

Generation and Thermal Evolution of Diamondoids and Their Application in Oil and Gas Exploration

Huanxin Song^{1,2}, Zhigang Wen², Jianping Bao²

¹Hubei Cooperative Innovation Center of Unconventional Oil and Gas (Yangtze University), Wuhan Hubei

²Key Laboratory of Exploration Technologies for Oil and Gas Resources (Yangtze University), Ministry of Education, Wuhan Hubei

Email: shx@yangtzeu.edu.cn

Received: Jan. 12th, 2016; accepted: Mar. 11th, 2016; published: Jun. 15th, 2016

Copyright © 2016 by authors, Yangtze University and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Diamondoids had special cage-like molecular structure with stronger thermal stability and strong anti-biodegradation capability. It had a broad application prospect in oil and gas exploration. At present stage, the understanding of its genesis was limited. It was generally acknowledged that diamondoids were created via carbocation mediated rearrangements arising if newly generated petroleum was reacted with superacid sites of naturally occurring clay minerals such as montmorillonite, and the higher order diamondoid homologues were considered to be formed from lower homologues in a polymerization like process at extreme temperature and pressure conditions. The research results of real geological sample and the simulation experiment indicated that there were three main evolution phases of diamondoids in geologic body, such as its generation-enrichment-decomposition and destruction. At this stage, it was used for the judgement of the maturity index of the source rock and petroleum. For the maturity index, one thing to note was the range of application and other influential factors. The applications in determining biodegradation and natural oil cracking degree, and the organic facies researching are in exploratory phase. Further researching its genesis and thermal evolution regulation and analyzing the application effect under various geological conditions are the key factors for expanding the applications of diamondoids in oil and gas exploration.

Keywords

Diamondoids, Oil-Gas Exploration, Maturity, Biodegradation, Oil Cracking, Organic Facies

金刚烷的形成演化及其在油气勘探领域的应用

宋换新^{1,2}, 文志刚², 包建平²

¹非常规油气湖北省协同创新中心(长江大学), 湖北 武汉

²油气资源与勘探技术教育部重点实验室(长江大学), 湖北 武汉

作者简介: 宋换新(1980-), 男, 博士生, 讲师, 主要从事油气地球化学及油气成藏研究。

Email: shx@yangtzeu.edu.cn

收稿日期: 2016年1月12日; 录用日期: 2016年3月11日; 发布日期: 2016年6月15日

摘要

金刚烷具有独特的笼型分子结构, 较强的热稳定性和抗生物降解能力, 在油气勘探领域具有广阔的应用前景。现阶段对于其成因的认识有限, 一般认为单金刚烷是在地下黏土矿物(如蒙脱石)的催化作用下, 油气中的多环烷烃通过异构化和重排作用形成, 而高级别的金刚烷则是通过低级别的同系物在高温高压下聚合而成。实际地质样品和模拟试验均证实, 金刚烷在地质体中的热演化一般分为生成-富集-分解破坏3个主要的阶段。在油气勘探领域, 现阶段主要应用于原油和烃源岩成熟度的判识, 但金刚烷参数作为成熟度指标需要考虑其适用范围及其他影响因素。金刚烷在原油生物降解和裂解程度的表征以及有机相的判识等方面的应用还处于探索阶段。进一步深化其成因和热演化规律认识, 并追踪相关认识在各种地质条件下的应用效果, 是拓展金刚烷类在油气勘探领域应用的关键。

关键词

金刚烷, 油气勘探, 成熟度, 生物降解, 原油裂解, 有机相

1. 前言

金刚烷(diamondoids)是由多个环己烷构成的碳原子骨架类似金刚石晶格结构的笼状饱和烃, 其分子式为 $C_{4n+6}H_{4n+12}$; 最小的金刚烷类化合物为单金刚烷 adamantane($C_{10}H_{16}$) [1], adamantane 一词来源于希腊语“αδαμας” (钻石) [2]。金刚烷中以碳原子组成的椅式构象的环己烷六元环相互结合组成多环笼状结构, 并通过共用环己烷的环相互连接而组成更高级别的金刚烷。其中含 1~3 个结构单元的称为低级金刚烷(lower diamondoids) (图 1), 超过 3 个结构单元的称为高级金刚烷(higher diamondoids)。同时由于取代基性质、数量、相对位置的不同, 其烷基取代物数量众多, 特别是高级金刚烷类具有众多的烷基取代物, 形成复杂的金刚烷类系列。

由于金刚烷独特的笼状结构和物理、化学以及药理学性质, 其在医药[3] [4]、功能材料以及纳米材料[5]-[7]、微电子[3] [8]等方面都有重要价值。近年来, 其在油气勘探开发、油气化工、环境检测等领域的应用也得到广泛的重视, 取得了大量的研究成果。笔者对金刚烷类在地质体中的成因、演化及其在油气勘探领域的应用进行了介绍。

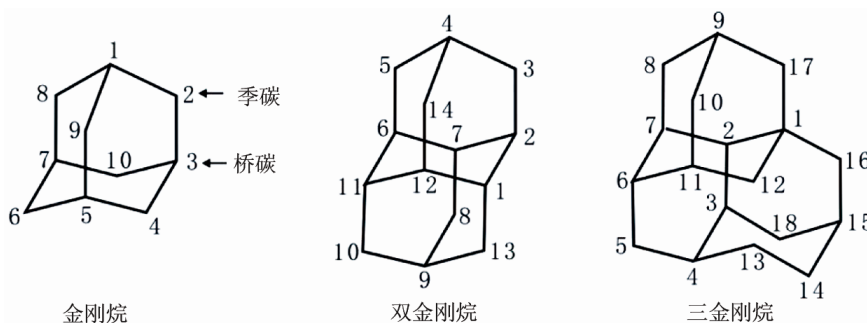


Figure 1. The compound structure of lower diamondoids
图 1. 低级金刚烷化合物结构图

2. 金刚烷的组成及含量

2.1. 金刚烷的组成及检测

金刚烷类在油气及烃源岩抽提物中广泛存在，现阶段文献报道在自然界发现的金刚烷主要来自地下油气及烃源岩抽提物。Landa 等[9]在 1913 年从捷克 Moravia 附近原油中首次分离出单金刚烷(adamantane)；1966 年，Hála 等[10]从原油中分离出双金刚烷(diamantane)。此后，随着分离和检测技术的进步[11]，越来越多的金刚烷及其烷基取代物被从油气及烃源岩抽提物中鉴定出来[12]-[17] (图 2)。2003 年，Dahl 等[18]利用高效液相色谱技术从原油中分离出质量分数极低的七金刚烷(Heptamantane)~十一金刚烷(Undecamantane)在内的 21 种高级金刚烷化合物，并确定了部分化合物的结构。高级金刚烷都有同分异构体，其中四金刚烷~六金刚烷分别具有 3、6 和 17 个可能的同分异构体[18] [19]。此外，在发生热化学硫酸盐还原反应(TSR)的原油中含硫金刚烷分子也被检出[20]-[22]。

