

苏北盆地盐城凹陷朱家墩气藏凝析油中的 金刚烷类及其意义

包建平, 梁星宇, 朱翠山, 蒋兴超

(长江大学油气资源与勘探技术教育部重点实验室, 地球化学系, 湖北 荆州 434023)

摘要:盐城凹陷朱家墩气藏盐参1井阜一段储层所产凝析油与该井上白垩统泰州组成熟烃源岩在各类生物标志化合物的分布与组成特征上具有较好的相似性,表明它们在成因上存在相关性,但生物标志化合物成熟度参数显示凝析油的成熟度明显高于所研究的烃源岩。烷基单金刚烷类是原油和烃源岩中一类具有高热稳定性的烃类化合物,其中双金刚烷系列的热稳定性高于单金刚烷系列。分析结果表明:凝析油中不但存在烷基单金刚烷系列,同时也存在烷基双金刚烷系列,但在上白垩统泰州组烃源岩中仅检测到烷基单金刚烷系列,烷基双金刚烷系列不但不完整且丰度很低,这一现象表明原油的成熟度明显高于所研究烃源岩,这与生物标志化合物成熟度参数的结果相吻合。依据甲基单金刚烷指数 MAI 和甲基双金刚烷指数 MDI 与镜质体反射率间的对应关系,发现该凝析油对应的镜质体反射率 R_o 值介于 1.3%~1.6% 之间,由此说明它源于盐城凹陷内处于凝析油气阶段的泰州组烃源岩。由此可见,金刚烷类化合物在确定原油和烃源岩中有机质成熟度上具有特殊意义。

关键词:盐城凹陷;凝析油; K_2t_2 烃源岩;金刚烷类;生物标志化合物;成熟度

中图分类号: TE122.1⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1672-1926(2015)03-505-08

引用格式: Bao Jianping, Liang Xingyu, Zhu Cuishan, *et al.* Diamondoid hydrocarbons and their geochemical significances in condensate from the Zhujiadun gas reservoir in the Yancheng Sag[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(3): 505-512. [包建平, 梁星宇, 朱翠山, 等. 苏北盆地盐城凹陷朱家墩气藏凝析油中的金刚烷类及其意义[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(3): 505-512.]

0 引言

盐城凹陷朱家墩气藏是 20 世纪 90 年代末苏北盆地在天然气勘探上取得的重大突破,随后许多研究者对该气藏的天然气与伴生凝析油的来源、成因、成熟度^[1-9]和成藏历史^[10-12]等作了大量研究。依据 C_{1-8} 轻烃、甾萜烷生物标志化合物及甲基菲组成认为该高蜡凝析油主要来源于泰州组烃源岩,且与后期干气注入导致的蒸发分馏作用有关^[1,4],而毛凤鸣等^[3]根据凝析油的成熟度远高于相邻的盐城 1 井原油成熟度的现象认为该凝析油不可能来源于泰州组烃源岩。

金刚烷类是一类由刚性聚合环状结构组成的烃类化合物,由于这类化合物特殊的碳骨架结构决定了它较其他烃类化合物具有更高的稳定性,因而抗热裂解和抗生物降解的能力明显增强^[13-14]。Dahl 等^[15]在实验室通过热模拟实验发现甲基双金刚烷的浓度与原油遭受热裂解的程度正相关,并认为它可以作为一种天然的内标化合物来指示原油遭受热裂解的程度。Wei 等^[16-17]通过对未成熟的不同类型烃源岩的热模拟实验表明,金刚烷系列的浓度随模拟温度的升高而增加,并在镜质体反射率 R_o 值约为 1.3%~1.5% 时浓度升高最为迅速,此时稳定性相对较低的化合物开始裂解。国内研究者也利用该

收稿日期:2014-08-04;修回日期:2014-10-08.

基金项目:国家自然科学基金“未熟—低熟油中金刚烷类化合物成因及其潜在意义研究”(编号:41272169)资助。

作者简介:包建平(1962-),男,江苏张家港人,教授,博士生导师,主要从事油气地球化学的教学与研究。E-mail:bjp405@163.com.

类化合物的分布与组成特征研究了烃源岩中有机质^[18-19]和原油及天然气的热裂解程度^[20-27]。为此,本文结合地质背景,通过对该凝析油中金刚烷类化合物(包括烷基单金刚烷和双金刚烷系列)与泰州组烃源岩中金刚烷类化合物的对比,对其成因和成熟度进行了重新认识。

1 地质概况与实验分析

1.1 地质概况与样品

盐城凹陷位于苏北盆地盐阜凹陷的东南端,为一南断北超的箕状凹陷,发育了中生代晚期(泰州组)和新生代沉积地层,厚逾5 000m(图1)。凹陷由南向北展布,被二级断层分割成3个次级构造单元,

即南洋次凹、中央隆起和新洋次凹。朱家墩构造位于南洋次凹深凹带,为一被盐二断层与盐三断层夹持的断背构造。先后在盐城1井白垩系泰州组获得了日产气 $5.8\times10^4\text{ m}^3$,盐参1井阜一段(E_1f_1)获得了日产气 $13.64\times10^4\text{ m}^3$ 和凝析油 4.88 m^3 ,为苏北盆地揭开了油气勘探新领域。

