

塔里木盆地顺南 1 井奥陶系原油中 乙基桥键金刚烷化合物的二维气相色谱分析

余 晓^{1,2}, 马安来³, 李贤庆^{1,2}, 朱秀香⁴, 费剑炜⁴

1. 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;
2. 中国矿业大学(北京) 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083;
3. 中国石化 石油勘探开发研究院, 北京 102206;
4. 中国石化 西北油田分公司, 乌鲁木齐 830060

摘要: 运用全二维气相色谱—飞行时间质谱方法(GC×GC-TOFMS)从塔里木盆地顺托果勒地区顺南 1 井奥陶系原油中定量检测到 81 个 1~3 笼的乙基桥键金刚烷化合物, 包括 47 个乙基桥键单金刚烷化合物, 总含量为 27 594.0 μg/g; 32 个乙基桥键双金刚烷化合物, 总含量为 4 415.1 μg/g; 2 个乙基桥键三金刚烷系列化合物, 总含量为 16.8 μg/g; 建立了金刚烷—乙基桥键金刚烷的二维色谱保留指数图版。结果显示, 金刚烷类和乙基桥键金刚烷类化合物保留时间位置具有如下关系: 单金刚烷系列<乙基桥键单金刚烷系列<双金刚烷系列<乙基桥键双金刚烷系列<三金刚烷系列<乙基桥键三金刚烷系列<四金刚烷系列。作为石油中热稳定性最高的饱和烃类, 乙基桥键金刚烷化合物的定量分析结果, 有望为原油裂解和硫酸盐热化学还原反应(TSR)等油藏次生改造作用提供新的指标。

关键词: 乙基桥键金刚烷; 全二维气相色谱—飞行时间质谱; 奥陶系; 顺南 1 井; 塔里木盆地

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

GC×GC-TOFMS analysis of ethanodiamondoids in Ordovician oil from well SN1, Tarim Basin

YU Xiao^{1,2}, MA Anlai³, LI Xianqing^{1,2}, ZHU Xiuxiang⁴, FEI Jianwei⁴

1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;
2. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;
3. SINOPEC Petroleum Exploration and Production Research Institute, Beijing 102206, China;
4. SINOPEC Northwest Oilfield Company, Urumqi, Xinjiang 830060, China

Abstract: By 2D gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS), 81 ethanodiamondoids with 1-3 cages were detected quantitatively in Ordovician crude oil from well SN1, Shuntuoguole area, Tarim Basin, including 47 ethanoadamantanes with total content of 27 594.0 μg/g, 32 ethanodiamantanes with total content of 4 415.1 μg/g, and 2 ethanotriamantanes with total content of 16.8 μg/g. The template of 2D chromatogram retention index of diamondoids-ethanodiamondoids was constructed. The results demonstrated that the position of retention time of diamondoids and ethanodiamondoids has the following relationship, namely, adamantanes<ethanoadamantanes<diamantanes<ethanodiamantanes<triadamantanes<ethanotriamantanes<tetradamantanes. Quantitative analytical result of ethanoadamantanes as saturated hydrocarbons with the highest thermal stability in crude oil, is expected to provide new indexes for secondary reservoir reconstruction, i.e. crude oil cracking and thermochemical sulfate reduction (TSR).

Key words: ethanodiamondoids; GC×GC-TOFMS; Ordovician; well SN1; Tarim Basin

金刚烷类化合物具有部分或完全叠加在金刚烷晶格上的碳骨架^[1], 其分子通式为 C_{4n+6}H_{4n+12}, 具有类似金刚石刚性笼形结构的环烷烃化合物, 广泛存在于烃源岩和原油中^[2-5]。以笼数 4 为分界,

收稿日期: 2022-06-08; 修订日期: 2023-01-17。

作者简介: 余晓(1996—), 男, 硕士生, 矿产普查与勘探专业, 从事油气地质和地球化学研究。E-mail: 1399209246@qq.com。

通信作者: 马安来(1969—), 男, 博士, 研究员, 从事油气地球化学与成藏机理研究。E-mail: maal.syky@sinopec.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目(42272167, U19B6003, 41772153)和中国石化科技部项目(P19024-5, P20058-1, P21085-8)联合资助。

金刚烷类化合物可划分为低聚金刚烷和高聚金刚烷^[6-7],在遭受热裂解和硫酸盐热化学还原反应(TSR)作用的石油中可以检测出高聚金刚烷,笼数可达十一金刚烷^[8]。在合成方面,BURNS等^[9-10]通过阳碳离子重排技术合成了低聚金刚烷化合物;然而高笼数金刚烷的人工合成难度大^[11-12],直到自由基理论的提出促进了利用烷烃合成高聚金刚烷^[13-14]。

乙基桥键金刚烷类化合物是金刚烷的一类变体化合物,即在金刚烷结构中的特定碳位通过一个乙基连接(图1)^[15-17]。根据结构中的单金刚烷笼数,乙基桥键金刚烷也分为乙基桥键单金刚烷(ethanoadamantane, EA)^[15]、乙基桥键双金刚烷(ethanodiamantane, ED)^[18]、乙基桥键三金刚烷(ethanotriamantane, ET)^[19]和高聚乙基桥键金刚烷。HÁLA等^[20]首先在石油中发现了乙基桥键单金刚烷。推测乙基桥键金刚烷形成条件与金刚烷形成条件类似,乙基桥键单金刚烷和乙基桥键双金刚烷是最稳定的 $C_{12}H_{18}$ 和 $C_{16}H_{22}$ 化合物^[16,21]。近年来,乙基桥键金刚烷化合物在油气地球化学研究中的应用引起关注。SCARLETT等^[22]通过对澳大利亚凝析油中乙基桥键金刚烷系列化合物的研究,提出了MEI $[MEI=(6-MEA+1-MEA+2-MEA)/\sum MEA]$ 是潜在的成熟度指标。ZHU等^[19,23]运用全二维气相色谱—飞行时间质谱方法在塔里木盆地ZS1C井凝析油中鉴定出一系列的1~3笼乙基桥键金刚烷化合物,包括70个乙基桥键单金刚烷类化合物(EAs)、37个乙基桥键双金刚烷类化合物(EDs)和11个乙基桥键三金刚烷类化合物(ETs),含量分别为16 998,5 500,60 $\mu\text{g/g}$,提出乙基桥键金刚烷的相关参数结合金刚烷参数对油气相态的识别具有重要作用,1-甲基-乙基桥键单金刚烷指数 $[1-MEI=1-MEA/(6-MEA+1-MEA+2-MEA)]$ 可作为高成熟度原油的成熟度指标。马安来等^[24]提出(6-甲基+1-甲基+2-甲基)-乙基桥键单金刚烷含量可作为原油裂解和TSR作用强度的指标,6-甲基-乙基

桥键单金刚烷指数(6-MEI) $[6-MEI=6-MEA/(6-MEA+1-MEA+2-MEA)]$ 可作为原油成熟度指标。

本文应用高分辨率的全二维气相色谱—飞行时间质谱方法(GC×GC-TOFMS)在塔里木盆地顺托果勒地区顺南1井原油中检出了一系列的1~3笼乙基桥键金刚烷化合物,这一发现对乙基桥键金刚烷化合物在高成熟原油成熟度、深层油气次生改造作用类型判识和强度评价方面具有重要作用。