现阶段，分离和检测油气和烃源岩抽提物中的金刚烷主要利用 GC-MS 和 GC-MS-MS 方法[23] [24]，其他方法使用较少[25]-[27]。在进行定性检测的同时，各种氘代金刚烷被用作内标对原油和抽提物中金刚烷类化合物进行绝对定量分析[13] [23] [24] [28]-[30]。另外，由于低级金刚烷容易挥发，在对凝析油、天然气等样品进行分析时，往往需要采用特殊的前处理，以减少分离和分析过程中的损失[31] [32]。

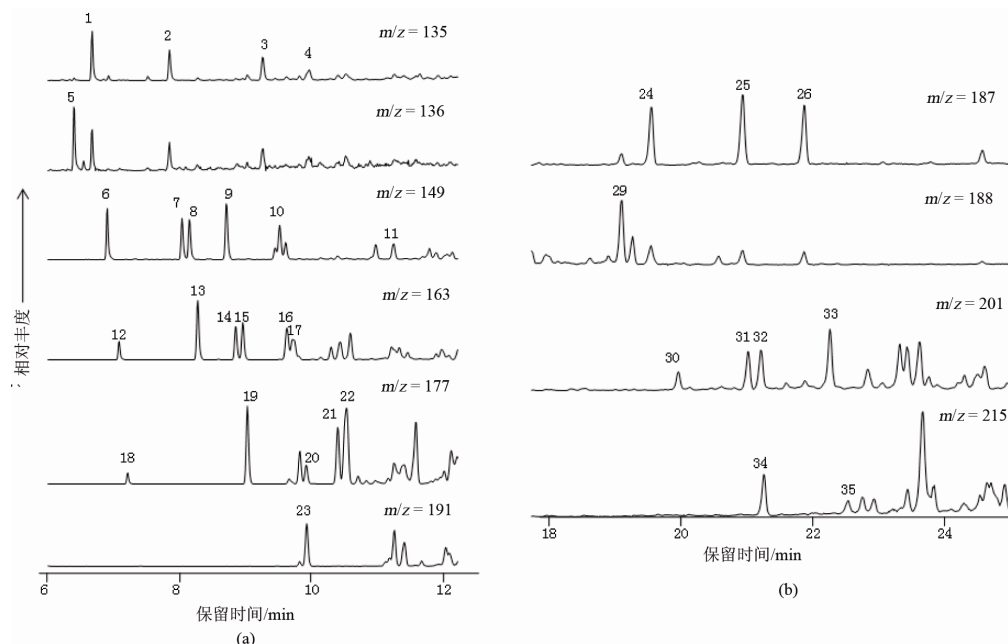
2.2. 在油气中的含量

金刚烷类在油气和烃源岩抽提物中分布广泛，但其质量分数一般较低(10^{-6} 级别)，并且随着金刚烷类分子基本结构单元的增加，在油气中的质量分数急剧降低(数量级递减)。现阶段在油气勘探领域，对于金刚烷质量分数的研究主要针对原油及烃源岩中的低级金刚烷类。整理文献中报道的不同地区原油中金刚烷类质量分数检测数据(表 1)可知，不同地区的原油中金刚烷类的质量分数差别很大。在有些地区原油中根本检测不到金刚烷类的存在，而在有些原油中，单金刚烷质量分数就超过 2000 $\mu\text{g/g}$ 。研究表明，由于金刚烷类具有相对较强的热稳定性和抗生物降解能力，随着原油成熟度的增加[28] [31] [32]及原油裂解[33]-[35]、生物降解[36] [37]、热化学硫酸盐还原反应(TSR) [21] [37]、蒸发分馏[38]等次生作用的发生，原油中金刚烷类的质量分数会相应增加。

3. 金刚烷类成因及演化

3.1. 金刚烷的成因

对于地质体中金刚烷类的成因机理现阶段还不很清楚，是否存在生物成因的金刚烷类还不确定，一般认为其为非生物成因。在实验室条件下，低级金刚烷类可以利用多环碳氢化合物在酸性催化剂条件下



注：1 为 1-甲基金刚烷；2 为 2-甲基金刚烷；3 为 1-乙基金刚烷；4 为 2-乙基金刚烷；5 为单金刚烷；6 为 1,3-二甲基金刚烷；7 为 1,4-二甲基金刚烷 (cis)；8 为 1,4-二甲基金刚烷(trans)；9 为 1,2-二甲基金刚烷；10 为 2,6-+2,4-二甲基金刚烷；11 为 1-乙基, 3-甲基金刚烷；12 为 1,3,5-三甲基金刚烷；13 为 1,3,6-三甲基金刚烷；14 为 1,3,4-三甲基金刚烷 (cis)；15 为 1,3,4-三甲基金刚烷 (trans)；16 为 1,2,3-三甲基金刚烷；17 为 1-乙基, 3,5 二甲基金刚烷；18 为 1,3,5,7-四甲基金刚烷；19 为 1,2 ,5,7-四甲基金刚烷；20 为 1,3,,6 ,7-四甲基金刚烷；21 为 1,2,3,5-四甲基金刚烷；22 为 1-乙基, 3,5,7-三甲基金刚烷；23 为 1,2,3,5,7-五甲基金刚烷；24 为 4-甲基双金刚烷；25 为 1-甲基双金刚烷；26 为 3-甲基双金刚烷；29 为双金刚烷；30 为 4,9-二甲基双金刚烷；31 为 1,2-+2,4-二甲基双金刚烷；32 为 4,8-二甲基双金刚烷；33 为 3,4-二甲基双金刚烷；34 为 1,4,9-三甲基双金刚烷；35 为 3,4,9-三甲基双金刚烷。

Figure 2. The mass chromatograms of diamondoids in the saturated hydrocarbon of coal rock extracted from Muli Area of Qilian Mountain

图 2. 祁连山木里地区煤岩抽提物饱和烃中金刚烷的质量色谱图

Table 1. Statistics of diamondoids mass fraction data in crude oil from various areas