凝析油样品取自盐参1井古近系阜一段(E_1f_1)3 766~3 782.6m,密度为 0.766 g/cm^3 ,凝固点为 -14°C ,黏度为 $1.4\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。该凝析油具有明显分层现象,上部无色透明,下部呈乳白色,显示出高含蜡特征,这在其全油色谱中富含长链烷烃系列得到了印证^[4]。烃源岩样品为同井埋深为3 945m的灰黑色泥岩,实测镜质体反射率 R_0 值为0.95%,为接

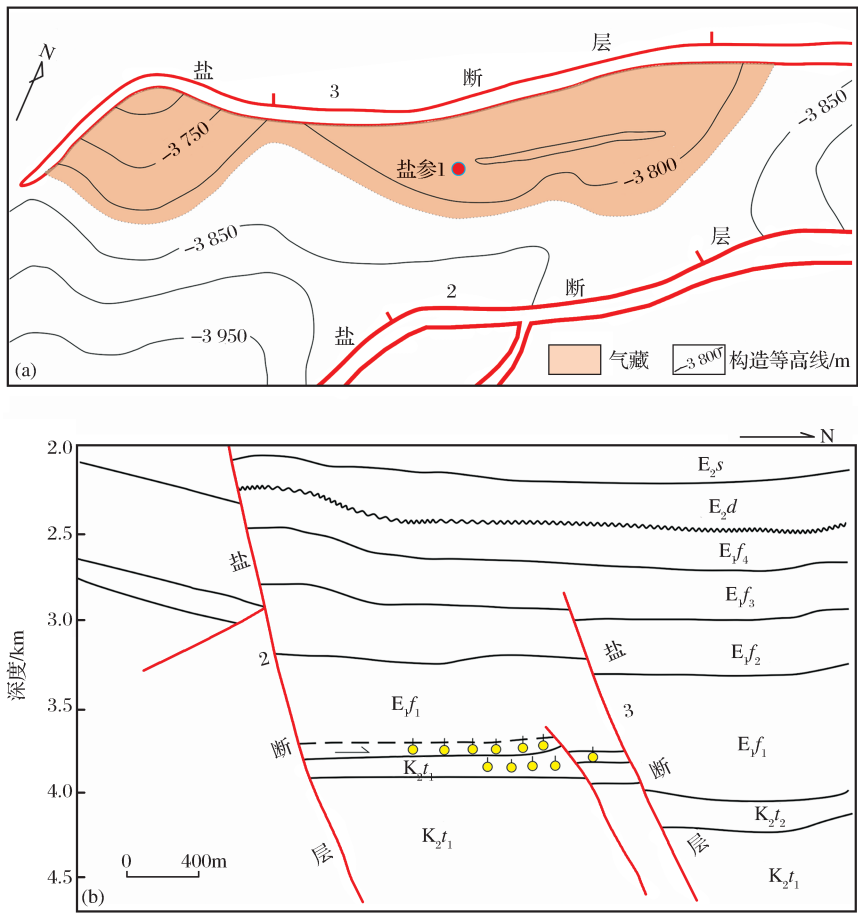


图1 盐城凹陷朱家墩气藏(a)及其地质剖面(b)特征(据刘东鹰等^[11],2003,修改)
Fig. 1 Zhujiadun Gas Reservoir(a) and the geological section(b) in the Yancheng Sag
(modified from Liu Dongying *et al*^[11], 2003)

近生油高峰的成熟烃源岩。

1.2 实验分析

由于烷基单金刚烷类的分子量偏低,挥发性强,如 C_{0-4} 烷基单金刚烷系列在 nC_{10-13} 之间出峰,而 C_{0-3}

烷基双金刚烷系列在 nC_{15-17} 之间出峰,那么如果采用常用索氏抽提法,则烃源岩氯仿沥青“A”中 nC_{17} 以前的轻组分可能难以很好地得到保存,从而会影响到对烷基单金刚烷类化合物的分析定量与参数计

算。为此,笔者在研究过程中采用沸点更低的二氯甲烷(40℃)来代替原来的三氯甲烷(74℃),并把常规的索氏抽提换成超声抽提,这样可以很好地保存氯仿沥青“A”中的轻组分。

烃源岩样品清洗风干后碎至100目,然后以二氯甲烷作溶剂进行超声抽提以获取其中的可溶有机质,该方法可以较好地保存低分子量化合物。此后,用正己烷沉积氯仿沥青“A”中的沥青质,而后采用硅胶/氧化铝柱层法把脱沥青质氯仿沥青“A”和凝析油分离成饱和烃、芳香烃和非烃。然后对饱和烃馏分进行定量色谱质谱分析。

饱和烃色谱质谱分析条件:仪器为惠普公司5890台式质谱仪,色谱柱为HP-5ms石英弹性毛细柱(30m×0.25mm×0.25μm)。升温程序:50℃恒温2min,从50℃至100℃的升温速率为20℃/min,100℃至310℃的升温速率为3℃/min,310℃恒温15.5min。进样器温度为300℃,载气为氦气,流速为1.04mL/min,扫描范围为50~550amu。检测方式为全扫描:电离能量为70eV,离子源温度为

230℃。分析时采用m/z 136、m/z 135、m/z 149、m/z 163和m/z 177及m/z 188、m/z 187、m/z 201和m/z 215分别对烷基单金刚烷和烷基双金刚烷系列进行检测。

