

# 原油裂解过程中组分演化模型 及金刚烷类化合物的地球化学特征

陈燕燕, 胡素云, 李建忠, 王铜山, 陶小晚

(中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

**摘要:**以塔里木盆地塔中169井中质原油为研究对象,采用黄金管—高压釜热模拟方法,揭示了原油裂解气、液、固三相裂解产物随热成熟度的转化规律,并明确了裂解过程中金刚烷类化合物的演化特征。结果表明,原油裂解过程中烷烃消失、稠环芳烃聚合物不断生成,高分子烃类逐渐裂解为低分子烃类与焦沥青。裂解过程中金刚烷类化合物的形成演化可以分为稳定阶段( $\text{Easy}\%R_o < 1.5\%$ )、生成阶段( $\text{Easy}\%R_o = 1.5\% \sim 2.8\%$ )和裂解阶段( $\text{Easy}\%R_o > 2.8\%$ )3个重要阶段。基于各阶段气、液、固三相产物的相对浓度初次建立了原油主要组分热演化的定量模型。研究深化了对原油裂解过程的认识,所获认识为评价塔里木盆地塔中地区原油的热稳定性、预测油气保存深度下限提供了理论依据。

**关键词:**塔里木盆地;原油;热裂解;金刚烷类化合物

**中图分类号:**TE122.1<sup>+</sup>13

**文献标志码:**A

**文章编号:**1672-1926(2018)01-0114-08

**引用格式:**Chen Yanyan, Hu Suyun, Li Jianzhong, *et al.* Compositional evolution and geochemical characteristics of diamondoids during oil cracking[J]. Natural Gas Geoscience, 2018, 29(1): 114-121. [陈燕燕, 胡素云, 李建忠, 等. 原油裂解过程中组分演化模型及金刚烷类化合物的地球化学特征[J]. 天然气地球科学, 2018, 29(1): 114-121.]

## 0 引言

探索地质条件下油气保持深度下限,是深层油气勘探亟待解决的重要科学问题,对于我国未来深部油气的勘探部署具有重大意义。原油裂解研究是评价油气热稳定性、预测油气保存深度下限的重要途径。众多学者<sup>[1-7]</sup>曾利用热模拟手段对原油裂解的动力学过程进行过详细研究。研究表明,油藏埋深的持续增大以及热应力的不断升高,会促使油气中的烃类化合物向着分子结构更加稳定、自由能不断降低的方向演化<sup>[3]</sup>。同时,原油裂解过程受多重因素控制,包括温度、水介质<sup>[4-5]</sup>、矿物介质<sup>[6]</sup>、压力<sup>[7]</sup>等。另外,金刚烷类化合物由于具有高度稳定性,其相关参数被广泛用于原油热成熟度鉴定及原油裂解程度评价<sup>[8-10]</sup>。然而,这些研究大多局限于

对裂解产物演变特征的定性描述,且对该过程中金刚烷类化合物的演化特征研究得尚不够深入。

本文拟采用黄金管—高压釜热模拟手段,通过明确气、液、固三相裂解产物的消、长规律,实现原油各组分热演化的定量研究。此外,本文还揭示了原油裂解过程中金刚烷类化合物的生成演化特征。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品

原油取自塔里木盆地TZ-169井的中质油,其族组分为:饱和烃含量为69.2%,芳烃为9.6%,非烃为19.8%,沥青质为1.4%。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 原油裂解生气模拟实验设置

本研究采用封闭黄金管—高压釜系统对地质条

收稿日期:2017-07-01;修回日期:2017-09-28.

**基金项目:**国家科技重大专项“致密油富集规律与勘探开发关键技术”(编号:2016ZX05046-001);中国石油勘探开发研究院超前基础项目“中新元古代大陆裂谷原型与古老含油气系统研究”(编号:2015yj-09)联合资助。

**作者简介:**陈燕燕(1984-),女,江西上饶人,工程师,博士,主要从事非常规油气地质、有机地球化学研究。**E-mail:** yanychen@foxmail.com.

件下古油藏的原油裂解过程进行模拟,具体实验方法见文献[11]。每个温度点准备 2 个平行样,分别用来分析裂解产物中的气烃、液烃及固态产物。

### 1.2.2 裂解产物和金刚烷化合物的定量检测以及气烃碳同位素分析测定

气态烃定量及碳同位素分别采用 Agilent® 7890B 型气相色谱仪及 VG® ISOCHROM 型气相色谱/碳同位素比值质谱仪进行测定,具体分析方法参见文献[11]。轻烃通过将金管液氮冷却、色谱纯正戊烷浸泡收集获得,采用<sup>13</sup>C 标记的 *n*-C<sub>12</sub> 和 *n*-C<sub>16</sub> 进行内标法定量。将已称重量的有机滤膜(0.45μm×25mm)对残余正戊烷溶液进行过滤。之后将正戊烷浸泡过的金管置于二氯甲烷溶液中继续浸泡 12h,溶解完全后用上述有机滤膜进行再次过滤。将滤膜晾干称重,滤膜前后差重即为固态焦沥青重量。二氯甲烷滤液挥发恒重,记为重烃重量。金刚烷化合物含量采用 DSQ II 单四级杆 GC-MS 联用仪进行分析测定,具体实验分析条件