表 1. 不同地区原油中金刚烷类质量分数数据统计

| 国家/地区 | 产地 | 金刚烷类质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | | | 文献来源 |
|-------|-------------------|--|-----------|--------------|-----------|
| | | 单金刚烷 | 双金刚烷 | (3-+4-)甲基金刚烷 | |
| 哥伦比亚 | 亚洛斯 | 1.1~8.6 | 0.01~0.09 | 0.03~0.2 | [39] |
| 巴基斯坦 | 上印度盆地 | 2.3~353 | 36~594 | / | [40] |
| 沙特阿拉伯 | / | 87.8 | 22.8 | 6.7 | |
| 加拿大 | 卡尔加里, 冷湖 | 117~130 | 12~13.6 | 3.8~3.9 | |
| 墨西哥湾 | 西三角洲峡谷 | 121~126 | 12.3~17.2 | 3.3~4.8 | |
| 墨西哥 | 玛雅 | 51.6 | 14.6 | 1.7 | |
| 委内瑞拉 | 奥里洛科 | 31.1 | 4.9 | 1.1 | [41]-[43] |
| | 西海岸 Elly 平台 | 42.1 | 10.4 | 5.5 | |
| 美国 | 路易斯安那 | 1880 | 195 | 51.9 | |
| | 阿拉斯加 | 209~273 | 9.1~38.9 | 2.1~10.1 | |
| | 加利福尼亚 | 212.6~2285.2 | 5.1~53.6 | 1.2~14.2 | [29] |
| | 塔河油田 | 869~1215 | / | 17~19 | [32] |
| | TD ₂ 井 | 375.14 | 66.2 | 39.2 | [24] |
| 中国 | HD ₄ 井 | / | / | 25 | [44] |
| | YN ₂ 井 | / | / | 36.79~39.83 | [45] |
| | 牛东油气田 | / | / | 73.03~111.74 | [46] |

进行重排异构化反应得到,而高级金刚烷可以在低级金刚烷的基础上,通过多步反应,引入新的原子成环形成新的更多结构单元的金刚烷(目前化学方法合成的唯一高级金刚烷类为反式四金刚烷) [13]。但是金刚烷类化合物在地质条件下如何形成及其形成机理一直还没有可靠的证据,部分学者基于实验室研究成果,对金刚烷类在地下的形成与演化作了一些探索。

Schleyer 等[47]-[49]基于实验室研究成果提出,在地下黏土矿物中 Lewis 酸催化作用下,油气中的多环烷烃能够通过异构化和重排作用形成单金刚烷,其形成机理类似于由内-二环戊二烯(endo-tricyclodecane)合成单金刚烷[5] (图 3)。Wei 等[30]利用 4 种不同类型干酪根(I、II、I-S 和 III)通过加入不同类型的黏土矿物(蒙脱石 K_{10} 、酸性铝硅酸盐、高岭石、伊利石)和其他矿物($CaCO_3$ 、 $CaSO_4$ 和单质 S)进行组合,开展无水和加水热模拟试验,结果表明,蒙脱石 K_{10} 、酸性铝硅酸盐由于能提供大量的 Lewis 酸,在金刚烷形成过程中催化作用明显。相似的催化效果在其对低成熟烃源岩和现代沉积物的热模拟研究中同样被观察到[16] [28],由此可见,黏土矿物提供的酸性催化作用,在金刚烷类的形成过程中至关重要。

低级金刚烷类可以通过多数原油中比较常见的环烷烃催化重排反应合成,但是高级金刚烷类显然不能通过同样的方式产生,这是因为在原油中极少出现碳原子数超过 22 的分子式为 $C_{4n+6}H_{4n+12}$ 的多环烃[12],同时这种高碳数的多环烃也不可能来源于生物分子[43]。Bums 等[50]在实验室以双金刚烷为原料,利用复杂的同系物法合成了三金刚烷和四金刚烷。据此, Lin 等[12]认为,原油中出现的高级金刚烷是在地下较高的温度和压力条件下,在黏土矿物酸性催化作用下,由烷基取代的相对较低的金刚烷类通过同系化作用产生的。例如,三金刚烷在地层黏土层提供的酸性位上完成催化反应,形成乙基-二甲基三金刚烷,然后在地下温压条件下发生同系化作用转化为反式四金刚烷(图 4)。

另外,目前试验研究表明,原油及其各族组分[51] [52],烃源岩抽提物及干酪根等[53],在热演化过程中都能产生一定量的低级金刚烷类。并且原油各族组分中,饱和烃热裂解过程中金刚烷类产率最高[52],而烃源岩抽提物与干酪根相比,抽提物中金刚烷类产率较高[53]。由此可见,金刚烷类的先驱物在各类烃源岩有机质及原油各组分中都广泛存在,这些有机质中都含有金刚烷组分碎片的大分子,只是不同类型有机质中金刚烷组分碎片大分子的含量有差异。

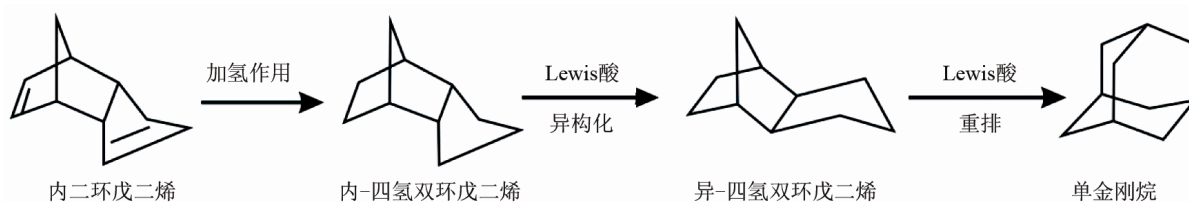


Figure 3. The four stages in synthesis of adamantane (Based on literature [5])

图 3. 利用内-二环戊二烯合成金刚烷(据文献[5])

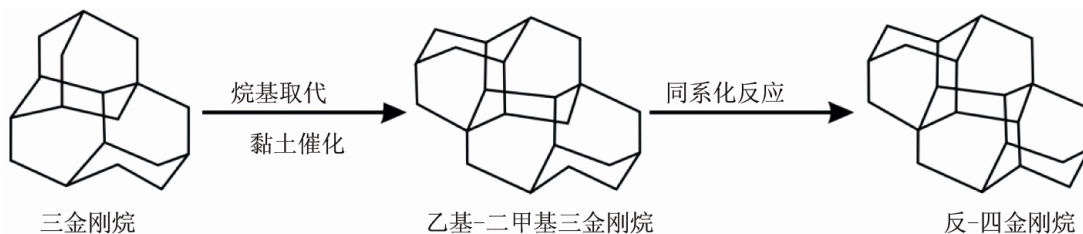


Figure 4. Homologation of triamantane turning into anti-tetramantane under high pressure and temperature (Based on literature [12])

图 4. 三金刚烷转变为四金刚烷的同系化反应(据文献[12])

