https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.414

塔里木盆地深层海相原油中硫代金刚烷系列化合物的鉴定

朱光有[1],王瑞林[1,2],王 霆[2],文志刚[2],张志遥[1,3]

1. 中国石油勘探开发研究院,北京 100083
2. 长江大学资源与环境学院,湖北武汉 430100
3. 中国地质大学资源学院,湖北武汉 430074

摘 要: 硫代金刚烷被认为是硫酸盐热化学还原反应(TSR)的标志物,在塔里木盆地原油中检出了大量硫代金刚烷.使用银离子柱层析法分离塔里木盆地海相原油中有机含硫化合物(organic sulfur compound, OSC),进一步采用气相色谱质谱联用(GC-MS)技术,在OSC组分中检测出了完整的低聚硫代金刚烷和部分高聚硫代金刚烷及金刚烷硫醇系列共76个化合物.其中,大部分油样中C_0-C_2硫代单金刚烷(易挥发硫代金刚烷)占据总硫代金刚烷含量的50%左右,中深1C和中深5井油样比较特殊,易挥发硫代金刚烷仅占据20%左右的相对丰度.同时,中深1C和中深5井油样中硫代单金刚烷:硫代双金刚烷:硫代三金刚烷含量比值大约为4:4:1,而其它样品中该比值为8:1:0.硫代金刚烷的丰度可定量反映TSR作用的强度,硫代单金刚烷的高比值与易挥发硫代金刚烷的高相对丰度指示油样发生过运移.这可有效应用于指示TSR作用强度以及TSR是否为原位反应,TSR作用的产物除了OSC组分还有大量H_2S气体.而原油中该发现为预测硫化氢分布与判识硫化氢成因及深层油气勘探提供理论依据.

关键词: 硫代金刚烷;硫酸盐热化学还原反应(TSR);金刚烷硫醇;塔里木盆地;海相碳酸盐岩;石油地质.

中图分类号: P599 **文章编号:** 1000-2383(2023)02-398-15 **收稿日期:** 2022-12-01

Identification of Thiadiamondoids in Oil Samples from Tazhong Uplift, Tarim Basin

Zhu Guangyou[1], Wang Ruilin[1,2], Wang Ting[2], Wen Zhigang[2], Zhang Zhiyao[1,3]

1. *Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing* 100083, *China*
2. *College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan* 430100, *China*
3. *School of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan* 430074, *China*

Abstract: Thiadiamondoids are commonly considered to be typical products of thermochemical sulfate reduction (TSR). Thiadiamondoids have been found in high quantities in crude oil in the Tarim Basin. By using a silver nitrate impregnated silica gel column, organic sulfur compounds (OSC) were separated from the marine oil samples from the Tarim Basin. By using GC-MS analysis, 76 compounds were identified in OSC fraction, including all lower thiadiamondoids (1-, 2-, and 3-cage thiadiamondoids), part of higher thiadiamondoids (4-, 5-, and 6-cage thiadiamondoids), and diamondoidthiols. C_0-C_2 thiaadamantanes (high volatile thiadiamondoids) comprise nearly half of the total thiaadamantanes in most of the samples. ZS1C and ZS5 samples are special compared with the rest of the samples, in which high volatile thiadiamondoids occupies only about 20% relative abundance. the ratios of thiaadamantanes: thiadiamantanes: thiatriamantanes of these two samples are approximately 4:4:1, while those of the other samples are generally 8:1:0. Thiadiamondoids

基金项目: 中国石油十四五上游领域前瞻性基础性项目《海相碳酸盐岩成藏理论与勘探技术研究》(No. 2021DJ05).

作者简介: 朱光有(1973-),男,教授级高工,主要从事油气地质与地球化学方面的研究工作. ORCID: 0000-0002-7282-6990. E-mail: zhuguangyou@petrochina.com.cn

引用格式: 朱光有,王瑞林,王霆,文志刚,张志遥,2023.塔里木盆地深层海相原油中硫代金刚烷系列化合物的鉴定.地球科学,48(2):398-412.

Citation: Zhu Guangyou, Wang Ruilin, Wang Ting, Wen Zhigang, Zhang Zhiyao, 2023. Identification of Thiadiamondoids in Oil Samples from Tazhong Uplift, Tarim Basin. *Earth Science*, 48(2): 398-412.

can serve as a quantitative indicator of the strength of TSR. The oil sample has migrated, as evidenced by the high ratio of thiaadamantanes and the high relative abundance of high volatile thiadiamondoids. The content differences of thiadiamondoids can effectively indicate the intensity of TSR and to judge whether TSR is in-situ, and the OSC component of the TSR product is also present, along with a significant quantity of H_2S gas. It can also provide guidance for the prediction of the distribution and genesis of hydrogen sulfide and petroleum exploration and exploitation decisions in deep strata.

Key words: thiadiamondoid; thermochemical sulfate reduction(TSR); diamondoidthiol; Tarim Basin; petroleum geology.