2 生物标志化合物分布与组成特征

在生物标志化合物分布特征上,盐参1井泰州组烃源岩与凝析油之间既有共性又有特殊性。如图2所示,在链烷烃系列分布特征上,其正构烷烃系列均没有碳数优势现象,显示出成熟样品的特征。但在凝析油中低碳数占明显优势,而烃源岩中高分子量成员丰度较高,这与蒸发分馏作用可以导致轻组分富集,且可能较烃源岩具有更高的成熟度有关。在植烷系列组成上,油和烃源岩的姥植比分别为1.59和1.87,显示姥植均势的特征,表明其沉积环境的氧化还原性是相近的。

在萜烷系列分布特征上,凝析油与烃源岩的共同点是三环萜烷系列均以C₂₁(C₂₁T)为主峰,C₂₄四环萜烷(C₂₄Te)丰度明显高于相邻的C₂₆三环萜烷,

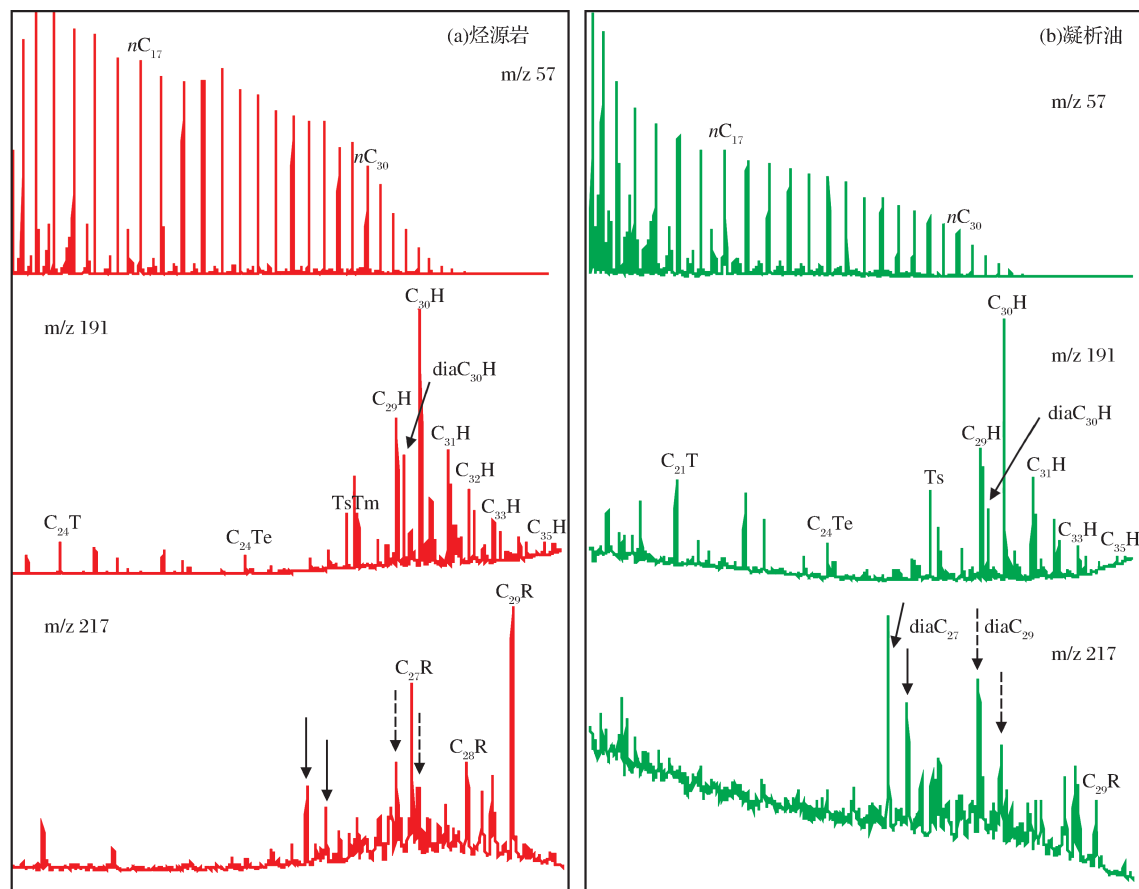


图2 盐参1井深度为3 945m K₂t₂ 烃源岩(a)与凝析油(b)中生物标志化合物分布特征对比

Fig. 2 The Comparisons of various biomarkers in the 3 945m K₂t₂ source rock (a) and the condensate (b) from the Yancan 1 well

三环萜烷中重排藿烷(diaC_{30}H)和新藿烷(Ts 和 C_{29}Ts)丰度较高,而指示沉积环境古盐度的伽马蜡烷丰度较低(伽马蜡烷指数分别为0.07和0.15),这一系列特征均表征了一种低盐度和弱还原的沉积特征。而差异主要体现在三环萜烷系列与藿烷系列的相对丰度和 Ts/Tm 值上,如烃源岩中 Ts/Tm 值和 $\text{C}_{21}\text{T}/\text{C}_{30}\text{H}$ 值分别为0.98和0.10,而在凝析油中这2个值分别为2.83和0.34,这一差异显示出凝析油具有较高的成熟度及因蒸发分馏作用对其烃类的组成造成了影响。这是因为对沉积特征相近的原油和烃源岩而言,其 Ts 相对丰度的变化与成熟度呈正相关,而 m/z 191质量色谱图上分子量和环数均偏低的三环萜烷系列较藿烷系列不但具有更高的热稳定性,而且更易运移^[28],结果必然导致成熟度高且经历蒸发分馏作用改造的凝析油在三环萜烷系列和 Ts 含量上较烃源岩中丰富。