见文献[12]。

### 1.2.3 傅立叶红外定性检测

收集 5 个不同点温度的液、固态裂解产物,进行傅立叶红外检测分析。光谱扫描波数范围为 4 000~400cm<sup>-1</sup>,分辨率为 4cm<sup>-1</sup>,累加扫描次数 32 次。

## 2 实验结果

### 2.1 裂解产物总演化特征

利用气相色谱仪和红外光谱仪对原油裂解产物总体演化特征进行表征。裂解产物色谱定量结果显示,热应力的不断增加(即热成熟度的不断升高)促使石油中的重质组分(C<sub>15+</sub>)逐渐裂解为轻烃(C<sub>6-14</sub>)、气烃(C<sub>1-5</sub>)及焦沥青(图 1)。当 Easy%R<sub>0</sub> 值升高到 1.5% 时,生成的轻烃组分发生二次裂解,浓度开始下降[图 1(b)]。当温度进一步升高,重烃气体(C<sub>2-5</sub>)进一步裂解为甲烷和焦沥青,导致总气烃产率(C<sub>1-5</sub>)在 Easy%R<sub>0</sub> 值大于 3.0% 后开始缓慢下降[图 1(c)]。

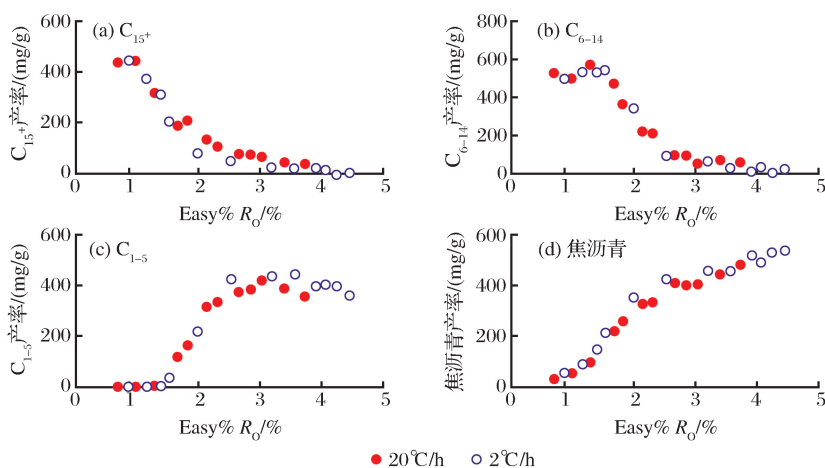


图 1 不同相态的原油裂解产物产率随成熟度的变化特征

Fig.1 The evolitional characteristics of oil cracking products along with thermal maturity

不同成熟度下原油裂解产物的傅里叶红外光谱结果显示(图 2),随着原油裂解进程的加深,原油裂解残余物中的烷烃含量(3 000~2 800cm<sup>-1</sup>处脂肪烃 CH<sub>x</sub>的伸缩振动峰面积)由 Easy%R<sub>0</sub>=0.86% 的 30AU 迅速降至 Easy%R<sub>0</sub>=1.28% 的 10AU,之后逐渐消失。相反,芳香烃含量(900~700cm<sup>-1</sup>处苯环 C-H 面外变形振动峰面积)则呈现先升后降的趋势,峰值(30AU)出现在 Easy%R<sub>0</sub>=2.65% 左右。当 Easy%R<sub>0</sub> 值达到 4.25% 时,液相裂解产物基本消失,片状富碳产物仍显示微弱的、来自 900~700cm<sup>-1</sup>

处的苯环 C-H 的面外形变振动信号。

### 2.2 气烃的产量特征

气烃含量热演化规律(图 3)可归纳为以下 3 条:①升温速率对气烃产率有显著影响。低升温速率在较低温度下就能达到同样的裂解效率;②TZ-169 井原油裂解具有较高的气态烃产率。Easy%R<sub>0</sub>=4.5% 时,总气烃产率高至 658mL/g 原油;③原油裂解产生了大量重烃气体(C<sub>2-5</sub>),其产率最高可达 211mL/g 原油(2°C/h 升温条件下,480°C)。随着温度继续升高,C<sub>2-5</sub> 二次裂解,到 600°C 左右基本裂解完全。

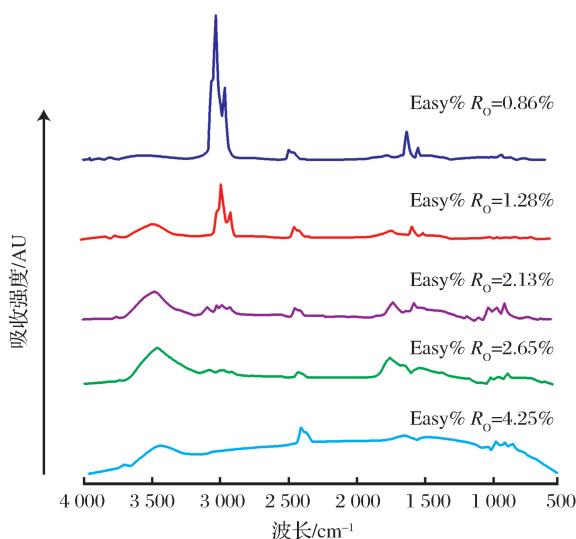


图2 不同成熟阶段液态、固态裂解产物的傅立叶红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of liquid and solid oil cracking products at varying maturities