1 地质背景

顺托果勒地区位于塔里木盆地中部,紧邻卡塔克隆起、古城墟隆起、阿瓦提拗陷和满加尔拗陷,现今构造处于相对低洼部位(图2),顺南1井位于顺托果勒低隆起东南缘。目前,顺北地区1号、5号、4号、7号和8号断裂带均获得了油气突破。塔里木盆地顺托果勒地区至少经历了4个构造演化阶段:加里东早期(寒武纪—中奥陶世)克拉通边缘拗拉槽与克拉通内弱伸展阶段;加里东中—晚期至海西早期(中奥陶世—中泥盆世)克拉通隆起形成与整体强烈挤压阶段;海西晚期至燕山期(三叠纪)塔北隆起抬升—剥蚀与顺托果勒隆起消失阶段;喜马拉雅期古隆起形成至今的构造定型阶段^[25-26]。

顺托果勒顺南地区奥陶系现今地温高于顺北地区^[27-28],顺南1井奥陶系储层温度达162.3℃,顺南4井奥陶系鹰山组地层温度为191.81℃,顺南7井鹰山组下段地层温度为199.51℃^[29-30]。庄新兵等^[29]认为在顺南地区地温梯度为24.2~26.9℃/km,现今顺南地区鹰山组顶面温度约为180℃。顺南地区高的地层温度为该区原油裂解和TSR作用创造了地质条件。顺南地区高古地温条件可能与喜马拉雅晚期的热液活动有关^[24,28,31]。

2 样品与实验

2.1 样品

原油样品取自顺南1井一间房组和鹰山组6 442~6 481 m井段;原油密度为0.79 g/cm³(20℃),

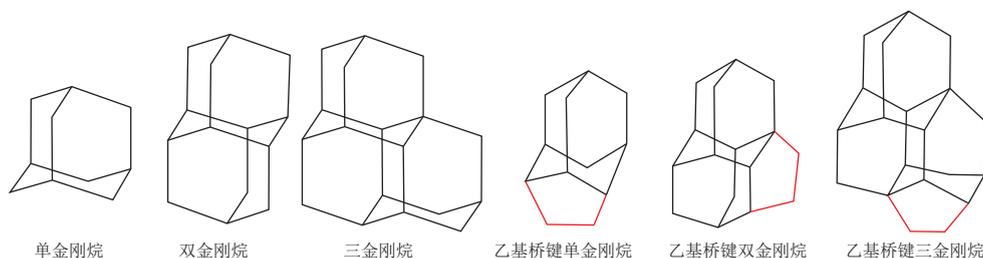


图1 金刚烷、乙基桥键金刚烷化学结构

Fig.1 Chemical structures of diamondoids and ethanodiamondoids

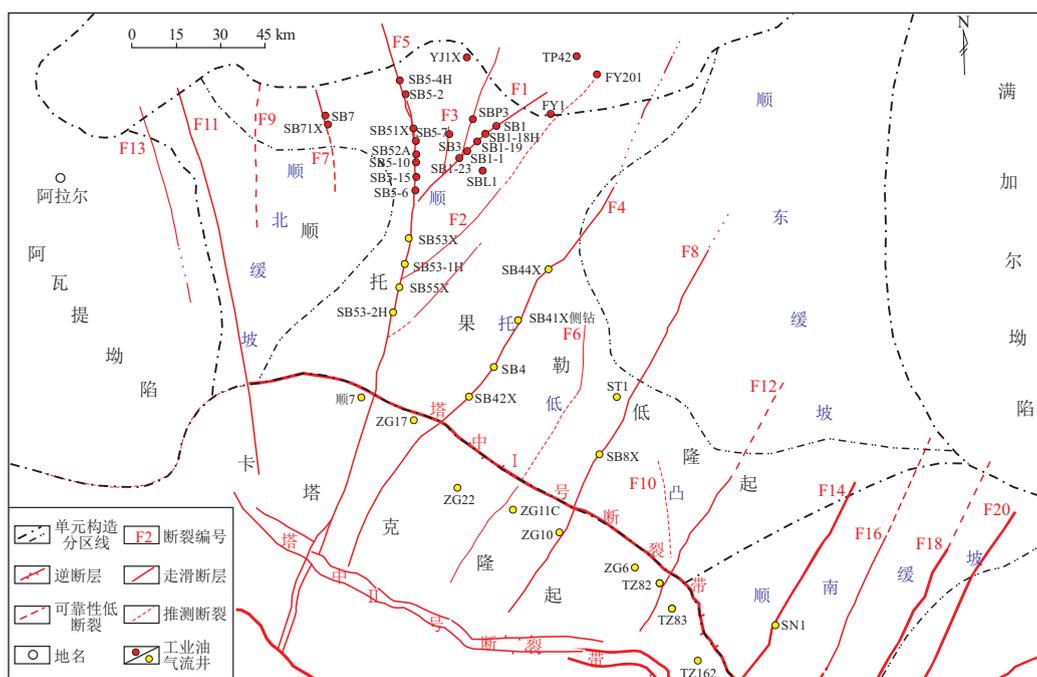


图2 塔里木盆地顺托果勒地区顺南1井(SN1)构造位置

Fig.2 Structural location of well SN1 in Shuntuoguole area, Tarim Basin

黏度为 $1.14 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ($50 \text{ }^\circ\text{C}$), 硫含量为 0.37% , 蜡含量为 0.13% , 凝固点小于 $34 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

顺南1井原油族组分高含量饱和烃、低含量芳烃、非烃和沥青质显示了高成熟油的特征;生物标志化合物含量低,其中甾烷、萜烷、藿烷类参数及芳香化合物特征表现出其成熟度较高^[32]。

2.2 实验

称取约 20 mg 的原油样品,用 CH_2Cl_2 稀释后加入精确称量的氘代 D_{16} -单金刚烷作为内标。样品采用 $\text{GC} \times \text{GC} - \text{TOFMS}$ (Leco, USA) 进行分析。 $\text{GC} \times \text{GC}$ 系统由配备双喷嘴调制器的 Agilent 7890A 气相色谱仪组成。一维色谱柱为 $50 \text{ m} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.5 \text{ } \mu\text{m}$ (PONA 柱),二维色谱柱为 $2 \text{ m} \times 0.1 \text{ mm} \times 0.1 \text{ } \mu\text{m}$ (DB-17HT)。进样口温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,分流比为 $100:1$,进样量为 $1 \text{ } \mu\text{L}$,氦气(He)为载气,流速为 1.5 mL/min 。一维柱烘箱程序升温为:初始温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 5 min ,以 $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 速率升至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 20 min 。二维柱整体升温程序较一维温度高 $5 \text{ }^\circ\text{C}$,调制器温度采用与一维柱温相一致的升温程序,整体温度较一维柱温度高 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 。TOF 质谱条件:EI 源,电离能量为 70 eV ,检测电压为 1600 V 。采用内标法定量分析金刚烷和乙基桥键金刚烷的含量,计算公式如下:

$$C_x = \frac{m_i A_x}{m_i A_i}$$

式中: C_x 为待定化合物含量, $\mu\text{g/g}$; m_i 为标样 D_{16} -单

金刚烷质量, μg ; m_1 为油样总质量, g ; A_x 为待定化合物分子离子峰面积; A_i 为标样 D_{16} -单金刚烷分子离子峰面积。

3 结果与讨论

通过 $\text{GC} \times \text{GC} - \text{TOFMS}$ 实验软件,结合金刚烷及乙基桥键金刚烷定量离子,对比 SCARLETT 等^[22]、ZHU 等^[19]、马安来等^[24] 相关文献中金刚烷和乙基桥键金刚烷的质谱特征(具体定量离子及典型化合物质谱特征见 3.2, 3.3, 3.4 节),并结合保留时间确定待定化合物,顺南1井原油中共鉴定出 81 个 1~3 笼的乙基桥键金刚烷化合物(图 3),包括 47 个乙基桥键单金刚烷化合物,32 个乙基桥键双金刚烷化合物,2 个乙基桥键三金刚烷系列化合物。乙基桥键金刚烷类化合物在总离子流图中与金刚烷类化合物的位置关系如图 3 所示,定量结果列于表 1。