但在甾烷碳数组成上,凝析油和烃源岩较为接近,其 C_{27} 甾烷/ C_{29} 甾烷值分别为0.88和0.62,显示出浮游藻类和陆源有机质均有贡献的混源特征。在指示真核生物和原核生物相对贡献的甾烷相对组成上,原油和烃源岩中甾烷/藿烷值分别为0.17和0.20,显示出原核生物细菌的贡献占绝对优势,这与低盐度的沉积水体和弱还原的环境特征有利于微生物的活动是分不开的,可见该凝析油与凹陷内发育的泰州组烃源岩在有机质生源构成上也是可比的,表明它们之间存在较好的相关关系。

在甾烷分布与组成特征上,凝析油与烃源岩之间也存在一定差异,主要体现在重排甾烷相对丰度和 C_{29} 甾烷异构体比值上。如凝析油中明显富含重排甾烷,且相对丰度大于规则甾烷,其 C_{27} 重排甾烷和 C_{29} 重排甾烷与规则甾烷的比值分别为1.13和0.73,表明该凝析油来源于泥质烃源岩,因为重排甾烷的形成需要黏土矿物的催化作用。而在所研究的烃源岩中重排甾烷含量中等,规则甾烷的丰度大于重排甾烷,相应比值分别为0.43和0.35,明显低于上述凝析油。由于重排甾烷较规则甾烷具有更高的热稳定性,其相对丰度的变化呈现为随成熟度升高而增加^[28],因此,凝析油中丰富的重排甾烷意味着它具有更高的成熟度,这与 C_{29} 甾烷的异构体比值所反映出的演化程度是一致的,如凝析油中 C_{29} 甾烷2个成熟度参数 $[20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})]$ 和 $\beta\beta/\alpha\alpha+\beta\beta$ 分别为0.59和0.60,显示成熟原油的特征,而在所研究的烃源岩中这2个比值分别为0.27和0.23,显然还远没有达到其平衡终点,似乎还处于低演化

阶段,这也是凝析油较烃源岩富含重排甾烷的原因所在。

如果仅仅依据 C_{29} 的甾烷异构体比值与有机质热演化阶段间的关系,可以认为该烃源岩中的有机质目前仍处于低演化阶段,显然这与前述其实测镜质体反射率 R_o 值接近1.0%所对应的演化阶段相矛盾,或者说这里出现了甾烷异构化作用的进程明显滞后于实测镜质体反射率的现象,那么原因何在?

根据研究区沉积埋藏史的研究结果^[10-11],发现在盐城凹陷始新世晚期的三垛运动导致了约13.4Ma的沉积间断和地层缺失(没有渐新统),此时泰州组沉积地层的埋深大多处于3000m左右;新近系盐城组沉积时开始的区域性沉降作用才使得泰州组的埋深迅速增加,凹陷深处超过5000m,此时其中所含的有机质开始大量成熟生烃。埋藏时间晚和生烃时间短可能是造成甾烷的异构化作用明显滞后于镜质体反射率的主要原因,这一现象类似于实验室进行的烃源岩热模拟实验的结果^[29]。因此,在这种地质背景下利用 C_{29} 甾烷异构化参数评价有机质成熟度时需要慎重。

由此可见,生物标志化合物的分布与组成特征均表明该凝析油与泰州组烃源岩在指示沉积环境特征(如氧化还原性和古盐度)及有机质生源构成等方面存在较好的可比性,但它们在有机质成熟度上存在较明显差异,这一现象可能预示着该凝析油应该来源于盐城凹陷埋深较大、成熟度更高的泰州组烃源岩。

3 金刚烷类分布与组成特征

3.1 烷基单金刚烷系列

烷基单金刚烷系列是金刚烷类中分子结构最为简单的一类烃类化合物,因分子量很低,故在烃源岩的可溶有机质中因受实验过程中挥发损失的影响而不易检测,但其分布与组成特征似乎明显受控于有机质的成熟度^[16-18]。如在盐参1井上部的阜二段和阜四段低成熟烃源岩中这类化合物是缺失的,只有在埋深近4000m的泰州组成熟烃源岩中才检测出了这类化合物,但其分布特征与所研究凝析油中的烷基单金刚烷系列存在较大差异。如图3所示,在凝析油中1-甲基单金刚烷(峰2)和1,3-二甲基单金刚烷(峰6)的优势明显,1,3,5-三甲基单金刚烷(峰11)和1,3,5,7-四甲基单金刚烷(峰16)的丰度较高,而在烃源岩中1-甲基单金刚烷和1,3-二甲基单金刚烷在相应质量色谱图上的丰度与其他异构体是相当的,而1,3,5-三甲基单金刚烷和1,3,5,7-四甲

基单金刚烷的丰度明显低于其他异构体,这也可能与它们在成熟度上存在差异有关。

Chen 等^[18] 研究结果表明甲基单金刚烷 2 个异构体的相对组成与有机质成熟度间存在良好的相关性,并建立了甲基单金刚烷指数(MAI)与镜质体反射率间对应关系(表 1)。计算结果表明盐参 1 井凝

析油中 MAI 值为 81.44%,而所研究泰州组烃源岩中该值为 52.96%,那么按照表 1 中 MAI 与镜质体反射率 R_o 之间的对应关系,可以估算出凝析油对应的 R_o 值约为 1.5%,而烃源岩对应的 R_o 值约为 1.10%,与相应的实测值较为接近,可见凝析油的成熟度明显高于所研究的烃源岩。