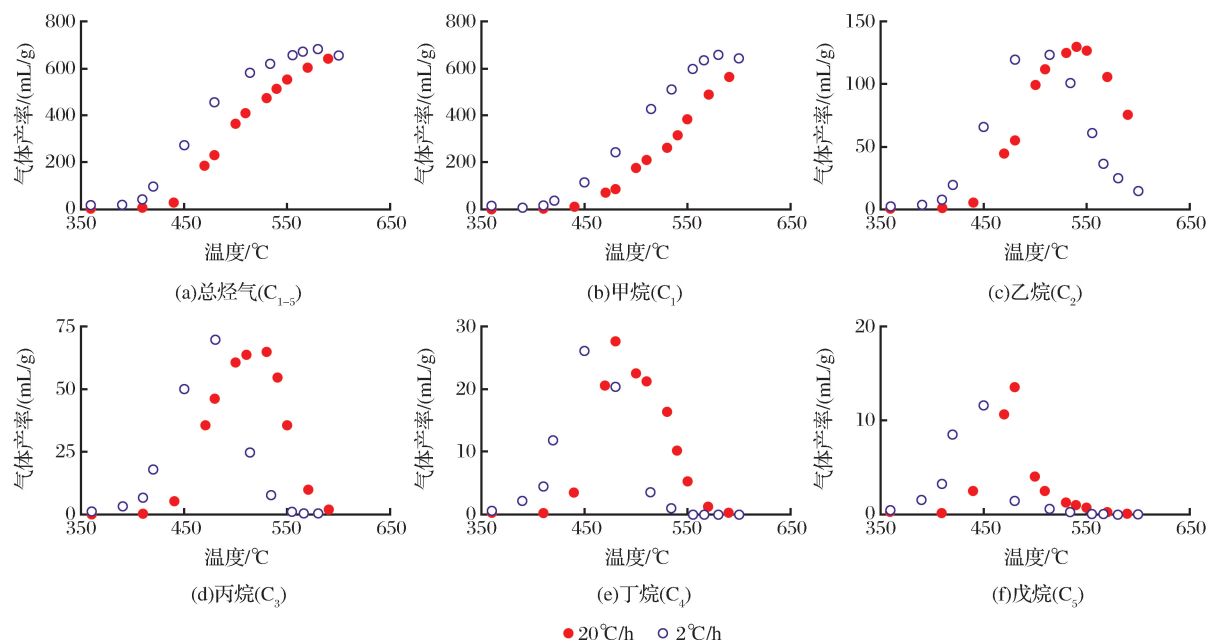


图3 原油裂解气体体积产率 (mL/g) 随热解温度的变化规律

Fig.3 The evolitional trends of oil-cracking gas volumes with experimental temperatures

$^{12}\text{C}$  键较  $^{13}\text{C}=\text{C}$  和  $^{13}\text{C}=\text{C}$  键优先断裂, 裂解产物中高分子量烷烃和芳烃相对原油更贫  $^{13}\text{C}$ 。而在高温阶段, 正构烷烃几乎裂解完全, 烷基芳烃的裂解成为气态烃的主要来源之一<sup>[14]</sup>, 其发生的歧化反应可能造成碳同位素的再次反转。甲烷碳同位素组成在高熟阶段没有出现第二个拐点, 主要是由于后期生成的相对贫  $^{13}\text{C}$  的甲烷量相对较小, 未能对总甲烷

## 2.3 轻烃的产量特征

正构烷烃类化合物随着热成熟度均呈现先增后减趋势(图4), 在  $\text{Easy}\%R_0=1.2\%\sim 1.8\%$  时达到峰值,  $\text{Easy}\%R_0=2.3\%$  左右裂解殆尽。主要芳香烃类化合物(如苯、乙苯、萘等)的演化趋势滞后于正构烷烃, 在  $\text{Easy}\%R_0$  值大于  $1.0\%$  才开始生成, 达到峰值的成熟度出现在  $\text{Easy}\%R_0=2.0\%$  之后。

## 2.4 气态烃碳同位素演化特征

对 TZ-169 原油的裂解气进行了碳同位素的分析测定。研究结果(图5)表明: ①甲烷碳同位素在  $\text{Easy}\%R_0=1.6\%$  左右发生“反转”, 呈先降后升趋势; ②乙烷和丙烷碳同位素出现2个转折点, 第一个转折点同样发生在  $\text{Easy}\%R_0=1.6\%$ , 第二个转折点乙烷碳同位素发生的热成熟度 ( $\text{Easy}\%R_0=4.4\%$ ) 略高于丙烷 ( $\text{Easy}\%R_0=3.6\%$ )。裂解早期气态烃碳同位素出现反转有可能是因为低温阶段烃类的裂解和聚合作用造成的<sup>[13]</sup>。由于烷烃中  $^{12}\text{C}=\text{C}$