3.1 乙基桥键单金刚烷系列化合物(EAs)

HALA 等^[20]从石油中分离出乙基桥键单金刚烷;OSAWA 等^[16,33]人工合成了该化合物,并用核磁共振(NMR)、红外(IR)和质谱(MS)证实了化合物结构。图 4a 为顺南1井原油中乙基桥键单金刚烷系列化合物的全二维点阵分布图;图 5 展示了的 EA-1 峰的质谱图,其分子离子峰 $[M^+]$ 为 162,也为基峰,EA-1 峰的特征离子与文献[16, 19, 33-34]中乙基桥键单金刚烷的特征离子完全相同,化合物

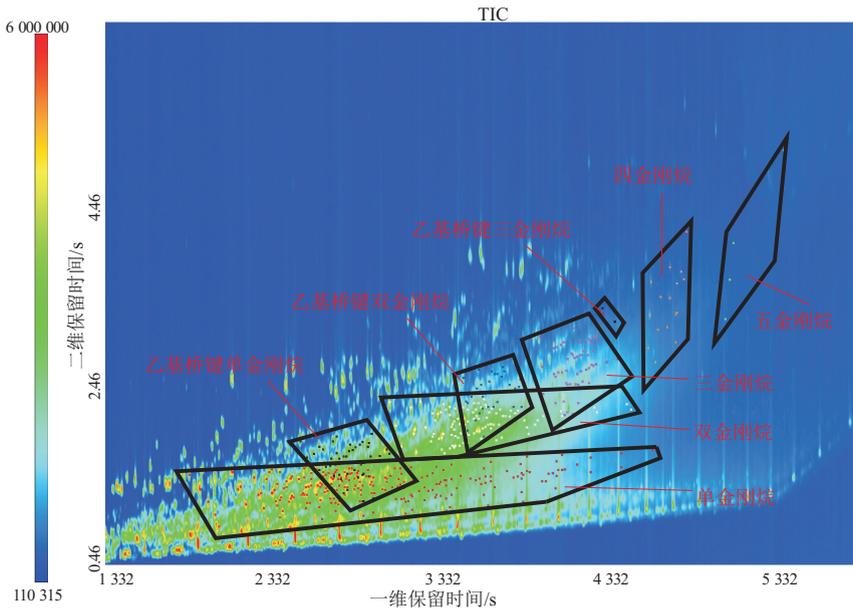


图 3 塔里木盆地顺托果勒地区顺南 1 井原油 GC×GC-TOFMS 总离子流图

Fig.3 TIC (total ion chromatogram) by GC×GC-TOFMS of crude oil from well SN1, Shuntuoguole area, Tarim Basin

表 1 塔里木盆地顺托果勒地区顺南 1 井原油中乙基桥键金刚烷定性和定量结果

Table 1 Qualitative and quantitative analysis results of ethanodiamondoids in crude oil from well SN1, Shuntuoguole area, Tarim Basin

序号	峰号	化合物名称	分子式	一维保留时间/s	二维保留时间/s	定量质量数	含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
0	I.S.-1	D ₁₆ -金刚烷	C ₁₀ D ₁₆	1 796	1.41	152	332.9
1	EA-1	乙基桥键单金刚烷	C ₁₂ H ₁₈	2 484	1.83	162	424.8
2	EA-2	1-甲基-乙基桥键单金刚烷	C ₁₃ H ₂₀	2 524	1.65	161	737.4
3	EA-3	6-甲基-乙基桥键单金刚烷	C ₁₃ H ₂₀	2 564	1.69	161	2 269.6
4	EA-4	2-甲基-乙基桥键单金刚烷	C ₁₃ H ₂₀	2 596	1.77	161	833.8
5	EA-5	C ₁ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₃ H ₂₀	2 620	1.74	161	77.5
6	EA-6	C ₁ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₃ H ₂₀	2 676	1.83	161	314.7
7	EA-7	C ₁ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₃ H ₂₀	2 700	1.88	161	87.4
8	EA-8	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 884	1.77	161	402.8
9	EA-9	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 892	1.81	161	477.2
10	EA-10	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 596	1.51	175	2 196.1
11	EA-11	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 636	1.55	175	1 713.5
12	EA-12	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 660	1.56	175	358.9
13	EA-13	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 668	1.64	175	930.3
14	EA-14	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 692	1.57	175	668.5
15	EA-15	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 700	1.59	175	1 139.1
16	EA-16	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 700	1.7	175	153.7
17	EA-17	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 716	1.64	175	733.0
18	EA-18	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 740	1.66	175	1 794.8
19	EA-19	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 756	1.66	175	715.7
20	EA-20	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 772	1.72	175	452.5
21	EA-21	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 780	1.79	175	375.5
22	EA-22	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 796	1.73	175	706.9
23	EA-23	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 812	1.76	175	505.8
24	EA-24	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 836	1.79	175	150.9
25	EA-25	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 852	1.82	175	357.1
26	EA-26	C ₂ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₄ H ₂₂	2 908	1.91	175	156.3
27	EA-27	C ₃ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₅ H ₂₄	2 684	1.45	189	493.2
28	EA-28	C ₃ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₅ H ₂₄	2 716	1.46	189	345.8
29	EA-29	C ₃ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₅ H ₂₄	2 724	1.41	189	1 261.2

续表 1
Table 1 (continued)