3.2. 在烃源岩及油气中的形成与演化

金刚烷类在烃源岩热演化过程中, 以及原油及相关组分形成与转化过程中的演化规律, 是其在油气勘探、开发领域应用的理论基础。实际地质演化样品系列和实验室模拟试验均表明, 金刚烷在地质体中的热演化大致可分为3个主要阶段: 形成-富集-破坏。Wei等[54]对美国大量镜质体反射率(R_o)分布范围0.20%~6.40%的煤岩和页岩系列样品研究表明, 样品抽提物中的低级金刚烷的质量分数在 $R_o < 4.0\%$ 时, 随 R_o 增加而增加, 而 $R_o > 4.0\%$ 时, 质量分数随 R_o 增加而降低。据此认为金刚烷类在自然界煤岩和页岩中的演化分为3个阶段: 生成阶段($R_o < 1.1\%$), 形成与富集阶段($R_o = 1.1\% \sim 4.0\%$), 破坏阶段($R_o > 4.0\%$)。

Fang等[53]利用低熟($R_o = 0.66\%$)的海相页岩抽提物和干酪根进行热模拟试验, 结果表明低级金刚烷在热演化过程中主要形成于 $R_o = 0.8\% \sim 1.7\%$ 的阶段, 在 $R_o > 1.7\%$ 时开始被分解破坏, 在 $R_o = 3.0\%$ 时几乎完全破坏。原油的裂解试验结果表明[35], 单金刚烷主要形成阶段为 $R_o = 1.0\% \sim 2.1\%$ 的阶段, 当 $R_o > 2.1\%$ 时开始被分解; 而双金刚烷主要形成于 $R_o = 1.5\% \sim 2.5\%$ 的阶段, 当 $R_o > 2.5\%$ 时开始被分解。对原油各族组分的热裂解试验表明[52], 饱和烃、芳烃、非烃和沥青质中单双金刚烷的最大产率对应的 R_o 值略有差异, 但是整体而言, 单金刚烷在 $R_o = 1.0\% \sim 2.3\%$ 为形成阶段, 双金刚烷在 $R_o = 1.6\% \sim 2.7\%$ 为形成阶段, 随后分别进入分解破坏阶段。

由此可见, 实际地质样品及模拟试验都说明, 金刚烷在热演化过程中经历了形成-富集-分解3个主要的阶段。虽然在实际地质样品系列与各类模拟试验由于各方面条件的差异, 金刚烷类的形成、富集与破坏对应的 R_o 有一定的差异, 但是在整个热演化过程中演化规律是一致的。

4. 在油气勘探中的应用

现阶段, 金刚烷类在油气勘探领域的应用主要集中在油气地球化学领域。特别是烃源岩热演化程度较高, 原油经历较强裂解或微生物降解作用的情况下, 金刚烷类往往还可以提供成熟度和油气来源等信息, 受到研究者的重视。

4.1. 成熟度指标

金刚烷类参数作为烃源岩或油气在较高的热演化阶段的成熟度指标, 是研究较早并且现阶段应用较多的领域。作为热演化程度指标的理论基础是, 金刚烷类化合物的热稳定性与其烷基的取代位置有很大的关系, 甲基处于“桥碳”位置的金刚烷较甲基处于“季碳”位置的同类金刚烷热稳定性高(图1)。1995年, 赵红等[55]通过筛选, 首次提出4-MD/3-MD、4,9-DMD/3,4-DMD两个参数可以作为成熟度指标; 1996年, Chen等[56]提出MAI和MDI两个金刚烷类成熟度参数, 并发现我国塔里木、鄂尔多斯盆地的成熟-高成熟阶段烃源岩的 R_o 与MDI有很好的相关性。随后郑仑举等[15]、Zhang等[44]、Wei等[28]、Fang等[52]相继提出了MDI-2、MDI-3、EAI、DMAI、TMAI、DMDI、MTI、金刚烷产率(例如A/D、DMA/MD等)等金刚烷类成熟度参数(表2), 并应用于原油和烃源岩成熟度的判识, 取得良好的效果。

MAI和MDI作为应用最广泛的两个金刚烷类成熟度参数, 有一定的适用范围。虽然低级金刚烷类在很多未成熟-低成熟的烃源岩抽提物中就能检测到[54] [57] [58], 但是众多学者[14] [15] [44] [56] [58]-[62]对中国多个盆地原油和烃源岩分析结果表明, MAI、MDI作为成熟度指标在 $R_o = 0.9\% \sim 2.0\%$ 的范围内才是适用的。Schulz等[61]对挪威和德国等地的不同类型烃源岩的数据统计表明, 在 $R_o = 0.4\% \sim 1.3\%$ 区间内, 多数样品的MAI、MDI与岩石热解烃峰值温度(T_{max})无明显的线性关系, 表明其适用范围可能为 $R_o > 1.3\%$ 。由此可见, MAI、MDI作为成烃源岩成熟度指标, 在高成熟度阶段可能是比较可靠的。

对于其他相关参数, Fang等[35] [52]通过原油裂解模拟试验也发现, DMAI-1、DMAI-2、TMAI-1、TMAI-2、EAI、DMDI-1等参数, 分别在等效 R_o 为1.0%~3.0%, >1.0%, 1.5%~3.5%, >1.5%, 1.0%~2.5%,

Table 2. Statistics of the maturity parameters of diamondoids in literature
表 2. 文献中出现的金刚烷类相关成熟度参数统计

| 参数 | 计算式 | 文献 |
|---------|---|-----------|
| MAI | $1-MA/(1-MA + 2-MA)$ | [56] |
| MDI | $4-MD/(1-MD + 3-MD + 4-MD)$ | |
| MDI-2 | $4-MD/(1-MD + 3-MD)$ | [15] [55] |
| MDI-3 | $4-MD/3-MD$ | |
| DMDI-1 | $4,9-DMD/(4,9-DMD + 3,4-DMD)$ | |
| DMDI-2 | $4,9-DMD/(4,9-DMD + 4,8-DMD)$ | |
| EAI | $1-EA/(1-EA + 2-EA)$ | |
| DMAI-1 | $1,3-DMA/(1,2-DMA + 1,3-DMA)$ | [44] |
| 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 | $1,3,5-TMA/(1,3,5-TMA + 1,3,6-TMA)$ | |
| MTI | $9-MT/(5- + 8- + 9- + 16)MT$ | [28] |
| A/D | adamantane/diamantane | |
| MA/MD | methyladamantanes/methyldiamantanes | |
| DMA/DMD | dimethyladamantanes/dimethyldiamantanes | [52] |
| TMA/DMD | trimethyladamantanes/ dimethyldiamantanes | |
| As/Ds | adamantanes/diamantanes | |