碳同位素组成造成明显影响<sup>[13]</sup>。

## 2.5 原油裂解过程中金刚烷类化合物的演化特征

金刚烷含量测定结果表明, 在原油初始裂解产物中检测到约  $350\mu\text{g/g}$  的单金刚烷类化合物(包括单金刚烷及各种烷基取代单金刚烷)和  $150\mu\text{g/g}$  双金刚烷类化合物(包括双金刚烷及各种烷基取代双金刚烷)(图6)。随着原油进一步裂解, 单、双金刚

烷含量持续增加。当 Easy% $R_o$  值大于 2.0% 时,单金刚烷类化合物含量开始下降,在 Easy% $R_o$  值约

为 3.2% 时裂解完全[图 6(a)]。相比而言,双金刚烷系列的含量峰值则出现较晚 (Easy% $R_o$  = 2.8%),

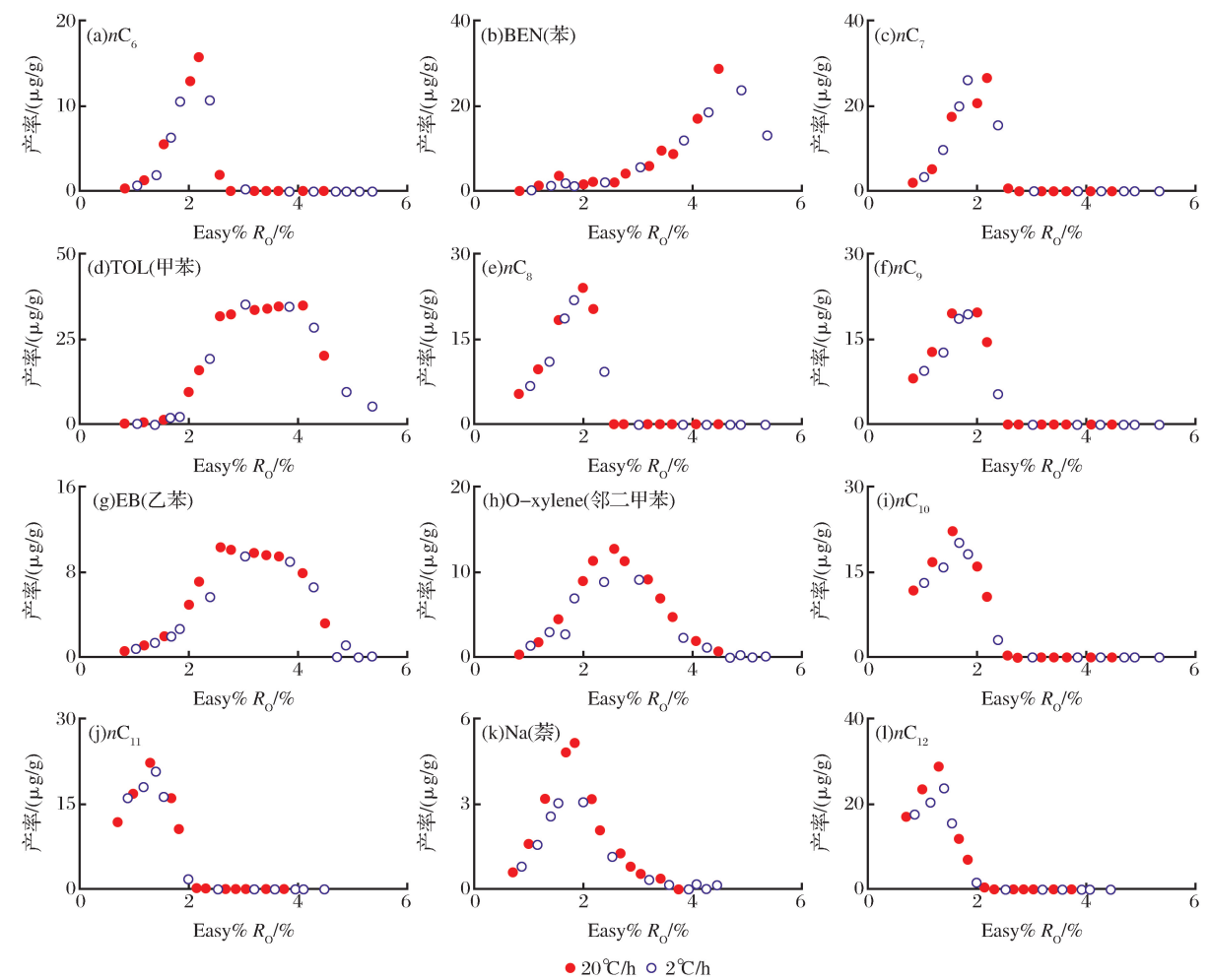


图 4 原油裂解模拟过程中各轻烃化合物产率随 Easy% $R_o$  的产量变化

Fig.4 Evolution of light hydrocarbon contents during oil thermal cracking

在 Easy% $R_o$  = 4.0% 时几近消失[图 6(b)]。

3 讨论

3.1 原油裂解过程中各组分的热演化模型

裂解产物傅立叶红外光谱及色谱数据显示,原油裂解是烷烃逐渐消失、稠环芳香烃聚合物不断生成的过程,也是高分子烃类不断裂解为低分子烃类与焦沥青的过程。C<sub>6-14</sub> 和 C<sub>2-5</sub> 作为原油裂解中间产物,能够二次裂解为甲烷和焦沥青。焦沥青可以进一步生成富碳物质,直至变成石墨<sup>[15]</sup>。从元素平衡角度分析,当产物的 H/C 比高于反应物时,要求同时生成相应比例的、H/C 值低于反应物的产物,以满足元素质量平衡<sup>[2]</sup>。因此,当 C<sub>15+</sub> (H/C 值约为 1.6<sup>[1]</sup>) 裂解时,在焦沥青(H/C < 4)生成的同时,会产生大量的 C<sub>6-14</sub> (H/C 值约为 1.8<sup>[1]</sup>)、C<sub>2-5</sub> (H/C