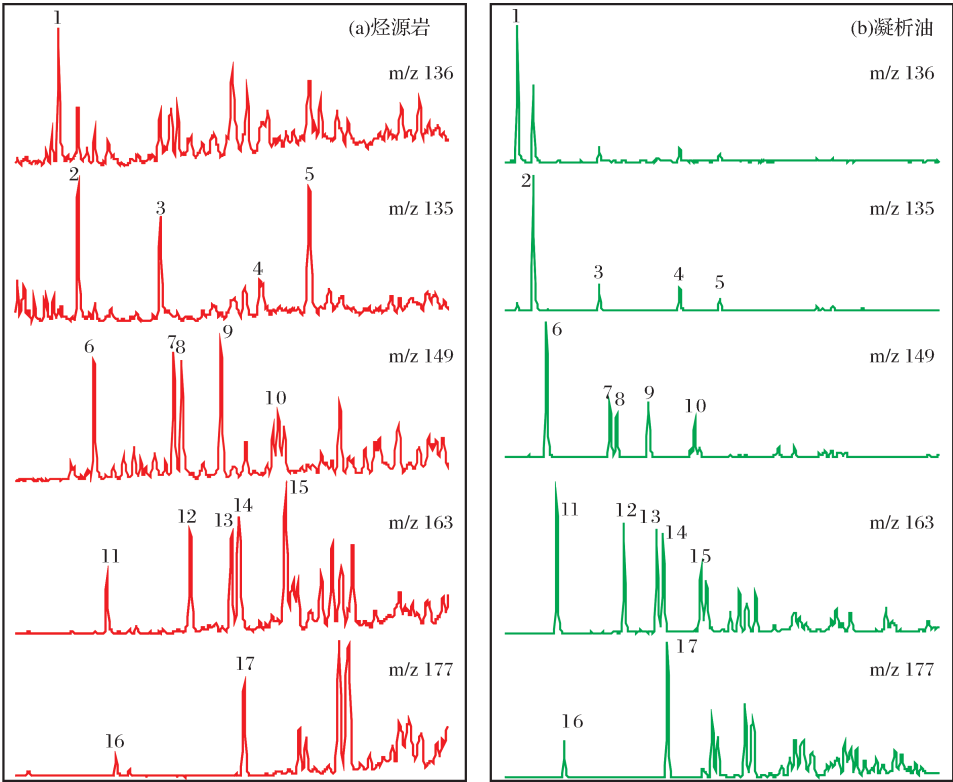


图 3 盐参 1 井深度为 3 945m K_2t_2 烃源岩(a)与凝析油(b)中烷基单金刚烷系列分布特征的对比
Fig. 3 The comparisons of alkyl adamantane series in the 3 945m K_2t_2 source rock(a) and the condensate(b) from the Yancan 1 well

峰 1~17 依次为单金刚烷、1-甲基、2-甲基、1-乙基、2-乙基、1,3-二甲基、1,4-顺二甲基、1,4-反二甲基、1,2-二甲基、1-甲基-3-乙基、1,3,5-、1,3,6-、1,3,4-顺、1,3,4-反-三甲基、1-乙基-3,5-二甲基、1,3,5,7-四甲基和 1,2,5,7-四甲基单金刚烷

表 1 金刚烷指数与镜质体反射率间的关系^[18]
Table 1 The relationship between diamondoid index and vitrinite reflectance^[18]

甲基单金刚烷 指数(MAI)/%	甲基双金刚烷 指数(MDI)/%	镜质体反射率 /%
50~70	30~40	1.1~1.3
70~80	40~50	1.3~1.6
80~90	50~60	1.6~1.9
>90	>60	>1.9

3.2 烷基双金刚烷系列

烷基双金刚烷系列似乎是一类具有更高热稳定性的烃类化合物,与烷基单金刚烷系列相比,它们似乎一般出现在成熟度更高的地质样品中,其适用的

镜质体反射率的下限值可能大于 1.0%^[30],常作为原油遭受热裂解程度的标志^[15]。在盐城凹陷,盐参 1 井埋深近 4 000m 的泰州组成熟烃源岩中烷基双金刚烷系列的分布面貌不清晰,相应质量色谱图上的峰较为杂乱,峰形畸变,只在 m/z 201 和 m/z 215 质量色谱图上隐约可见相关化合物,但因丰度明显偏低而难以确认,由此表明该烃源岩目前所经历的热演化程度还不足以形成完整而清晰的烷基双金刚烷系列。但在该井阜一段储层所产凝析油中, C_{0-3} 烷基双金刚烷系列完整清晰,且不同系列质量色谱图上各峰峰型正常,且丰度较高(图 4),这一现象不仅反映出该凝析油具有较高的成熟度,同时也表明它不可能直接来源于所研究的烃源岩,因为其成熟度