注：A 为单金刚烷；MA 为甲基单金刚烷；DMA 为双甲基单金刚烷；TMA 为三甲基单金刚烷；EA 为乙基单金刚烷；D 为双金刚烷；MD 为甲基双金刚烷；DMD 为双甲基双金刚烷；MT 为甲基三金刚烷。

2.5%~3.5%时才是有效的，认为这些参数只能作为相应阶段原油的成熟度参数。

除热演化程度外，岩性(特别是其中含有的黏土矿物成分)对于金刚烷类参数也有一定的影响。Wei 等[16]在对富有机质现代沉积物热模拟试验时发现，MAI、MDI、EAI 等 3 个成熟度参数受到沉积物矿物成份(特别是 $CaCO_3$ 含量)的影响。郭小文等[62]对已公布文献中大量的 MDI 数据与 R_o 作相关图表明，当 $R_o < 2.0\%$ 时，不同地区的碳酸盐岩的 MDI 与 R_o 有较统一的相关性，而不同地区泥岩的 MDI 与 R_o 的拟合曲线有较大的差异，也表明岩性对于 MDI 有一定的影响。

4.2. 原油裂解程度指标

Dahl 等[33]通过原油的裂解试验发现，在高度裂解的原油中，金刚烷类质量分数增加而常规的生物标志物的质量分数降低，有些甚至消失。并提出了利用 3-MD 和 4-MD 质量分数评价原油裂解程度的方法。其原理类似于利用盐度计算水体的蒸发量，即在原油发生裂解过程中，其他常规组分由于热力作用发生裂解破坏时，金刚烷类由于具有相对高的热稳定性，其质量分数会逐渐增加。其具体方法为通过检测原油中金刚烷(3-MD 和 4-MD)质量分数的变化，利用公式计算出裂解的程度。

$$\text{裂解率} = [1 - C_o/C_c] \times 100\% \quad (1)$$

式中： C_o 为未发生裂解反应的原油的 3-MD 和 4-MD 质量分数，%； C_c 为发生裂解作用后的原油的 3-MD 和 4-MD 质量分数，%。该方法的一个关键点就在于需要确定 C_o 值(即基线值)，可以通过统计区域上原油中金刚烷类的质量分数数据得到。例如加利福尼亚 Monterey、得克萨斯 Austin Chalk 和巴西 Solimoes 盆地的原油的 C_o 分别为 1~2、7~10、2~5 $\mu\text{g/g}$ 。

张水昌[34]、Zhao [45]等对塔里木 YN₂ 气藏研究表明, YN₂ 井的凝析油中(4-+3-)MD 的质量分数(C_C) 达 36.79~39.86 $\mu\text{g/g}$, 而相关的 C_O (HD4 井正常原油)为 25 $\mu\text{g/g}$, 据此计算 YN₂ 井凝析油的裂解程度为 60%。马安来等[32]等对塔河油田原油的金刚烷类质量分数分析表明, 绝大部分原油中(4-+3-)MD 的质量分数为 4~35 $\mu\text{g/g}$, 反应其裂解程度可能较低, 据此推断研究区深部储层可能有勘探潜力。Wei 等[30]利用该方法尝试对烃源岩中有机质的生烃(干馏物)的裂解程度进行计算, 结果表明 Irati 页岩在 $R_o = 1.21\%$ 时生成油气的裂解率为 11.93%, Bog 泥炭在 $R_o = 1.32\%$ 时裂解率为 51.76%。

如前所述, 由于金刚烷类在原油和烃源岩热演化过程中存在生成、富集和破坏的阶段性的, 用(4-+3-)MD 质量分数表征原油的裂解程度, 同样需要考虑成熟度的影响。Fang 等[35]通过原油裂解试验表明, 双金刚烷质量分数(4-+3-)MD 的质量分数)在湿气阶段(R_o 为 1.5%~2.1%)~早干气阶段(R_o 为 2.1%~2.5%)可以表征原油的裂解程度, 更高的成熟阶段则不可靠。同时指出, 原油裂解过程中可能产生了新的金刚烷类, 是裂解原油中其质量分数增加的另一个重要原因。由此可见, 虽然金刚烷质量分数对于定量计算地下原油的裂解程度提供了新的途径, 但是该方法还需要进一步的证实和完善。

4.3. 生物降解敏感性及降解程度指标

原油中金刚烷类具有较强的抗生物降解能力。在遭受微生物降解的原油中, 金刚烷类的质量分数会相对增加。1986 年, Williams 等[63]首次报道了在得克萨斯南部严重降解原油(降解级别在 8 左右)中发现稳定分布的单金刚烷系列; 同样在一个遭受强烈生物降解的加拿大原油样品中, 金刚烷类分布未受明显影响, 据此提出金刚烷及其分布可作为强烈生物降解原油油源对比的指标。

Grice 等[36]对澳大利亚 Gippsland 和 Carnarvon 盆地不同降解级别(0~8 级)的同源原油的生标参数分析表明, (1-+2-)MA/A 和(1-+3-+4-)MD/D 均有随降解程度的增加而增大的趋势。但不是均匀增加的, 2 个参数在原油降解级别分别为 4~5 级和 8 级时突然增加。由此可见, 金刚烷类分布同样受到微生物降解作用的影响, 各组分对于微生物降解作用的敏感性不同。

Wei 等[30]研究进一步表明, 随金刚烷类分子结构单元增加, 金刚烷类的抗生物降解能力增强, 但是其整体的抗生物降解能力类似于三环萜烷、伽马蜡烷、重排藿烷等, 并提出了一种可能的降解模式, 即在有氧条件下, 恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*)在有利条件下能将单金刚烷转化为代谢产物(金刚烷酮(adamantanone)等)。

4.4. 有机相及油源对比指标

Schulz 等[61]根据挪威和德国大量岩心样品统计表明, 在海相硅质碎屑岩样品(II 型)、海相碳酸盐岩样品(II 型)中 4,9-DMD 相对富集, 而泥炭样品(III 型)中 3,4-DMD 相对富集。并提出利用 4,9-DMD, 4,8-DMD, 3,4-DMD 的质量分数区分不同烃源岩的有机相(图 5)。同时指出, Zhang 等[44]提出的 3 个成熟度参数 DMDI-1、DMDI-2、EAI 针对这批样品并不适用, 其值与 T_{\max} 、3-甲基菲/蒽烯均没有明显的相关性, 反而可以反映有机相的变化。同时探索性应用了 DMDI-1、DMDI-2 及 DMD 参数的分布模式, 进行了正常油与强烈降解原油、正常油与凝析油之间的油-油对比, 取得良好的效果, 表明二甲基金刚烷类分布及相关参数在复杂油-油、油-源对比中的独特作用。