值约为 2.4) 和 C<sub>1</sub> (H/C = 4), 以实现 C、H 元素的质量守恒。

原油裂解产物的生成和转化处于动态演变之中,

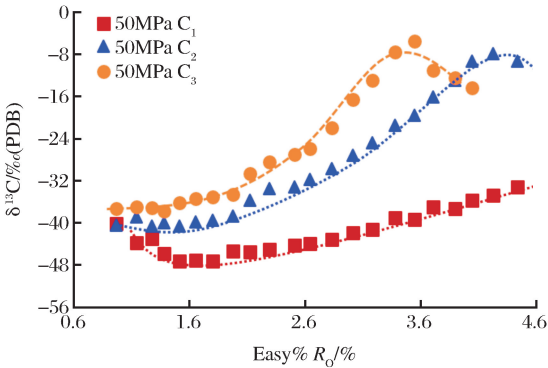


图 5 气态烃碳同位素的热演化特征

Fig.5 Thermal evolution of carbon isotopes of generated methane, ethane, and propane



其含量增减取决于中间产物的生成速率和裂解速率的相对快慢。裂解产物的生成速率高于其裂解速率时,原油裂解产物含量增加。反之,裂解产物含量减少。这种特点决定了原油裂解特征的分段性。根据原油裂解产物的演化特征,原油裂解过程可以划分为 3 个阶段:第 1 阶段( $\text{Easy}\%R_o=1.0\%\sim 1.5\%$ ),

轻烃类化合物生成速率大于裂解速率,含量不断增加,并在  $\text{Easy}\%R_o=1.5\%$  时达到最大值。之后,轻烃发生二次裂解,生成大量  $C_{2-5}$  气态烃。 $C_{2-5}$  浓度在  $\text{Easy}\%R_o=2.5\%$  时达到最大值,原油裂解进入第 2 阶段。当  $\text{Easy}\%R_o$  大值于  $2.5\%$  时, $C_{2-5}$  的裂解速率超过其生成速率,成为甲烷的主要来源,表明原油

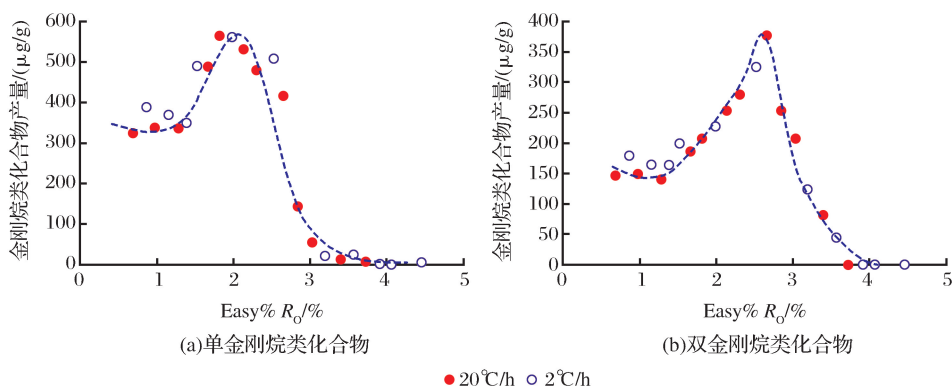


图 6 金刚烷类化合物随热成熟度的演化特征

Fig.6 Thermal evolution of diamondoids in oil cracking products

裂解进入第 3 阶段。

不同裂解阶段各裂解产物含量所占比例差异较大。根据实验中不同阶段各裂解组分所占的百分含量,可得出各组分热演化的定量模型,即:

第 1 阶段:原油  $\rightarrow (36 \pm 9)\% C_{15+} + (53 \pm 3)\% C_{6-14} + (0.4 \pm 0.8)\% C_{2-5} + (0.3 \pm 0.5)\% C_1 + (10 \pm 6)\% \text{ 焦沥青}$

第 2 阶段:原油  $\rightarrow (13 \pm 6)\% C_{15+} + (26 \pm 11)\% C_{6-14} + (14 \pm 5)\% C_{2-5} + (13 \pm 7)\% C_1 + (32 \pm 7)\% \text{ 焦沥青}$

第 3 阶段:原油  $\rightarrow (4 \pm 3)\% C_{15+} + (5 \pm 3)\% C_{6-14} + (8 \pm 6)\% C_{2-5} + (32 \pm 6)\% C_1 + (47 \pm 5)\% \text{ 焦沥青}$