明显偏低。根据 Chen 等^[18]提出的甲基双金刚烷指数的计算方法及与镜质体反射率间的对应关系(表 1),发现该凝析油中 MDI 值为 50.87%,所对应

的镜质体反射率值与前述 MAI 值基本一致,介于 1.3%~1.6%之间,表明它应该来源于有机质处于凝析油气阶段的烃源岩。

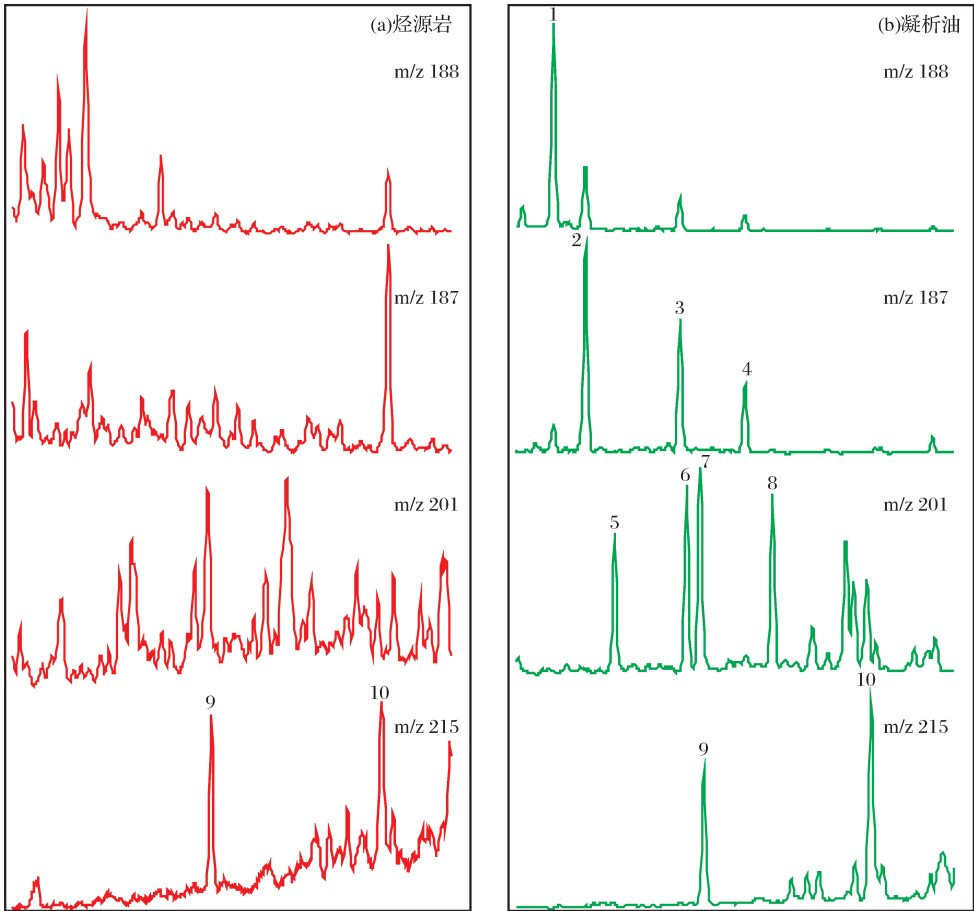


图 4 盐参 1 井深度为 3 945m K₂t₂ 烃源岩(a)与凝析油(b)中烷基双金刚烷系列分布特征的对比

Fig. 4 The comparison of alkyl diamantane series in the 3 945m K₂t₂ source rock(a) and the condensate(b) from the Yancan 1 well

峰 1~10 依次为双金刚烷、4-甲基、1-甲基、3-甲基、4,9-二甲基、1,4+2,4-二甲基、4,8-二甲基、3,4-二甲基、1,4,9-三甲基和 3,4,9-三甲基双金刚烷

结合盐城凹陷的沉积埋藏史,发现上白垩统泰州组沉积地层现今埋深可超过 5 000m,根据盐参 1 井实测镜质体反射率 R_o 与烃源岩埋深间的关系式 ($D=2\,483.9\ln R_o-4\,089.3, R^2=0.981\,7$)^①,可以计算当泰州组烃源岩的埋深达到 5 000m 时,对应的镜质体反射率值约为 1.44%,这一数值与盐参 1 井阜一段储层所产凝析油的成熟度十分接近,由此表明朱家墩气藏的天然气所伴生的少量凝析油应该源于盐城凹陷深处的泰州组烃源岩,它是该套烃源岩中的有机质在凝析油气阶段的产物。

4 结论

盐参 1 井上白垩统泰州组烃源岩与该井古近系阜一段储层所产凝析油具有相似的生物标志化合物

分布与组成特征,表明它们在沉积环境特征与有机质生源构成上具有较好的可比性,亲缘关系密切,而凝析油的成熟度明显高于所研究的烃源岩,说明它应该来源于凹陷深处成熟度更高的泰州组烃源岩。烷基单金刚烷系列的分析结果表明泰州组烃源岩中仅存在烷基单金刚烷系列,而烷基双金刚烷系列不清晰,由此类化合物反映的成熟度与实测镜质体反射率基本一致。而凝析油中不但存在丰度较高的烷基单金刚烷系列,而且烷基双金刚烷系列也清晰可见,两者所反映的成熟度均证实该凝析油应该源于

① 包建平,王培荣,马安来,等. 盐城凹陷朱家墩气藏天然气、凝析油成因及其烃源岩有机地化研究. 江汉石油学院,内部报告, 2000.