陈至林等[59]利用济阳坳陷不同类型的烃源岩样品: 深灰色泥岩、黑色灰质泥岩(I~II₁ 型), 灰绿色泥岩、炭质泥岩和煤(III 型)和湖相碳酸盐岩、含膏泥岩样品(I 型), 样品 R_o 为 0.93%~1.2%, 利用 4,9-DMD, 4,8-DMD, 3,4-DMD 的质量分数三角图进行判别, 结果表明其具有较好的区分效果。并利用其对济阳凹陷凝析油进行有机质类型及来源的判识, 表明济阳凹陷凝析油为煤成油成因和湖相混合有机质成因两种, 其结果与利用轻烃的判识结果完全一致。

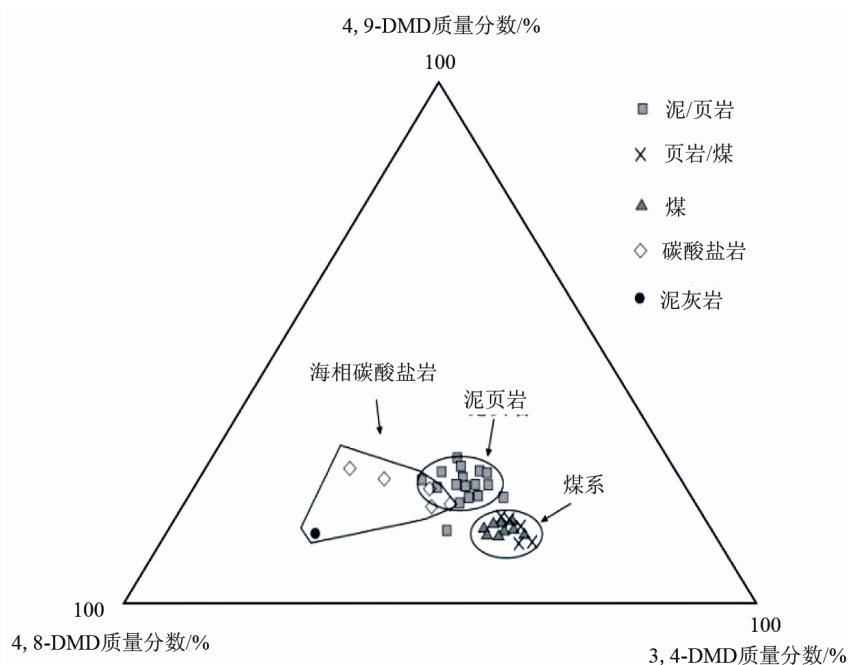


Figure 5. Ternary diagram of DMD in different environmental source rocks (Based on literature [61])

图 5. 不同环境烃源岩的 4,9-DMD, 4,8-DMD, 3,4-DMD 分布(据文献[61])

5. 存在的问题及发展的方向

金刚烷类由于独特的分子结构, 较强的热稳定性和抗生物降解能力, 在油气勘探、开发领域具有广泛的应用前景。但是现阶段对于金刚烷在地质体中的成因认识, 基本是依据实验室条件下合成金刚烷的原理, 结合地质情况的一个推论。虽然有学者用热模拟试验从催化条件、产物组成等方面进行验证, 但是整体认识还很肤浅。另外对于金刚烷类在烃源岩热演化过程中及原油中的形成演化过程的认识也是主要基于热模拟试验, 对其在实际地质体中的形成演化规律还知之甚少。对于其成因及演化规律认识的不足, 是制约其在油气勘探领域应用成效的关键所在。

其次, 在金刚烷类的油气勘探应用方面, 现阶段在对较高热演化阶段的烃源岩和油气成熟度的判别方面, 应用相对较多, 但是各金刚烷成熟度指标的具体影响因素及其引用范围, 还需要进一步的研究完善。在原油裂解程度、微生物降解和烃源岩有机相等方面的应用主要还处于探索阶段, 其相关的理论基础还存在很大的不确定性, 并且现阶段报道的应用实例也比较少, 需要进一步的验证和完善。整体而言, 金刚烷类虽然在油气勘探领域具有广阔的应用前景, 但是理论研究及实际应用都需要进一步的补充和完善。

基金项目

国家自然科学基金项目(41502133); 长江大学青年基金项目(2015cqn42)。

参考文献 (References)

- [1] 朱华, 郭建维, 刘卅, 等. 金刚烷类化合物研究进展(I)结构与性质[J]. 化工进展, 2011, 30(3): 566-572.
- [2] Seiwert, R. (1996) Prelog's Zagreb School of Organic Chemistry (1935-1945). *Croatica Chemica Acta*, **69**, 379-397.
- [3] Marsusi, F., Mirabbaszadeh, K. and Mansoori, G.A. (2009) Opto-Electronic Properties of Adamantane and Hydrogen-Terminated Sila- and Germa-Adamantane: A Comparative Study. *Physica E*, **41**, 1151-1156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2008.12.021>