由于非烃气体产率较低,上述公式没有把其包含在内。该模型量化地描述了原油裂解过程中气、液、固三相物质的消长平衡。结合油藏组分的化学数据,利用此模型可初步判断该油藏所处的裂解阶段和成熟度范围。需注意的是该模型属于理论模型,适用于描述整装原生气油藏的热裂解。对于成藏过程较为复杂,特别是成藏后又经历过多次调整、改造甚至破坏的地区(如塔中地区)<sup>[16,17]</sup>,需要综合考虑古油藏实际发生的二次改造作用,才能进行更加准确的判断和评价。例如,库车和塔中地区油藏经历的气洗作用可使原始油藏中的轻组分正构烷烃大大减少,而重组分如多环芳烃等在天然气中溶解

度较低的化合物得以浓缩富集<sup>[18]</sup>。另外,硫酸盐热还原反应(TSR 作用)也会改造油藏组分,消耗油藏中较重的烃类而生成大量  $H_2S$  和  $CO_2$ ,同时使干气比例升高<sup>[19]</sup>。

### 3.2 金刚烷类化合物的演化特征

随着热成熟度的上升,塔中地区原油中金刚烷类化合物的形成和演化可以分为 3 个重要阶段:早期稳定阶段( $\text{Easy}\%R_o < 1.5\%$ )、主要生成阶段(单金刚烷类化合物: $\text{Easy}\%R_o = 1.5\% \sim 2.0\%$ ;双金刚烷类化合物: $\text{Easy}\%R_o = 1.5\% \sim 2.8\%$ )和裂解阶段(单金刚烷类化合物: $\text{Easy}\%R_o > 2.0\%$ ,双金刚烷类化合物: $\text{Easy}\%R_o > 2.8\%$ )(图 6)。初始油样中存在部分游离的金刚烷类化合物,其含量与前人的报道相当(单金刚烷类化合物  $359\mu\text{g/g}$ 、双金刚烷类化合物  $79.8\mu\text{g/g}$ )<sup>[12]</sup>。这部分金刚烷化合物主要形成于原油的生成过程。成熟度的进一步升高导致大量金刚烷类化合物的生成。金刚烷类化合物的形成机理目前主要被归结于 2 种:①多环烃类化合物的 Lewis 酸催化重排作用<sup>[20]</sup>,此种反应往往需要黏土或其他矿物的催化才能快速发生;②高分子量组分的高温裂解<sup>[21]</sup>。本实验中并未加入催化物质,因此推测原油中高分子化合物的高温裂解是金刚烷类化合物的主要形成机制。通过原油不同组分的高温裂解实验,Fang 等<sup>[22]</sup>得出饱和烃组分裂解生成的金刚烷类化合物比例最高,其次是非烃。随着温度的

进一步升高,金刚烷化合物逐渐裂解为芳烃化合物、气体及沥青质<sup>[23]</sup>。

前人<sup>[20]</sup>研究表明,大部分金刚烷成熟度指标往往只适用于某些成熟度区间。本研究考查了一些常用的金刚烷热成熟度参数(表 1)在描述塔里木原油

裂解过程中成熟度变化特征的适用性(图 7)。由图可见,除了 MD/D 和 MDAI(包括 MDAI-1,MDAI-2)分别在 Easy%*R*<sub>o</sub> 值为 1.0%~3.5%和2.0%~3.5%内与成熟度显示出了良好的线性相关性外[图7(c),图7(e)],其他金刚烷成熟度指标均

表 1 本文用到的金刚烷成熟度指标及其计算公式  
Table 1 A list of diamondoids-associated indices commonly used as proxies of thermal maturities

指标	计算公式	指标	计算公式
MAI	$1-MA/(1-MA+2-MA)$	MDI	$4-MD/(4-MD+1-MD+3-MD)$
MD/D	$(1-MD+3-MD+4-MD)/D$	EAI	$(1-EA)/(1-EA+2-EA)$
MDAI-1	$1,3-DMA/(1,2-DMA+1,3-DMA)$	MDAI-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	$1,3,5-TMA/(1,3,5-TMA+1,3,6-TMA)$

注:1-MA:1-甲基单金刚烷;2-MA:2-甲基单金刚烷;1-MD:1-甲基双金刚烷;3-MD:3-甲基双金刚烷;4-MD:4-甲基双金刚烷;D:双金刚烷;1-EA:1-乙基单金刚烷;2-EA: 2-乙基单金刚烷;1,3-DMA:1,3-二甲基单金刚烷;1,2-DMA: 1,2-二甲基单金刚烷;1,4-DMA: 1,4-二甲基单金刚烷;1,3,4-TMA:1,3,4-三甲基单金刚烷;1,3,5-TMA: 1,3,5-三甲基单金刚烷;1,3,6-TMA:1,3,6-三甲基单金刚烷