序号	峰号	化合物名称	分子式	一维保留时间/s	二维保留时间/s	定量质量数	含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
30	EA-30	C ₃ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₅ H ₂₄	2 732	1.5	189	141.2
31	EA-31	C ₃ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₅ H ₂₄	2 764	1.47	189	931.0
32	EA-32	C ₃ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₅ H ₂₄	2 804	1.51	189	388.9
33	EA-33	C ₃ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₅ H ₂₄	2 828	1.61	189	188.8
34	EA-34	C ₃ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₅ H ₂₄	2 844	1.56	189	763.4
35	EA-35	C ₃ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₅ H ₂₄	2 852	1.59	189	1 069.3
36	EA-36	C ₃ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₅ H ₂₄	2 860	1.59	189	277.5
37	EA-37	C ₃ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₅ H ₂₄	2 868	1.56	189	457.6
38	EA-38	C ₃ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₅ H ₂₄	2 884	1.65	189	271.9
39	EA-39	C ₄ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₆ H ₂₆	2 740	1.26	203	211.5
40	EA-40	C ₄ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₆ H ₂₆	2 764	1.29	203	634.2
41	EA-41	C ₄ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₆ H ₂₆	2 828	1.43	203	51.2
42	EA-42	C ₄ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₆ H ₂₆	2 852	1.46	203	439.4
43	EA-43	C ₄ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₆ H ₂₆	2 860	1.47	203	194.8
44	EA-44	C ₄ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₆ H ₂₆	2 892	1.44	203	222.7
45	EA-45	C ₄ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₆ H ₂₆	2 964	1.52	203	427.8
46	EA-46	C ₅ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₇ H ₂₈	2 860	1.17	217	75.9
47	EA-47	C ₅ -乙基桥键单金刚烷	C ₁₇ H ₂₈	2 916	1.2	217	13.2
48	ED-1	乙基桥键双金刚烷	C ₁₆ H ₂₂	3 452	2.53	214	260.5
49	ED-2	乙基桥键双金刚烷	C ₁₆ H ₂₂	3 540	2.62	214	52.6
50	ED-3	C ₁ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₇ H ₂₄	3 468	2.27	213	103.9
51	ED-4	C ₁ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₇ H ₂₄	3 476	2.25	213	197.4
52	ED-5	C ₁ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₇ H ₂₄	3 500	2.32	213	322.6
53	ED-6	C ₁ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₇ H ₂₄	3 532	2.41	213	129.3
54	ED-7	C ₁ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₇ H ₂₄	3 556	2.45	213	115.1
55	ED-8	C ₁ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₇ H ₂₄	3 564	2.32	213	85.9
56	ED-9	C ₁ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₇ H ₂₄	3 604	2.49	213	41.8
57	ED-10	C ₁ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₇ H ₂₄	3 620	2.6	213	72.5
58	ED-11	C ₁ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₇ H ₂₄	3 636	2.57	213	33.2
59	ED-12	C ₁ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₇ H ₂₄	3 652	2.57	213	101.8
60	ED-13	C ₁ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₇ H ₂₄	3 676	2.54	213	29.5
61	ED-14	C ₁ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₇ H ₂₄	3 684	2.65	213	53.1
62	ED-15	C ₁ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₇ H ₂₄	3 692	2.6	213	27.1
63	ED-16	C ₂ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₈ H ₂₆	3 772	2.38	213	49.4
64	ED-17	C ₂ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₈ H ₂₆	3 780	2.43	213	57.5
65	ED-18	C ₂ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₈ H ₂₆	3 476	1.95	227	312.9
66	ED-19	C ₂ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₈ H ₂₆	3 524	2.06	227	125.6
67	ED-20	C ₂ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₈ H ₂₆	3 548	2.14	227	148.7
68	ED-21	C ₂ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₈ H ₂₆	3 564	2.19	227	165.8
69	ED-22	C ₂ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₈ H ₂₆	3 596	2.21	227	111.2
70	ED-23	C ₂ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₈ H ₂₆	3 628	2.21	227	97.2
71	ED-24	C ₂ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₈ H ₂₆	3 652	2.26	227	303.7
72	ED-25	C ₂ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₈ H ₂₆	3 700	2.38	227	149.4
73	ED-26	C ₂ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₈ H ₂₆	3 724	2.45	227	119.5
74	ED-27	C ₂ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₈ H ₂₆	3 756	2.41	227	128.5
75	ED-28	C ₂ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₈ H ₂₆	3 788	2.51	227	311.7
76	ED-29	C ₃ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₉ H ₂₈	3 492	1.75	241	272.4
77	ED-30	C ₃ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₉ H ₂₈	3 572	1.88	241	59.8
78	ED-31	C ₃ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₉ H ₂₈	3 748	2.21	241	249.4
79	ED-32	C ₃ -乙基桥键双金刚烷	C ₁₉ H ₂₈	3 796	2.21	241	126.3
80	ET-1	乙基桥键三金刚烷	C ₂₀ H ₂₆	4 276	3.3	266	11.4
81	ET-2	C ₁ -乙基桥键三金刚烷	C ₂₁ H ₂₈	4 348	3.15	265	5.5

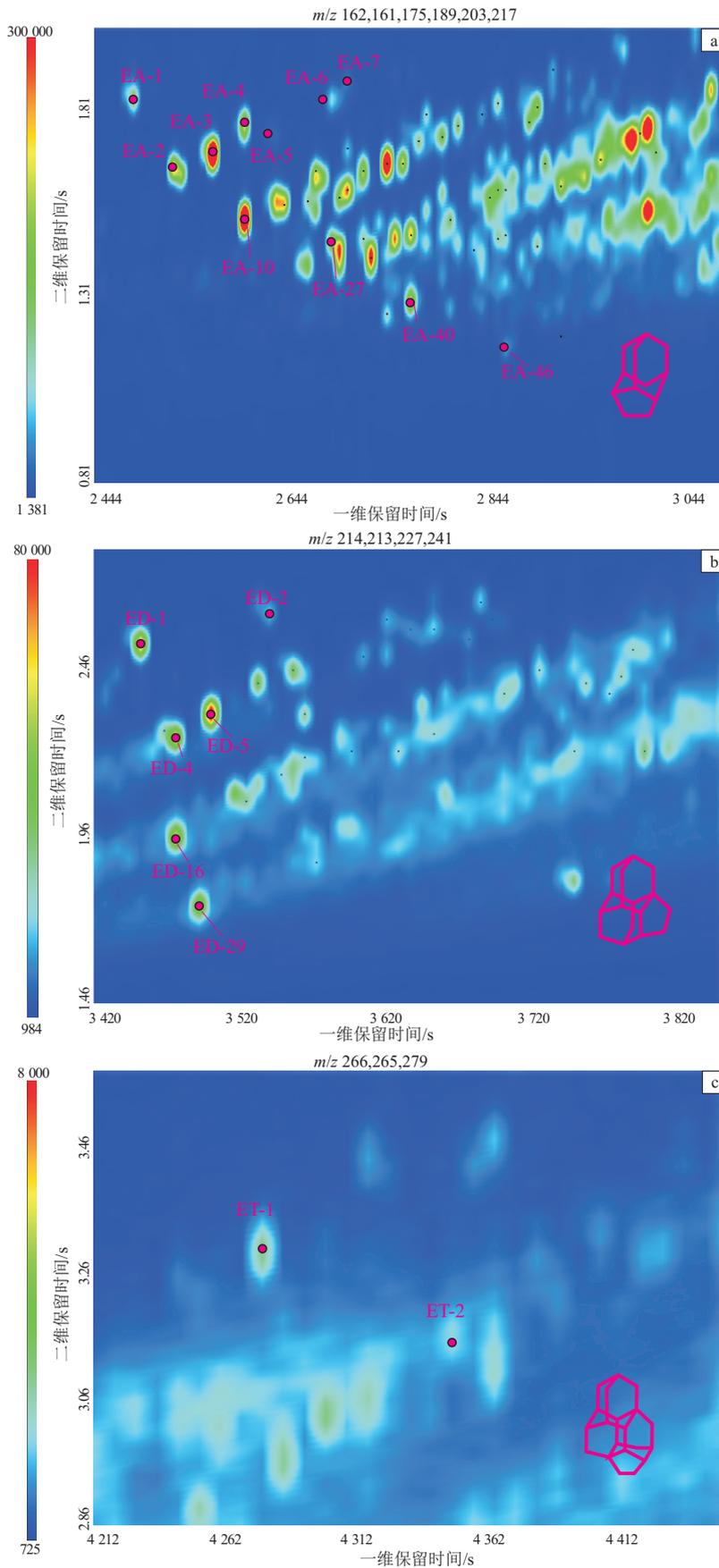


图 4 塔里木盆地顺托果勒地区顺南 1 井原油中乙基桥键金刚烷 GC×GC—TOFMS 点阵图

a.乙基桥键单金刚烷系列;b.乙基桥键双金刚烷系列;c.乙基桥键三金刚烷系列

Fig.4 GC×GC-TOFMS lattice diagram of ethanodiamondoids in crude oil from well SN1, Shuntuoguole area, Tarim Basin