- [4] Nazem, A. and Mansoori, G.A. (2008) Nanotechnology Solutions for Alzheimer's Disease: Advances in Research Tools, Diagnostic Methods and Therapeutic Agents. *Journal of Alzheimer's Disease*, **13**, 199-223.
- [5] Mansoori, G.A. (2007) Diamondoid Molecules. In: Rice, S.A., Ed., *Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, New York, 207-258.
- [6] Ramezani, H., Saberi, M.R. and Mansoori, G.A. (2007) DNA-Diamondoids Nanotechnology. *International Journal of on Nanoscience and Nanotechnology*, **3**, 21-36.
- [7] Ramezani, H., Mansoori, G.A. and Saberi, M.R. (2007) Diamondoids-DNA Nanoarchitecture: From Nanomolecules Design to Self-Assembly. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, **4**, 96-106.
- [8] Xue, Y. and Mansoori, G.A. (2008) Quantum Conductance and Electronic Properties of Lower Diamondoids and Their Derivatives. *International Journal of Nanoscience*, **7**, 63-72. <http://dx.doi.org/10.1142/S0219581X08005183>
- [9] Landa, S. and Machacek, V. (1933) Sur l'adamantane, nouvel hydrocarbure extrait du naphte. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **5**, 1-5. <http://dx.doi.org/10.1135/cccc19330001>
- [10] Hála, S., Landa, S. and Hanus, V. (1966) Isolation of Tetracyclododecane and Pentacyclotetradecane (Diamantane) from Petroleum. *Angewandte Chemie International Edition*, **78**, 1045-1046. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.196610451>
- [11] 朱华, 郭建维, 刘卅, 等. 金刚烷类化合物研究进展(II)制备与应用[J]. 化工进展, 2011, 30(4): 807-812.
- [12] Lin, R. and Wilk, Z.A. (1995) Natural Occurrence of Tetramantane(C₂₂H₂₈), Pentamantane(C₂₆H₃₂), Hexamantane (C₃₀H₃₆) in a Deep Petroleum Reservoir. *Fuel*, **74**, 1512-1521. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00116-m](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(95)00116-m)
- [13] Wingert, W.S. (1992) GC-MS Analysis of Diamondoid Hydrocarbons in Smackover Petroleum. *Fuel*, **71**, 37-43. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90190-Y](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(92)90190-Y)
- [14] 陈军红, 傅家莫, 盛国英, 刘德汉, 张建军. 金刚烷化合物的结构特性及其地球化学意义[J]. 科学通报, 1996, 41(6): 524-527.
- [15] 郑伦举, 曹建平, 薛建华, 别道哲. 原油及烃源岩成熟度的新指标——甲基双金刚烷指数[J]. 石油实验地质, 1998, 20(4): 411-416.
- [16] Wei, Z., Moldowan, J.M. and Paytan, A. (2006) Diamondoids and Molecular Biomarkers Generated from Modern Sediments in the Absence and Presence of Minerals during Hydrous Pyrolysis. *Organic Geochemistry*, **37**, 891-911. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.04.008>
- [17] Li, J., Philp, P. and Cui, M.Z. (2000) Methyl Diamantane Index (MDI) as a Maturity Parameter for Lower Palaeozoic Carbonate Rocks at High Maturity and Overmaturity. *Organic Geochemistry*, **31**, 267-272. [http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00016-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00016-4)
- [18] Dahl, J.E., Liu, S.G. and Carlson, R.M.K. (2003) Isolation and Structure of Higher Diamondoids, Nanometer-Sized Diamond Molecules. *Science*, **299**, 96-99. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1078239>
- [19] Marchand, A.P. (2003) Diamondoid Hydrocarbons—Delving into Nature's Bounty. *Science*, **299**, 52-53. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1079630>
- [20] Rooney, M.A. (1995) Carbon Isotopic Ratios of Light Hydrocarbons as Indicators of Thermochemical Sulfate Reduction. In: Grimalt, J.O. (Ed.), *Organic Geochemistry: Applications to Energy Climate, Environment and Human History*, AIGOA, San Sebastian, 523-525.
- [21] Hanin, S., Adam, P., Kowalewski, I., Huc, A.-Y., Carpentier, B. and Albrecht, P. (2002) Bridgehead Alkylated 2-Thiaadamantanes: Novel Markers for Sulfurisation Processes Occurring under High Thermal Stress in Deep Petroleum Reservoirs. *Chemical Communications*, No. 16, 1750-1751. <http://dx.doi.org/10.1039/b203551k>
- [22] Heydari, E. and Moore, C.H. (1989) Burial Diagenesis and Thermochemical Sulfate Reduction, Smackover Formation, Southeastern Mississippi Salt Basin. *Geology*, **17**, 1080-1084. [http://dx.doi.org/10.1130/0091-7613\(1989\)017<1080:BDATSR>2.3.CO;2](http://dx.doi.org/10.1130/0091-7613(1989)017<1080:BDATSR>2.3.CO;2)
- [23] 梁前勇, 熊永强, 房忱琛, 李芸. 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.
- [24] Liang, Q.Y., Xiong, Y.Q., Fang, C.C. and Li, Y. (2012) Quantitative Analysis of Diamondoids in Crude Oils Using Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry. *Organic Geochemistry*, **43**, 83-91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.10.008>
- [25] Alexander, R.A., Knight, C.E. and Whitehurst, D.D. (1990) Removal of Diamondoid Compounds from Hydrocarbonaceous Fractions (1 of 2 results). US Patent No. 452747.
- [26] Alexander, R.A., Knight, C.E. and Whitehurst, D.D. (1990) Removal of Diamondoid Compounds from Hydrocarbonaceous Fractions (2 of 2 results). US Patent No. 452749.
- [27] Alexander, R.A., Knight, C.E. and Whitehurst, D.D. (1991) Purification of Hydrocarbonaceous Fractions. US Patent No. 4982049.

