299(5603): 96-99.
- [11] AZEVEDO D A, TAMANQUEIRA J B, DIAS J, et al. Multivariate statistical analysis of diamondoid and biomarker data from Brazilian Basin oil samples [J]. Fuel, 2008, 87(10/11): 2122-2130.
- [12] IMUTA K, OUCHI K. Isolation of adamantane from coal extract [J]. Fuel, 1973, 52(4): 301-302.
- [13] ACZEL T, GORBATY M L, MAA P S, et al. Stability of adamantane and its derivatives to coal-liquefaction conditions, and its implications toward the organic structure of coal [J]. Fuel, 1979, 58(3): 228-230.
- [14] 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.
- [15] WEI Zhibin, MOLDOWAN J, JARVIE D, et al. The fate of diamondoids in coals and sedimentary rocks [J]. Geology, 2006, 34(12): 1013-1016.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] WEI Zhibin, MANKIEWICZ P, WALTERS C, et al. Natural occurrence of higher thiadiamondoids and diamondoidthiols in a deep petroleum reservoir in the Mobile Bay gas field [J]. Organic Geochemistry, 2012, 42(2): 121-133.
- [20] WANG Zhendi, YANG Chun, HOLLEBONE B, et al. Forensic fingerprinting of diamondoids for correlation and differentiation of spilled oil and petroleum products [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(18): 5636-5646.
- [21] CAI Chunfang, XIAO Qinlin, FANG Chenchen, et al. 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 [J]. Organic Geochemistry, 2016, 101: 49-62.
- [22] ZHU Guangyou, ZHANG Ying, WANG Meng, 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.
- [23] WEI Zhibin, MOLDOWAN J M, FAGO F, et al. Origins of thiadiamondoids and diamondoidthiols in petroleum [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(6): 3431-3436.
- [24] HANIN S, ADAM P, KOWALEWSKI I, et al. Bridgehead alkylated 2-thiaadamantanes; novel markers for sulfurisation processes occurring under high thermal stress in deep petroleum reservoirs [J]. Chemical Communications, 2002(16): 1750-1751.
- [25] BIRCH S, CULLUM T V, DEAN R A, et al. Thiaadamantane [J]. Nature, 1952, 170(4328): 629-630.
- [26] WANG Meng, ZHU Guangyou, REN Limin, et al. Separation and characterization of sulfur compounds in ultra-deep formation crude oils from Tarim Basin [J]. Energy & Fuels, 2015, 29(8): 4842-4849.
- [27] ZHU Guangyou, WANG Huitong, WENG Na. TSR-altered oil with high-abundance thiaadamantanes of a deep-buried Cambrian gas condensate reservoir in Tarim Basin [J]. Marine and Petroleum Geology, 2016, 69: 1-12.
- [28] 晏继发, 马安来, 李杰豪, 等. 原油金刚烷类化合物 2 种常用检测方法的对比 [J]. 天然气地球科学, 2020, 31(3): 436-445.
YAN Jifa, MA Anlai, LI Jiehao, et al. Comparison of two determination methods for diamondoids in crude oil [J]. Natural Gas Geoscience, 2020, 31(3): 436-445.
- [29] 王汇彤, 翁娜, 张水昌, 等. 石油样品中金刚烷类化合物的定量分析新方法 [J]. 石油实验地质, 2019, 41(3): 443-450.
WANG Huitong, WENG Na, ZHANG Shuichang, et al. A novel method for quantitative analysis of diamondoids in petroleum samples [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2019, 41(3):