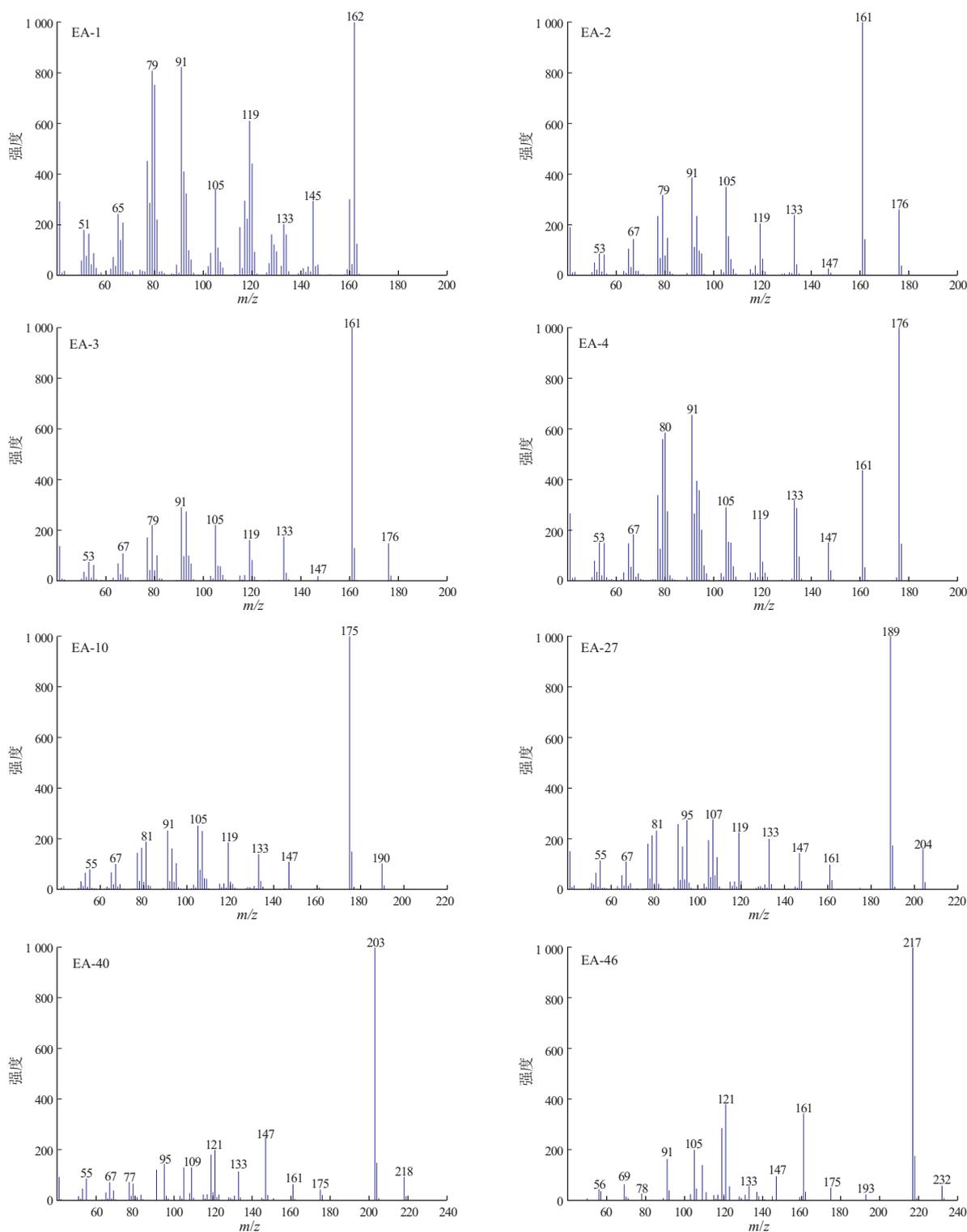


图 5 塔里木盆地顺托果勒地区顺南 1 井原油中乙基桥键单金刚烷系列化合物质谱图

Fig.5 Mass spectrum of ethanoadamantanes in crude oil from well SN1, Shuntuoguo area, Tarim Basin

EA-1 为无取代的乙基桥键单金刚烷。基于高分辨率全二维色谱图和质谱图特征,确定了 46 个烷基取代的乙基桥键单金刚烷化合物(EA-2—EA-47)。在烷基取代的 EAs 中, C_1 -乙基桥键单金刚烷有 6 个异构体(图 4a 中的峰 EA-2—EA-7)。图 5 列出了化合物 EA-2—EA-4 的质谱图,这些化合物

质谱图与合成的甲基-乙基桥键单金刚烷的质谱相似^[33],与 ZHU 等^[19]报道的 ZS1C 井凝析油中所检测出的质谱特征基本一致。 C_2 -、 C_3 -、 C_4 -和 C_5 -烷基取代的乙基桥键单金刚烷化合物有 19、12、7 和 2 个异构体组成,代表性化合物 EA-10、EA-27、EA-40、EA-46 的全二维色谱分布位置见

图 4a, 质谱图见图 5。顺南 1 井凝析油中乙基桥键单金刚烷总含量为 27 594.0 $\mu\text{g/g}$ 。

3.2 乙基桥键双金刚烷系列化合物 (EDs)

RAO 等^[18]报道的化学制备乙基桥键双金刚烷化合物的方法, 无取代基的乙基桥键双金刚烷有两种异构体, 其化学结构经核磁共振、质谱和 X 射线分析证实; ZHU 等^[19]报道了 ZS1C 井原油乙基桥键双金刚烷的分布。图 4b 展示了顺南 1 井原油乙基桥键双金刚烷全二维色谱点阵图, 图 6 列出了典型的乙基桥键双金刚烷的质谱, 其中 ED-1 和 ED-2 化合物质谱图与合成的乙基桥键双金刚烷具有非常相似的质谱特征^[18], 与 ZHU 等^[19]报道的质谱特征基本一致。因此, ED-1 和 ED-2 为无烷基取代的乙基桥键双金刚烷的异构体。顺南 1

井原油中鉴定出 30 个烷基取代的乙基桥键双金刚烷(ED-3~ED-32)化合物。烷基取代的乙基桥键双金刚烷代表性化合物 ED-4、ED-5、ED-16、ED-29 的全二维色谱分布位置如图 4b 所示, 质谱图特征见图 6; C_1 -、 C_2 -和 C_3 -乙基桥键双金刚烷系列化合物分别有 13、12 和 4 个异构体, 顺南 1 井凝析油中乙基桥键双金刚烷的总含量为 4 415.1 $\mu\text{g/g}$ 。

3.3 乙基桥键三金刚烷系列化合物 (ETs)

ZHU 等^[19]首次报道了在 ZS1C 井凝析油中发现了乙基桥键三金刚烷。图 4c 展示了乙基桥键三金刚烷的点阵分布图, 通过质谱图特征初步确定顺南 1 井凝析油中分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}$ 的乙基桥键三金刚烷有一种(图 7 的 ET-1), 其特征是 m/z 266 处有强烈的分子离子峰; 还检测到 C_1 -乙基桥键三金