- [28] Wei, Z.B., Moldowan, J.M., Zhang, S.C., *et al.* (2007) Diamondoid Hydrocarbons as a Molecular Proxy for Thermal Maturity and Oil Cracking: Geochemical Models from Hydrous Pyrolysis. *Organic Geochemistry*, **38**, 227-249. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.09.011>
- [29] Wei, Z.B., Moldowan, J.M., Peters, K.E., Wang, Y. and Xiang, W. (2007) The Abundance and Distribution of Diamondoids in Biodegraded Oils from the San Joaquin Valley: Implications for Biodegradation of Diamondoids in Petroleum Reservoirs. *Organic Geochemistry*, **38**, 1910-1926. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.07.009>
- [30] Wei, Z.B., Moldowan, J.M., Dahl, J., Goldstein, T.P. and Jarvie, D.M. (2006) The Catalytic Effects of Minerals on the Formation of Diamondoids from Kerogen Macromolecules. *Organic Geochemistry*, **37**, 1421-1436. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.07.006>
- [31] 付宁, 于晓果, 赵盛蓉. 天然气中金刚烷类化合物的检出极其应用[J]. 石油实验地质, 1998, 20(3): 267-271.
- [32] 马安来, 金之钧, 朱翠山, 彭守涛, 张卫彪. 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.
- [33] Dahl, J.E., Moldowan, J.M., Peters, K.E., *et al.* (1999) Diamondoid Hydrocarbons as Indicators of Natural Oil Cracking. *Nature*, **399**, 54-57. <http://dx.doi.org/10.1038/19953>
- [34] 张水昌, 赵文智, 王飞宇, 等. 塔里木盆地东部地区古生界原油裂解气成藏历史分析——以英南 2 气藏为例[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(5): 441-451.
- [35] Fang, C.C., Xiong, Y.Q., Liang, Q.Y. and Li, Y. (2012) Variation in Abundance and Distribution of Diamondoids during Oil Cracking. *Organic Geochemistry*, **47**, 1-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.03.003>
- [36] Grice, K., Alexander, R. and Kagi, R.I. (2000) Diamondoid Hydrocarbon Ratios as Indicators of Biodegradation in Australian Crude Oils. *Organic Geochemistry*, **31**, 67-73. [http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00137-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00137-0)
- [37] Seewald, J.S. (2003) Organic-Inorganic Interactions in Petroleum-Producing Sedimentary Basins. *Nature*, **426**, 327-333. <http://dx.doi.org/10.1038/nature02132>
- [38] Li, Y., Xiong, Y.Q., Chen, Y. and Tang, Y.J. (2014) The Effect of Evaporation on the Concentration and Distribution of Diamondoids in Oils. *Organic Geochemistry*, **69**, 88-97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.02.007>
- [39] Springer, M.V., Garcia, D.F., Gonçalves, F.T.T., Landau, L. and Azevedo, D.A. (2010) Diamondoid and Biomarker Characterization of Oils from the Llanos Orientales Basin, Colombia. *Organic Geochemistry*, **41**, 1013-1018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.03.002>
- [40] Jalees, M.I., Bianchi, T.S., Sassen, R. and Tahira, F. (2011) Diamondoids and Biomarkers: As a Tool to Better Define the Effects of Thermal Cracking and Microbial Oxidation on Oils/Condensates from Reservoirs of the Upper Indus Basin, Pakistan. *Carbonates and Evaporites*, **26**, 155-165. <http://dx.doi.org/10.1007/s13146-011-0042-9>
- [41] Yang, C., Wang, Z.D., Hollebone, B.P., Peng, X., Fingas, M. and Landriault, M. (2006) GC/MS Quantitation of Diamondoid Compounds in Crude Oils and Petroleum Products. *Environmental Forensics*, **7**, 377-390. <http://dx.doi.org/10.1080/15275920600996396>
- [42] Wang, Z.D., Yang, C., Hollebone, B. and Fingas, M. (2006) Forensic Fingerprinting of Diamondoids for Correlation and Differentiation of Spilled Oil and Petroleum Products. *Environ. Environmental Science & Technology*, **40**, 5636-5646. <http://dx.doi.org/10.1021/es060675n>
- [43] de Araujo, P.L.B., Mansoori, G.A. and de Araujo, E.S. (2012) Diamondoids: Occurrence in Fossil Fuels, Applications in Petroleum Exploration and Fouling in Petroleum Production. A Review Paper. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, **5**, 316-367. <http://dx.doi.org/10.1504/IJOGCT.2012.048981>
- [44] Zhang, S.C., Huang, H.P., Xiao, Z.Y. and Liang, D.G. (2005) Geochemistry of Palaeozoic Marine Petroleum from the Tarim Basin, NW China. Part 2: Maturity Assessment. *Organic Geochemistry*, **36**, 1215-1225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.01.014>
- [45] Zhao, W.Z., Zhang, S.C., Wang, F.Y., Chen, J.P., Xiao, Z.Y. and Song, F.Q. (2005) Gas Accumulation from Oil Cracking in the Eastern Tarim Basin: A Case Study of the YN₂ Gas Field. *Organic Geochemistry*, **36**, 1602-1616. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.08.014>
- [46] 赵贤正, 金凤鸣, 米敬奎, 等. 牛东油气田原油中金刚烷和轻烃特征及其对油气成因的指示意义[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(9): 1395-1402.
- [47] Fort, R.C. and Schleyer, P. von R. (1964) Adamantane: Consequences of the Diamondoid Structure. *Chemical Reviews*, **64**, 277-300. <http://dx.doi.org/10.1021/cr60229a004>
- [48] Schleyer, P. von R. (1990) My Thirty Years in Hydrocarbon Cages: from Adamantane to Dodecahedrane. In: Olah, G.A., Ed., *Cage Hydrocarbons*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.
- [49] Schleyer, P. von R., Grubmüller, P., Maier, W.F. and Vostrowsky, O. (1980) An Adamantane Rearrangement. A New Pathway. *Tetrahedron Letters*, **21**, 921-924. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)77739-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(00)77739-2)

- [50] Burns, W., McKervey, M.A., Mitchell, T.R.B. and Rooney, J.J. (1978) A New Approach to the Construction of Diamonoid Hydrocarbons. Synthesis of Anti-Tetramantane. *Journal of the American Chemical Society*, **100**, 906-911. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00471a041>
- [51] Giruts, M.V. and Gordadze, G.N. (2007) Generation of Adamantanes and Diamantanes by Thermal Cracking of Polar Components of Crude Oils of Different Genotypes. *Petroleum Chemistry*, **47**, 12-22. <http://dx.doi.org/10.1134/S0965544107010021>
- [52] Fang, C.C., Xiong, Y.Q., Li, Y., et al. (2013) The Origin and Evolution of Adamantanes and Diamantanes in Petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **120**, 109-120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.06.027>
- [53] Fang, C.C., Xiong, Y.Q., Li, Y., Chen, Y. and Tang, Y.J. (2015) Generation and Evolution of Diamondoids in Source Rock. *Marine and Petroleum Geology*, **67**, 197-203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.05.018>
- [54] Wei, Z.B., Moldowan, J.M., Jarvie, D.M. and Hill, R. (2006) The Fate of Diamondoids in Coals and Sedimentary Rocks. *Geology*, **34**, 1013-1016. <http://dx.doi.org/10.1130/G22840A.1>
- [55] 赵红, 王培荣, 陈奇, 姚焕新, 朱俊章. 金刚烷在塔里木原油成熟度研究中的应用[J]. 石油天然气学报, 1995, 17(3): 24-30.
- [56] Chen, J.H., Fu, J.M., Sheng, G.Y., Liu, D.H. and Zhang, J.J. (1996) Diamondoid Hydrocarbon Ratios: Novel Maturity Indices for Highly Mature Crude Oils. *Organic Geochemistry*, **25**, 179-190. [http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00125-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00125-8)
- [57] 赵红, 王占生. 用 MID/GC/MS 检测原油和烃源岩抽提物中金刚烷类化合物及其地质意义探索[J]. 质谱学报, 1994, 15(4): 43-48.
- [58] 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.
- [59] 陈致林, 刘旋, 金洪蕊, 王忠, 张林晔. 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.
- [60] 李景贵, 催明中, 张谦. 双金刚烷指标作为下古生界高、过成熟阶段碳酸盐岩成熟度衡量标尺的讨论[J]. 石油勘探与开发, 1998, 25(2): 83-85.
- [61] Schulz, L.K., Wilhelms, A., Rein, E. and Steen, A.S. (2001) Application of Diamondoids to Distinguish Source Rock Facies. *Organic Geochemistry*, **32**, 365-375. [http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00003-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00003-1)
- [62] 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.
- [63] Williams, J.A., Bjorøy, M., Dolcater, D. and Winters, J.C. (1986) Biodegradation in South Texas Eocene Oils—Effects on Aromatics and Biomarkers. *Organic Geochemistry*, **10**, 451-461. [http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90045-8](http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(86)90045-8)

再次投稿您将享受以下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>