盐城凹陷有机质处于凝析油气阶段的泰州组烃源岩。由此可见,金刚烷类化合物的分布与组成特征在确定原油及烃源岩有机质成熟度上具有独到之处。

参考文献(References):

- [1] Bao Jianping, Mao Fengming, Duan Yunpeng, *et al.* The geochemical characteristics and origin of natural gas and condensates in Yancheng Sag, Suibei Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2004, 15(2): 103-109. [包建平, 毛凤鸣, 段云鹏, 等. 苏北盆地盐城凹陷天然气和凝析油的地球化学特征和成因[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(2): 103-109.]
- [2] Yang Yongcai, Zhang Zhihuan. Occurrence and original mechanisms of high waxy condensates or light crude oils[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2005, 24(3): 55-59. [杨永才, 张枝焕. 高蜡凝析油或轻质油的分布特征与成因机理[J]. *地质科技情报*, 2005, 24(3): 55-59.]
- [3] Mao Fengming, Hou Jianguo. Study on genesis of natural gas and condensate oil in Yancheng Depression[J]. *Journal of Xi'an Petroleum Institute: Natural Science Edition*, 2000, 15(6): 1-8. [毛凤鸣, 侯建国. 盐城凹陷天然气和凝析油的成因及烃源岩研究[J]. *西安石油学院学报: 自然科学版*, 2000, 15(6): 1-8.]
- [4] Ma Anlai, Bao Jianping, Wang Peirong, *et al.* Geochemical characteristics of condensate oil in the Yancheng Sag[J]. *Geology-Geochemistry*, 2003, 31(1): 10-15. [马安来, 包建平, 王培荣, 等. 盐城凹陷凝析油地球化学特征[J]. *地质地球化学*, 2003, 31(1): 10-15.]
- [5] Rao Dan, Xu Guosheng, Qiu Yunyu. Gas source of the Zhujiadun Gasfield in north Subei Basin, China[J]. *Journal of Chendu University of Technology: Science & Technology Edition*, 2006, 33(4): 394-401. [饶丹, 徐国盛, 邱蕴玉. 苏北盆地朱家墩气田气源追溯[J]. *成都理工大学学报: 自然科学版*, 2006, 33(4): 394-401.]
- [6] Qian Ji, Jin Zhijun, Zhang Jinchuan, *et al.* Gas pools of deep basin in Yangcheng Sag, Subei Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2001, 22(1): 26-29. [钱基, 金之钧, 张金川, 等. 苏北盆地盐城凹陷深盆气藏[J]. *石油与天然气地质*, 2001, 22(1): 26-29.]
- [7] Mao Fengming, Hou Jinaguo. Genetic type of the natural gas from Yancheng Sag in north Jiangsu[J]. *Journal of Xi'an Petroleum Institute: Natural Science Edition*, 2000, 15(4): 18-21. [毛凤鸣, 侯建国. 苏北盐城凹陷天然气成因类型[J]. *西安石油学院学报: 自然科学版*, 2000, 15(4): 18-21.]
- [8] Ma Anlai, Bao Jianping, Wang Peirong, *et al.* The origin of natural gas in Yancheng Sag[J]. *Petroleum Exploration & Development*, 2001, 28(6): 42-44. [马安来, 包建平, 王培荣, 等. 盐城凹陷天然气藏成因研究[J]. *石油勘探与开发*, 2001, 28(6): 42-44.]
- [9] Chen Anding, Wang Wenjun, Qiu Kegong, *et al.* Gas source of Zhujiadun Gasfield, Yancheng Sag and its discovery significance[J]. *Petroleum Exploration & Development*, 2001, 28(6): 45-49. [陈安定, 王文军, 岳克功, 等. 盐城朱家墩气田气源及发现意义[J]. *石油勘探与开发*, 2001, 28(6): 45-49.]
- [10] Zhu Houqin, Pang Xiongqi, Wang Wenjun. Study on accumulation stage of Zhujiadun gas pool[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2006, 34(2): 26-28. [祝厚勤, 庞雄奇, 王文军. 苏北盆地盐城凹陷朱家墩气藏成藏期次研究[J]. *煤田地质与勘探*, 2006, 34(2): 26-28.]
- [11] Liu Dongying, Wu Dongru. Analysis on fault effect in Zhujiadun Gas Pool in Yancheng Sag[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2003, 30(4): 5-6. [刘东鹰, 邬冬茹. 断裂在盐城朱家墩气藏成藏中的作用[J]. *石油勘探与开发*, 2003, 30(4): 5-6.]
- [12] Zhao Yongqiang, Duan Tiejun, Yuan Dongfeng, *et al.* Importance of Zhujiadun Gasfield reservoir researches to the gas explorations in the south basin of the south Yellow Sea Basin[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2007, 27(4): 91-96. [赵永强, 段铁军, 袁东风, 等. 苏北朱家墩气田成藏特征对南黄海南部盆地勘探的意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2007, 27(4): 91-96.]
- [13] Wingert W S. GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbon in smackover petroleum[J]. *Fuel*, 1992, 71(1): 37-43.
- [14] Williams J A, Bjorøy M, Dolcater, D L, *et al.* Biogradation in South Texas Eocene oil-effects aromatic and biomarkers[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1-3): 451-462.
- [15] Dahl J E, Moldowan J M, Peters K E, *et al.* Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking[J]. *Nature*, 1999, 399(6): 54-57.
- [16] Wei Z B, Moldowan J M, Zhang S C, *et al.* Diamondoid hydrocarbons as molecular proxy for thermal maturity and oil cracking: Geochemical models from hydrous pyrolysis[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(2): 227-249.
- [17] Wei Z B, Moldowan J M, Payton A. Diamondoids and molecular biomarkers generated from modern sediments in the absence and presence of minerals during hydrous pyrolysis[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(8): 891-911.
- [18] Chen J H, Fu J M, Sheng G Y, *et al.* Diamondoid hydrocarbon ratios: Novel maturity indices for highly mature crude oil[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 25(3/4): 179-190.
- [19] Li Jinggui, Cui Mingzhou, Zhang Qian. A discussion about diamondane ratios as maturity indicators of Lower Paleozoic carbonate source rocks at high and over mature stages[J]. *Petroleum Exploration & Development*, 1998, 25(2): 83-85. [李景贵, 崔明中, 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.]
- [20] Zhang Shuichang, Zhao Wenzhi, Wang Feiyu, *et al.* Paleozoic oil cracking gas accumulation history from eastern part of the Tarim Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2004, 15(5): 441-450. [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[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(5): 441-450.]
- [21] Zhang S C, Huang H P, Xiao Z Y, *et al.* Geochemistry of Paleozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China.