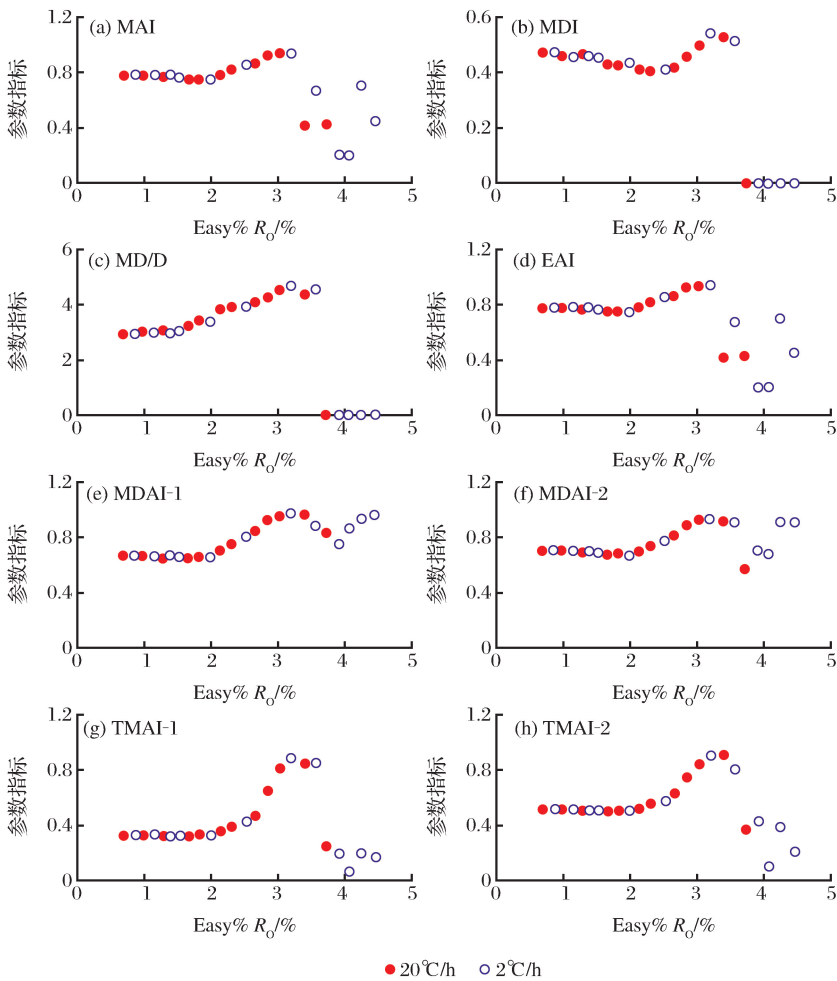


图 7 金刚烷参数随 Easy%*R*<sub>o</sub> 的变化情况  
Fig.7 Relationship between diamondoids-associated indices with thermal maturities

未与 Easy%*R*<sub>o</sub> 值呈现出显著的相关关系,尤其是在低(Easy%*R*<sub>o</sub><2.0%)和高成熟度(Easy%*R*<sub>o</sub>>3.5%)区间。可以推测,除了金刚烷化合物异构体间化学稳定性的差异外,其相对生成和裂解速度也

显著地影响了金刚烷类化合物在不同原油裂解阶段的构成特征<sup>[21]</sup>。

## 4 结 论

地质条件下石油和天然气的保持深度下限问题,是深层勘探开发亟待解决的一个重要科学课题,对于深部油气的勘探部署具有重要意义。原油裂解过程的深入研究有助于评价原油热稳定性,是准确预测原油保持深度下限及判断深层油气保存相态的前提。通过研究,初步得出以下结论:

(1)初次建立了原油组分热演化的定量模型,实现了不同裂解阶段各相裂解产物组成的定量描述,为古油藏组成特征的预测和原油裂解气的资源量评估提供了新思路。

(2)甲烷、乙烷和丙烷的碳同位素均发生反转现象,推测与不同裂解阶段进行的主要地球化学反应作用有关。

(3)原油中金刚烷类化合物的形成演化可以分为稳定阶段( $\text{Easy}\%R_o < 1.5\%$ )、生成阶段( $\text{Easy}\%R_o = 1.5\% \sim 2.8\%$ )和裂解阶段( $\text{Easy}\%R_o > 2.8\%$ )3个重要阶段。MD/D和MDAI金刚烷参数在 $\text{Easy}\%R_o = 1.0\% \sim 3.5\%$ 范围内与成熟度显示出了良好的线性相关性,可作为塔里木原油热成熟度有效的评价参数。