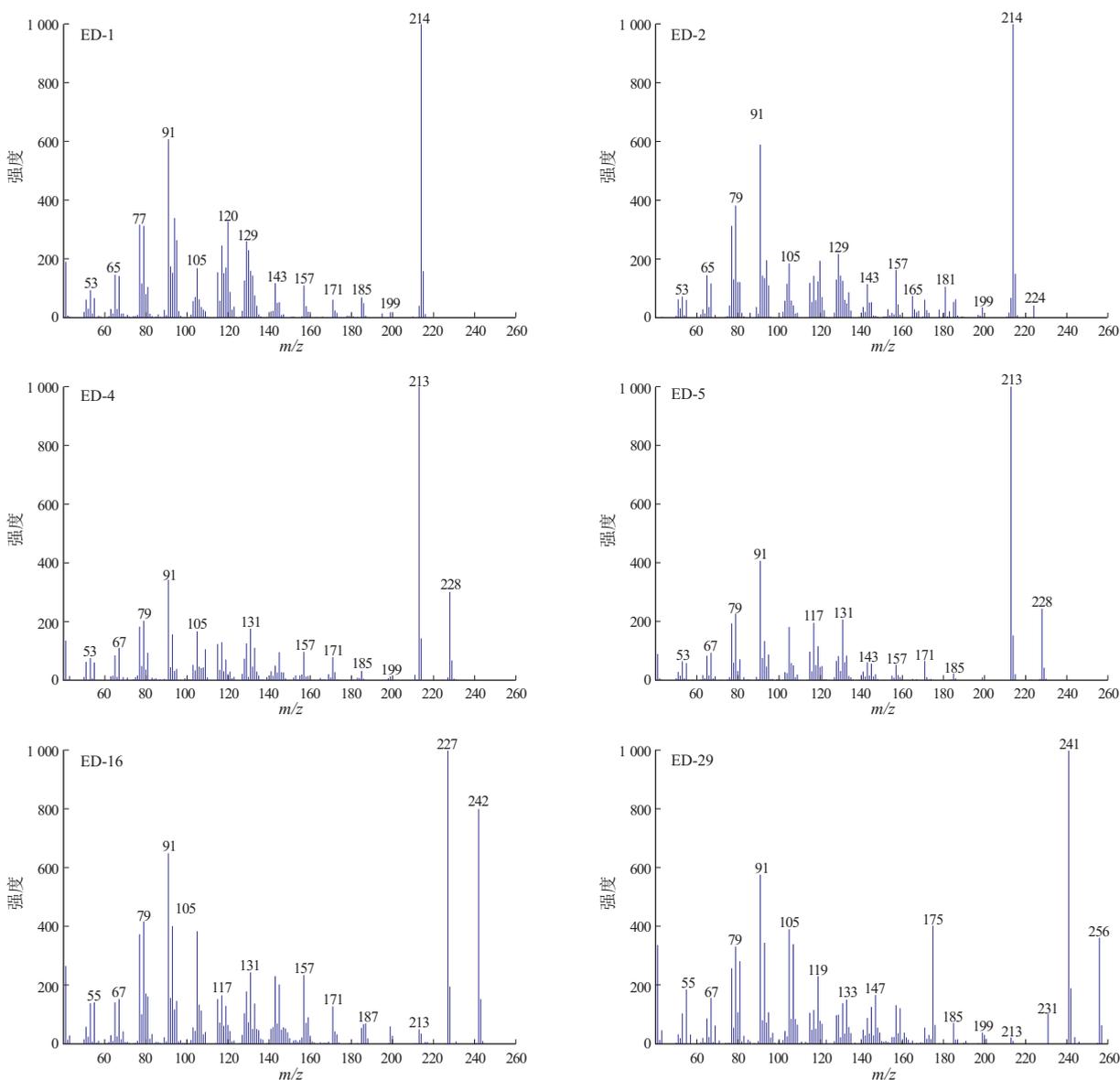


图 6 塔里木盆地顺托果勒地区顺南 1 井原油中乙基桥键双金刚烷化合物质谱图

Fig.6 Mass spectrum of ethanodiamantanes in crude oil from well SN1, Shuntuoguole area, Tarim Basin

刚烷系列化合物(图 7)。凝析油中乙基桥键三金刚烷系列化合物的总含量为 16.8 $\mu\text{g/g}$ 。

3.4 乙基桥键金刚烷全二维色谱保留时间

顺南 1 井原油金刚烷和乙基桥键金刚烷类代表化合物的 1D 和 2D 保留时间如图 8 所示。顺南 1 井所检出的金刚烷系列化合物和乙基桥键金刚烷系列化合物种类丰富,以顺南 1 井所检出的化合物对应保留时间进行了统计分析(图 8)。整体上随着金刚烷和乙基桥键金刚烷笼数增多,其代表化合物 1D 和 2D 的保留时间越长。金刚烷系列化合物和乙基桥键金刚烷系列化合物保留时间位置具有如下关系:单金刚烷系列<乙基桥键单金刚烷系列<双金刚烷系列<乙基桥键双金刚烷系列<三金刚烷系列<乙基桥键三金刚烷系列<四金刚烷

系列。

3.5 地质意义

原油裂解和 TSR 等次生蚀变作用可导致碳同位素偏重^[35],顺南 1 井原油碳同位素为 -26.7‰ ,在塔里木盆地海相原油中全油碳同位素最重^[30]。顺南 1 井奥陶系原油中(4-+3-)甲基双金刚烷含量为 1 562.0 $\mu\text{g/g}$,此外还可检出高聚的四金刚烷和五金刚烷系列,该原油中低聚硫代单金刚烷含量为 80.0 $\mu\text{g/g}$,同时检测出高聚的硫代四金刚烷和四金刚烷硫醇系列,顺南 1 井原油经历了中等强度的 TSR 作用和极强的原油裂解作用^[24]。顺北地区奥陶系原油中(4-+3-)甲基双金刚烷含量为 9.3~36.4 $\mu\text{g/g}$,低聚硫代金刚烷系列含量仅为 0.8~18.9 $\mu\text{g/g}$,因此顺北地区奥陶系油气未发生明显

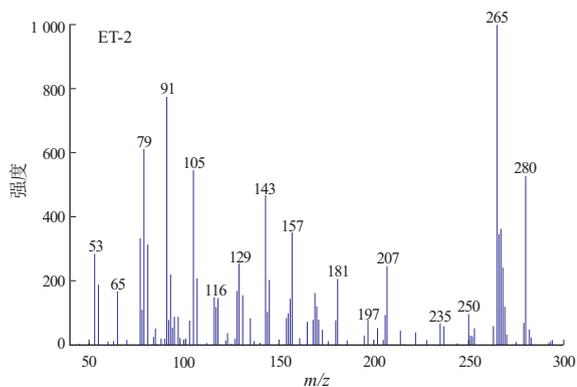
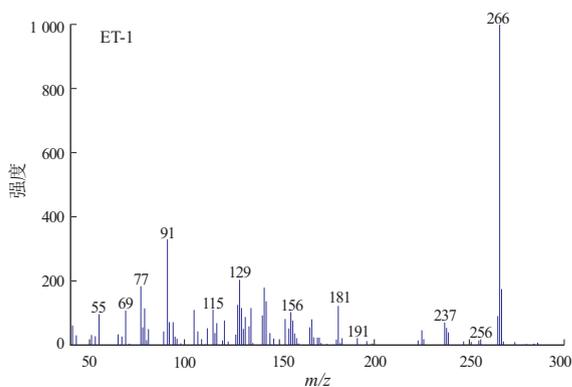