- 443-450.
- [30] LIANG Qianying, 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.
- [31] MEI M, BISSADA K K, MALLOY T B, et al. Improved method for simultaneous determination of saturated and aromatic biomarkers, organosulfur compounds and diamondoids in crude oils by GC-MS/MS [J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 116: 35-50.
- [32] 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.
- [33] 姜乃煌, 朱光有, 张水昌, 等. 塔里木盆地塔中 83 井原油中检测出 2-硫代金刚烷及其地质意义 [J]. *科学通报*, 2007, 52(24): 2871-2875.
- JIANG Naihuang, ZHU Guangyou, ZHANG Shuichang, et al. Detection of 2-thiaadamantanes in the oil from well TZ-83 in Tarim Basin and its geological implication [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(3): 396-401.
- [34] HERNÁNDEZ F, PORTOLÉS T, PITARCH E, et al. Potential of gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry for quantification and confirmation of organohalogen xenoestrogen compounds in human breast tissues [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(23): 7662-7672.
- [35] QU Linjuan, HUI Zui, ZHU Jianhua, et al. Rapid determination of organophosphorous pesticides in leeks by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2010, 122(1): 327-332.
- [36] 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, 38(2): 227-249.
- [37] FANG Chenchen, XIONG Yongqiang, LIANG Qianying, et al. Variation in abundance and distribution of diamondoids during oil cracking [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 47: 1-8.
- [38] 房忱琛, 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.
- [39] FANG Chenchen, XIONG Yongqiang, LI Yun, et al. Generation and evolution of diamondoids in source rock [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 67: 197-203.
- [40] WALTERS C C, WANG F C, QIAN Kuangnan, et al. Petroleum alteration by thermochemical sulfate reduction: a comprehensive molecular study of aromatic hydrocarbons and polar compounds [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 153: 37-71.
- [41] GVIRTZMAN Z, SAID-AHMAD W, ELLIS G S, et al. Compound-specific sulfur isotope analysis of thiadiamondoids of oils from the Smackover Formation, USA [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 167: 144-161.
- [42] 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.
- [43] 马安来, 金之钧, 朱翠山, 等. 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 [J]. *中国科学 (地球科学)*, 2018, 48(10): 1312-1323.
- 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 Sciences)*, 2018, 61(10): 1440-1450.

(编辑 徐文明)

(上接第 905 页)

- [41] MURRAY S T, ARIENZO M M, SWART P K. Determining the Δ_{47} acid fractionation in dolomites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 174: 42-53.
- [42] HUNTINGTON K W, EILER J M, AFFEK H P, et al. Methods and limitations of 'clumped' CO_2 isotope (Δ_{47}) analysis by gas-source isotope ratio mass spectrometry [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2009, 44(9): 1318-1329.
- [43] DENNIS K J, AFFEK H P, PASSEY B H, et al. Defining an absolute reference frame for 'clumped' isotope studies of CO_2 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(22): 7117-7131.
- [44] SWART P K, MURRAY S T, STAUDIGEL P T, et al. Oxygen isotopic exchange between CO_2 and phosphoric acid: implications for the measurement of clumped isotopes in carbonates [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2019, 20(7): 3730-3750.
- [45] TERA F, WASSERBURG G J. U-Th-Pb systematics in lunar highland samples from the Luna 20 and Apollo 16 missions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1972, 17(1): 36-51.
- [46] 刘绍文, 李香兰, 郝春艳, 等. 塔里木盆地的热流、深部温度和热结构 [J]. *地学前缘*, 2017, 24(3): 41-55.
- LIU Shaowen, LI Xianglan, HAO Chunyan, et al. Heat flow, deep formation temperature and thermal structure of the Tarim Basin, Northwest China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(3): 41-55.
- [47] 魏国齐, 杨威, 谢武仁, 等. 四川盆地地震系—寒武系天然气成藏模式与勘探领域 [J]. *石油学报*, 2018, 39(12): 1317-1327.
- WEI Guoqi, YANG Wei, XIE Wuren, et al. Accumulation modes and exploration domains of Sinian-Cambrian natural gas in Sichuan Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2018, 39(12): 1317-1327.
- [48] 沈安江, 赵文智, 胡安平, 等. 碳酸盐矿物定年和定温技术及其在川中隆起油气成藏研究中的应用 [J]. *石油勘探与开发*, 2021, 48(3): 476-487.
- SHEN Anjiang, ZHAO Wenzhi, HU Anping, et al. The dating and temperature measurement technologies for carbonate minerals and their application in hydrocarbon accumulation research in the paleo-uplift in central Sichuan Basin, SW China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2021, 48(3): 476-487.

(编辑 黄娟)