- Part 2: Maturity assessment[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(8): 1215-1225.
- [22] 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 gasing washing as the major mechanism for deep gas condensate accumulations[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(11): 1394-1410.
- [23] Fu Ning, Li Youchuan. Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of maturity in natural gas[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19(1): 145-149. [付宁, 李有川. 估算天然气成熟度的新指标——金刚烷指标[J]. *沉积学报*, 2001, 19(1): 145-149.]
- [24] Li Sumei, Pang Xiongqi, Yang Haijun, *et al.* Geochemical characteristics and implication of high thermal maturity oils in Tazhong- I faulted slope break zone[J]. *Oil & Gas Geology*, 2008, 29(2): 210-216. [李素梅, 庞雄奇, 杨海军, 等. 塔中 I 号坡折带高熟油气地球化学特征及其意义[J]. *石油与天然气地质*, 2008, 29(2): 210-216.]
- [25] Hou Dujie, Zhao Zengying, Tang Youjun, *et al.* The geological and geochemical characteristics of oil cracked gas in Kekeya region, Tarim Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2004, 15(2): 137-141. [侯杰, 赵增迎, 唐友军, 等. 柯克亚地区原油裂解气的地质—地球化学特征[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(2): 137-141.]
- [26] He Wenxiang, Wang Peirong, Pan Xianzhuang, *et al.* The study of maturity of crude oils in Yingqiong Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2004, 15(4): 387-390. [何文祥, 王培荣, 潘贤庄, 等. 莺—琼盆地原油成熟度研究[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(4): 387-390.]
- [27] Ma Anlai, Zhou Jin, Lü Xueyan, *et al.* Geochemical characteristics and origin of Paleozoic condensates and natural gas in Block B, Saudi Arabia, Rub Al Khali Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(6): 889-897. [马安来, 周瑾, 吕雪雁, 等. 鲁卜哈利盆地沙特 B 区块古生界油气地球化学特征及成因[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(6): 889-897.]
- [28] Peters K F, Waters C C, Moldowan J M. *The Biomarker Guide (volume 2)* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [29] Xia Yanqing, Zhou Fengying, Peng Dehua, *et al.* Experimental simulation on formation of immature-lower mature oil in Qaidam Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 1999, 150(1/2): 30-36. [夏燕青, 周凤英, 彭德华, 等. 柴达木盆地未成熟—低成熟油形成实验模拟[J]. *天然气地球科学*, 1999, 10(1/2): 30-36.]
- [30] Guo Xiaowen, He Sheng, Chen Honghan. Discussion and application of the maturity indicators of methyl double diamantane hydrocarbons[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2007, 26(1): 71-76. [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.]

Diamondoid Hydrocarbons and Their Geochemical Significances in Condensate from the Zhujiadun Gas Reservoir in the Yancheng Sag

BAO Jian-ping, LIANG Xing-yu, ZHU Cui-shan, JIANG Xing-chao

(Key Laboratory of Oil & Gas Resource and Exploration Technology, Geochemistry Department, Yangtze University, Jingzhou 434023, China)

Abstract: The saturation fractions were analyzed by GC-MS from the condensate (E_1f_1) and the source rock (K_2t_2) in well Yancan 1 in the Zhujiadun Gas Reservoir of the Yancheng Sag. The results show that they have similar distributions and compositions in steranes and hopanes, which suggests that this condensate is related to the K_2t_2 source rocks. However, the maturity of the condensate is higher than that of the source rock based on Ts/Tm and C_{29} sterane $20S/(20S+20R)$ ratios. Diamondoid hydrocarbons are a kind of thermally more stable hydrocarbons in crude oils and source rocks, and alkyl diamantanes are thermally more stable than alkyl adamantanes. In the condensate, alkyl adamantanes and diamantanes were relatively abundant. However, alkyl adamantanes were only identified, and alkyl diamantanes were not whole or even absent in the K_2t_2 source rock. This phenomenon indicates that the condensate has higher maturity compared with the source rock, consistent with biomarker compounds. Based on the relationship between methyl adamantane index MAI, methyl diamantane index MDI and the vitrinite reflectance R_0 values, the R_0 value of the condensate is up to about 1.3%-1.6%, indicating that it was derived from the deeper K_2t_2 source rocks in the Yancheng Sag and diamondoid hydrocarbons have a specific role in the determination of thermal evolution of organic matter.

Key words: Yancheng Sag; Condensate oil; K_2t_2 source rocks; Diamondoid hydrocarbons; Biomarker compounds; Maturity