(4)本文研究深化了对原油裂解过程的认识,所得成果为评价塔里木盆地塔中地区原油的热稳定性、预测油气保存深度下限提供了理论依据。

**致谢:**本文作者对中国科学院广州地球化学研究所熊永强研究员、刘金钟研究员、李芸副研究员以及张莉博士等人在黄金管实验中给予的宝贵帮助致以真诚的感谢。

## 参考文献 (References)

- [1] Hunt J. Petroleum Geochemistry and Geology[M]. San Francisco: Freeman, 1979.
- [2] Hill R J, Tang Y C, Kaplan I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(12): 1651-1672.
- [3] Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence [G]. New York: Springer, 1984.
- [4] Lewan M D. Experiments on the role of water in petroleum formation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(17): 3691-3723.
- [5] Seewald J S. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins[J]. Nature, 2003, 426(6964): 327-333.
- [6] Pan C, Jiang L, Liu J, *et al.* The effects of calcite and montmorillonite on oil cracking in confined pyrolysis experiments[J]. Organic Geochemistry, 2010, 41(7): 611-626.
- [7] Price L C. Thermal stability of hydrocarbons in nature—limits, evidence, characteristics, and possible controls[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(14): 3261-3280.
- [8] Dahl J E, Moldowan J M, Peters K E, *et al.* Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking[J]. Nature, 1999, 399: 54-57.
- [9] Dahl J E, Liu S G, Carlson R M K. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules[J]. Science, 2003, 299(5603): 96-99.
- [10] Chen J H, Fu J M, Sheng G Y, *et al.* Diamondoid hydrocarbon ratios: Novel maturity indices for highly mature crude oils[J]. Organic Geochemistry, 1996, 25(3/4): 179-190.
- [11] Liu Jinzhong, Tang Yongchun. A case study of prediction methane generation quantity by kinetics simulation of hydrocarbon generating from kerogen[J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(11): 1187-1191.  
刘金钟, 唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例[J]. 科学通报, 1998(10): 1187-1191.
- [12] Fang C, Xiong Y, Liang Q, *et al.* Variation in abundance and distribution of diamondoids during oil cracking[J]. Organic Geochemistry, 2012, 47: 1-8.
- [13] Xiong Yongqiang, Geng Ansong, Sheng Guoying, *et al.* Characteristics of carbon isotopic composition of N-alkanes during hydrocarbon generation and expulsion and its significance[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2001, 19(3): 469-473.  
熊永强, 耿安松, 盛国英, 等. 生排烃过程中正构烷烃单体碳同位素组成的变化特征及其研究意义[J]. 沉积学报, 2001, 19(3): 469-473.
- [14] Lorant F, Prinzhofer A, Behar F, *et al.* Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases[J]. Chemical Geology, 1998, 147(3/4): 249-264.
- [15] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, *et al.* Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking[J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1-3): 173-189.
- [16] Jia Chenzao. Tectonic Characteristics and Petroleum of the Tarim Basin, China[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1997.  
贾承造. 中国塔里木盆地构造特征与油气[M]. 北京: 石油工业出版社, 1997.
- [17] Zhang Shuichang, Liang Digang, Zhang Baomin, *et al.* Marine Oil and Gas Formation in Tarim Basin[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2004.  
张水昌, 梁狄刚, 张宝民, 等. 塔里木盆地海相油气生成[M]. 北

京:石油工业出版社,2004.

- [18] Zhang Bin, Huang Ling, Wu Ying, *et al.* Quantitative evaluation of crude oil composition changes caused by strong gas washing: A case study of natural gas pool in Kuqa Depression [J]. *Earth Science Frontiers*, 2010, 17(4): 270-279.
- 张斌, 黄凌, 吴英, 等. 强烈气洗作用导致原油成分变化的定量计算——以库车凹陷天然气藏为例[J]. *地学前缘*, 2010, 17(4): 270-279.
- [19] Zhang Shuichang, Zhu Guangyou, He Kun. The effects of thermochemical sulfate reduction on occurrence of oil-cracking gas and reformation of deep carbonate reservoir and the interaction mechanisms [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(3): 809-826.
- 张水昌, 朱光有, 何坤. 硫酸盐热化学还原作用对原油裂解撑起和碳酸盐岩储层改造的影响及作用机制[J]. *岩石学报*, 2011, 27(3): 809-826.
- [20] Fort R C, Schleyer P V. Adamantane-consequences of diamondoid structure [J]. *Chemical Reviews*, 1964, 64(3): 277-300.
- [21] Giruts M V, Gordadze GN. Generation of adamantanes and diamantanes by thermal cracking of polar components of crude oils of different genotypes [J]. *Petroleum Chemistry*, 2007, 47(1): 12-22.
- [22] Fang C, Xiong Y, Li Y, *et al.* The origin and evolution of adamantanes and diamantanes in petroleum [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 120: 109-120.
- [23] Wei Z, 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.

## Compositional evolution and geochemical characteristics of diamondoids during oil cracking

Chen Yan-yan, Hu Su-yun, Li Jian-zhong, Wang Tong-shan, Tao Xiao-wan

(*Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China*)

**Abstract:** This study employed a gold tube-autoclave reactor system to investigate the thermal cracking of crude oil sample from Well Tazhong 169 and the geochemical evolution of carbon isotope and diamondoids during oil cracking. Our results indicated that oil cracking is a process accompanied by the decline of aliphatics and raise aromatics, also a process featuring the large molecular hydrocarbons transformed into small molecular hydrocarbons and pyrobitumen. The evolution of diamondoids can be divided into three stages, i.e., stable stage ( $\text{Easy}\%R_o < 1.5\%$ ), formation stage ( $\text{Easy}\%R_o = 1.5\%-2.8\%$ ) and diminution stage ( $\text{Easy}\%R_o > 2.8\%$ ). A quantitative kinetic model of compositional evolution of pyrolysates has been established for each stage. The models are instructive for the gas composition characteristics prediction and resource evaluation of ancient reservoirs. The present study improves our understanding on the geochemical characteristics associated with oil cracking processes, and the findings provide solid supports for the evaluation of the thermal stability and the prediction of preservation deadline of oil in Tazhong area in the Tarim Basin.

**Key words:** Tarim Basin; Crude oil; Thermal cracking; Diamondoids