图 7 塔里木盆地顺托果勒地区顺南 1 井原油乙基桥键三金刚烷化合物质谱图

Fig.7 Mass spectrum of ethanotriamantanes in crude oil from well SN1, Shuntuoguole area, Tarim Basin

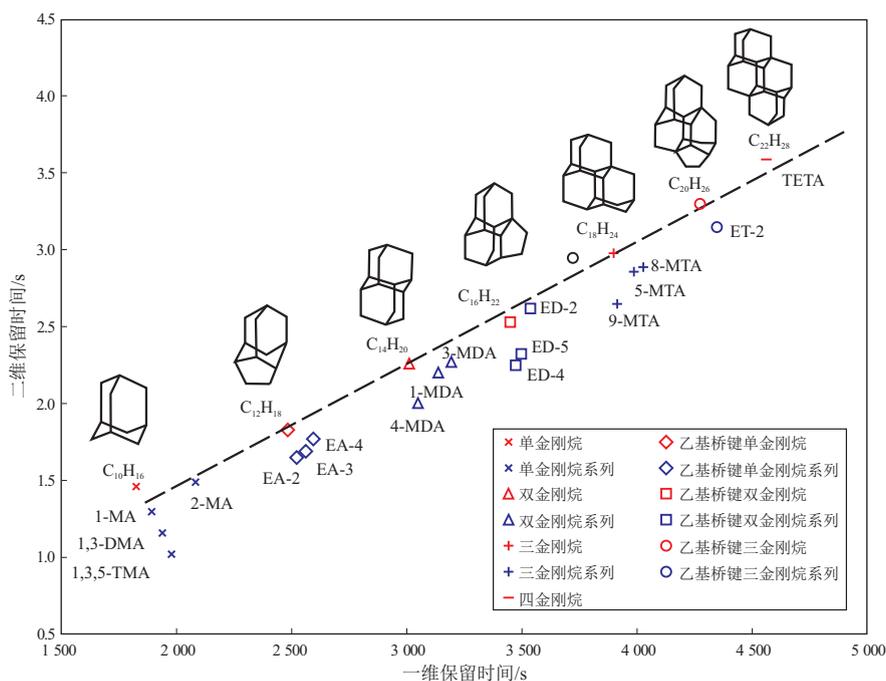


图 8 塔里木盆地顺托果勒地区顺南 1 井原油金刚烷和乙基桥键金刚烷保留时间

Fig.8 Retention time of diamondoids and ethanodiamondoids in crude oil from well SN1, Shuntuoguole area, Tarim Basin

裂解作用和 TSR 作用。顺南 1 井原油乙基桥键金刚烷含量为 32 358.9 $\mu\text{g/g}$, 比仅遭受强烈裂解的顺托 1 井原油中乙基桥键金刚烷含量(1 946.5 $\mu\text{g/g}$)高, 比遭受轻微 TSR 作用的 SB4 井原油乙基桥键金刚烷含量(2 683.1 $\mu\text{g/g}$)也高, 而基本未发生热裂解和 TSR 作用的 SB1-1 井原油乙基桥键金刚烷含量仅为 180.7 $\mu\text{g/g}$, 表明乙基桥键金刚烷可用于评价深层油气藏的热裂解和 TSR 作用^[7,36]。顺南 1 井发育大量遭受过次生蚀变的含沥青烃包裹体及伴生的盐水包裹体, 这与顺南地区所处的高温高压场以及热液作用密切相关。顺南 1 井奥陶系中分布着大量高反射率沥青, 沥青反射率 R_b 值为 2.0% ~ 3.1%, 等效镜质体反射率值为 1.8% ~ 2.3%, 为该区域天然气是原油裂解气提供了证据^[28-29]。ZHU 等^[23]认为富乙基桥键金刚烷是原油热演化程度高、强裂解作用的有效标志。高含量的乙基桥键金刚烷化合物的检出, 为顺南 1 井原油经历了强烈热裂解提供了地球化学证据。

金刚烷类化合物具有较高的稳定性, 而经历了强烈热裂解和 TSR 作用的原油金刚烷类化合物的相对含量越高^[37]。乙基桥键金刚烷化合物是乙基桥接的金刚烷化合物, 在相同分子式的异构体中, 乙基桥键金刚烷是相同分子式中热力学性质最稳定的化合物^[16,37], 甚至比金刚烷更稳定。乙基桥键金刚烷类化合物的高稳定性有望在深层高成熟原油成熟度表征和次生改造作用强度评价上发挥重要作用。

4 结论

(1) 利用高分辨率 GC×GC-TOFMS 在塔里木盆地顺托果勒地区顺南 1 井原油中检测鉴定出 81 个乙基桥键金刚烷同系物及其结构异构体, 采用内标法获取了这些化合物在原油中的绝对含量。

(2) 以顺南 1 井原油为例, 建立了金刚烷—乙基桥键金刚烷的色谱保留指数图版。

(3) 顺南 1 井原油高含量的乙基桥键金刚烷化合物的检出, 指示了该原油可能经历了强烈的热蚀变作用。

参考文献:

- [1] STAUSS S, TERASHIMA K. Diamondoids: synthesis, properties, and applications [M]. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2017.
- [2] 马安来, 金之钧, 晏继发, 等. 煤中金刚烷的分布与演化 [J]. 石油学报, 2020, 41(7): 796-808.
MA Anlai, JIN Zhijun, YAN Jifa, et al. Distribution and evolution of diamondoids in coals [J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(7): 796-808.
- [3] 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 Oil-field [J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 30(2): 214-218.
- [4] 房忱琛, 翟佳, 胡国艺, 等. 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 [J]. 石油实验地质, 2021, 43(5): 906-914.
FANG Chenchen, ZHAI Jia, HU Guoyi, et al. 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 [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2021, 43(5): 906-914.
- [5] 杨茜, 包建平, 倪春华, 等. 蒸发分馏作用对原油中金刚烷类化合物分布与组成的影响: 以塔里木盆地库车坳陷羊塔克构造上的原油为例 [J]. 石油实验地质, 2022, 44(2): 295-305.
YANG Xi, BAO Jianping, NI Chunhua, et al. Effect of evaporative fractionation on the distribution and composition of diamondoids in crude oils: a case study of crude oils from Yangtake structure, Kuqa Depression, Tarim Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2022, 44(2): 295-305.
- [6] SCHOELL M, CARLSON R M K. Diamondoids and oil are not forever [J]. Nature, 1999, 399(6731): 15-16.
- [7] 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.
- [8] DAHL J E, LIU S G, CARLSON R M K. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules [J]. Science, 2002, 299(5603): 96-99.
- [9] 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 the American Chemical Society, 1978, 100(3): 906-911.
- [10] FORT R C, VON R SCHLEYER P. Adamantane: consequences of the diamondoid structure [J]. Chemical Reviews, 1964, 64(3): 277-300.
- [11] MCKERVEY M A. Synthetic approaches to large diamondoid hydrocarbons [J]. Tetrahedron, 1980, 36(8): 971-992.
- [12] VON RAGUE SCHLEYER P, OSAWA E, DREW M G B. Nonacyclo [11.7.1.1^{2,18}.0^{3,16}.0^{4,13}.0^{5,10}.0^{6,14}.0^{7,11}.0^{15,20}] dodecane, a bastard tetramantane [J]. Journal of the American Chemical Society, 1968, 90(18): 5034-5036.
- [13] GORDADZE G N, GIRUTS M V. Synthesis of adamantane and diamantane hydrocarbons by high-temperature cracking of higher *n*-alkanes [J]. Petroleum Chemistry, 2008, 48(6): 414-419.
- [14] 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, 2010, 122(51): 10077-10081.
- [15] CUPAS C A, HODAKOWSKI L. I. ceane [J]. Journal of the American Chemical Society, 1974, 96(14): 4668-4669.

- [16] FARCASIU D, WISKOTT E, OSAWA E, et al. Ethanoadamantane. Most stable $C_{12}H_{18}$ isomer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1974, 96(14): 4669-4671.
- [17] OSAWA E, FURUSAKI A, MATSUMOTO T, et al. Heptacyclo [8.6.0.0^{2,8}.0^{3,13}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{12,16}] hexadecane a bisethanobisnordiamantane by rearrangement [J]. *Tetrahedron Letters*, 1976, 17(28): 2463-2466.
- [18] RAO S T, SUNDARALINGAM M, OSAWA E, et al. Hexacyclo [10,3,1,0^{2,10},0^{3,7},0^{6,15},0^{9,14}] hexadecane; an ethanocongessane [J]. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 1970(14): 861-862.
- [19] ZHU Guangyou, WANG Meng, ZHANG Ying, et al. Higher ethanodiamondoids in petroleum [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4): 4996-5000.
- [20] HÁLA S, LANDA S, HANUŠ V. Isolation of tetracyclo [6.3.1.0^{2,6}.0^{5,10}] dodecane and pentacyclo [7.3.1.1.4¹².0^{2,7}.0^{6,11}] tetradecane (diamantane) from petroleum [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1966, 5(12): 1045-1046.
- [21] BINGHAM R C, SCHLEYER P V R. Recent developments in the chemistry of adamantane and related polycyclic hydrocarbons [M]//BINGHAM R C, SCHLEYER P V R. *Chemistry of Adamantanes*. Berlin: Springer, 1971: 1-102.
- [22] SCARLETT A G, SPAAK G, MOHAMED S, et al. Comparison of tri-, tetra- and pentacyclic caged hydrocarbons in Australian crude oils and condensates [J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 127: 115-123.
- [23] ZHU Guangyou, LI Jingfei, WANG Meng, et al. Formation and distribution of ethanodiamondoids in deeply buried marine oil from the Tarim Basin, China [J]. *Organic Geochemistry*, 2021, 162: 104327.
- [24] 马安来, 林会喜, 云露, 等. 塔里木盆地顺托果勒地区奥陶系原油中乙基桥键金刚烷系列的检出及意义 [J]. *石油学报*, 2022, 43(6): 788-803.
MA Anlai, LIN Huixi, YUN Lu, et al. Detection of ethanodiamondoids in the Ordovician crude oil from Shuntuoguole area in Tarim Basin and its significance [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 43(4): 788-803.
- [25] 漆立新. 塔里木盆地顺北超深断溶体油藏特征与启示 [J]. *中国石油勘探*, 2020, 25(1): 102-111.
QI Lixin. Characteristics and inspiration of ultra-deep fault-karst reservoir in the Shunbei area of the Tarim Basin [J]. *China Petroleum Exploration*, 2020, 25(1): 102-111.
- [26] 云露. 顺北地区奥陶系超深断溶体油气成藏条件 [J]. *新疆石油地质*, 2021, 42(2): 136-142.
YUN Lu. Hydrocarbon accumulation of ultra-deep Ordovician fault-karst reservoirs in Shunbei area [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2021, 42(2): 136-142.
- [27] 吴鲜, 李丹, 朱秀香, 等. 塔里木盆地顺北油气田地温场对奥陶系超深层油气的影响: 以顺北5号走滑断裂带为例 [J]. *石油实验地质*, 2022, 44(3): 402-412.
WU Xian, LI Dan, ZHU Xiuxiang, et al. Influence of geothermal field on ultra-deep Ordovician oil and gas in Shunbei field, Tarim Basin: a case study of Shunbei No.5 strike-slip fault [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2022, 44(3): 402-412.
- [28] 马安来, 何治亮, 云露, 等. 塔里木盆地顺北地区奥陶系超深层天然气地球化学特征及成因 [J]. *天然气地球科学*, 2021, 32(7): 1047-1060.
MA Anlai, HE Zhiliang, YUN Lu, et al. The geochemical characteristics and origin of Ordovician ultra-deep natural gas in the North Shuntuoguole area, Tarim Basin, NW China [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2021, 32(7): 1047-1060.
- [29] 庄新兵, 顾忆, 邵志兵, 等. 塔里木盆地地温场对油气成藏过程的控制作用: 以古城墟隆起为例 [J]. *石油学报*, 2017, 38(5): 502-511.
ZHUANG Xinbing, GU Yi, SHAO Zhibing, et al. Control effect of geothermal field on hydrocarbon accumulation process in Tarim Basin: a case study of Guchengxu uplift [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2017, 38(5): 502-511.
- [30] 马安来, 金之钧, 朱翠山, 等. 塔里木盆地顺南1井原油硫化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, et al. Detection and research significance of thiodiamondoids from crude oil in well Shunnan 1, Tarim Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2018, 39(1): 42-53.
- [31] 陈红汉, 鲁子野, 曹自成, 等. 塔里木盆地塔中地区北坡奥陶系热液蚀变作用 [J]. *石油学报*, 2016, 37(1): 43-63.
CHEN Honghan, LU Ziyue, CAO Zicheng, et al. Hydrothermal alteration of Ordovician reservoir in northeastern slope of Tazhong Uplift, Tarim Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(1): 43-63.
- [32] 沙旭光, 马庆佑, 吕海涛, 等. 塔里木盆地古城墟隆起奥陶系油气成藏特征及主控因素 [J]. *海相油气地质*, 2014, 19(2): 15-22.
SHA Xuguang, MA Qingyou, LV Haitao, et al. Hydrocarbon accumulation and main controlling factors of Ordovician reservoir in Guchengxu uplift, Tarim Basin [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2014, 19(2): 15-22.
- [33] OSAWA E, ENGLER E M, GODLESKI S A, et al. Application of force field calculations to organic chemistry. 10. Bridgehead reactivities of ethanoadamantane. Bromination and solvolysis of bromides [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1980, 45(6): 984-991.
- [34] ÇAGIN T, CHE Jianwei, GARDOS M N, et al. Simulation and experiments on friction and wear of diamond: a material for MEMS and NEMS application [J]. *Nanotechnology*, 1999, 10(3): 278-284.
- [35] PETERS K E, WALTERS C C, MOLDOWAN J M. The biomarker guide volume 2: biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history [M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [36] 马安来, 金之钧, 李慧莉, 等. 塔里木盆地顺北地区奥陶系超深层油藏蚀变作用及保存 [J]. *地球科学*, 2020, 45(5): 1737-1753.
MA Anlai, JIN Zhijun, LI Huili, et al. Secondary alteration and preservation of ultra-deep Ordovician oil reservoirs of north Shuntuoguole area of Tarim Basin, NW China [J]. *Earth Science*, 2020, 45(5): 1737-1753.
- [37] 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.