0　引言

自 Birch(1952)等首次从原油馏分中分离出含硫类金刚烷化合物后,世界范围内许多研究者都开展了相关研究(Zhu *et al.*,2015;Cai *et al.*,2016b).从分子结构上来说,硫代金刚烷有着与金刚烷类似的笼状互锁结构,由金刚烷中一个或多个碳原子被硫原子取代而成,这也是硫代金刚烷由金刚烷演变形成的证据之一(Wei *et al.*, 2007).金刚烷由于分子的笼状结构导致其稳定性较高,且随着笼数增加,分子稳定性也随之递增,所以硫代金刚烷也有着高稳定性的特点(姜乃煌等,2007).与金刚烷相同,低聚硫代金刚烷是指笼状分子结构中类单金刚烷的重复单元数小于等于3的硫代金刚烷,高聚硫代金刚烷中类单金刚烷的重复单元数量则是大于3(Ma *et al.*, 2018a).金刚烷硫醇属于硫醇类化合物,其金刚烷笼状分子结构中仲碳或季碳键合了硫羟基官能团(Zhu *et al.*,2019a).高丰度的硫代金刚烷(Zhu *et al.*,2018b)、金刚烷硫醇(Zhu *et al.*,2019a)、多硫化合物(Zhu *et al.*,2018a)和苯并噻吩(Zhu *et al.*,2016)等含硫有机化合物通常与硫酸盐热化学还原反应(TSR)(Wei *et al.*, 2011; Zhu *et al.*, 2018b, 2019a)及硫酸盐细菌还原作用(BSR)有关(Machel, 2001;李开开等,2012;袁余洋等,2020).高丰度的含硫类金刚烷化合物不仅作为定量反映TSR程度的指标,也与储层温度、热成熟度、硫含量、H_2S含量以及碳和硫同位素比值等数据有一定相关性(Wei,2006).

硫代金刚烷在全球多个盆地的原油中都有发现,包括美国和加拿大等多地的原油(Gvirtzman *et al.*,2015),以及国内塔里木盆地等(Li *et al.*,2015; Cai *et al.*, 2016a; Zhu *et al.*, 2018b, 2018c;陈中红等,2020).塔里木盆地塔中地区多个原油样品中高丰度的四氢噻吩、硫醇和硫代金刚烷等含硫化合物是塔中地区存在TSR改造的强有力的证据(马安来等,2018b;Zhang *et al.*,2019;Zhu *et al.*,2019a).尽管常规柱色谱法对原油中饱和烃与芳烃组分的分离效果较好,但多种含N、O和S等杂原子的化合物均富集于非烃组分中,不适合于分离原油中OSC组分.而Ag^+柱层析法使用$AgNO_3$负载硅胶作为填料,Ag^+与硫代金刚烷及硫醇发生强烈络合反应,必须依靠强极性溶剂才能洗脱(Wei, 2006;马安来等,2018d).本研究利用Ag^+柱层析法分析了塔里木盆地塔中地区10口井原油样品的有机地化特征,除检测到丰富的低聚硫代金刚烷外,还发现了硫代四金刚烷和四金刚烷硫醇,在此基础上进一步分析了受不同程度TSR改造的原油中硫代金刚烷含量的差异及其成因机制.

1　地质概况

塔里木盆地是中国面积最大的内陆含油气盆地,面积达56×10^4 km^2,其沉积总厚度达16 000 m.塔中隆起位于塔里木盆地中央隆起中段,主要包括了塔中隆起北部斜坡带、中央断垒带和塔中隆起南部斜坡带3个次级构造单元,是典型的海相油气富集区(李祥权等,2021).塔中隆起的奥陶系是塔里木盆地主要的勘探开发阵地之一,埋藏深度5 500~6 500 m,由开阔台地相白云岩、堆积岩和生物碎屑灰岩以及生物礁相和浅滩相的颗粒灰岩组成,为一套潮上至潮间带的局限台地至台地边缘相沉积组合,并且由于多期断裂破碎、大气淡水淋滤等作用的叠加而形成大型、优质的缝—洞型储集体(朱光有等,2021).奥陶系被上覆致密泥岩和泥质灰岩所封盖,形成一套优质的储盖组合.断层系统发育,延伸至基底,沟通了寒武系玉尔吐斯组烃源岩,该套烃源岩作为塔里木盆地的主力烃源岩,具有多期生排烃的特点,也是导致塔中地区储层流体成分复杂、多种油气相态共存特征的原因之一(Zhu *et al.*, 2019d).

表1 研究区油样井号及物理性质表

Table 1 Well number and physical properties of oil samples in the study area

井号	层系	深度(m)	密度(g/cm^3)	粘度(mPa·s)	含蜡量(%)	胶质(%)	沥青质(%)	含硫量(%)	含水量(%)	凝固点(℃)
中深1C	寒武系	6 944	0.927 4	2.181 0	0.20	0.45	0.08	2.680 0	8.53	<−30.0
中深5	寒武系	6 671	0.793 2	1.378 0	5.80	0.02	0.03	0.142 0	0.19	<−30.0
塔中83	奥陶系	5 681	0.830 6	3.700 0	12.37	1.70	0.70	0.060 0	3.44	−16
中古8	奥陶系	6 146	0.783 3	0.935 8	6.90	0.10	0.01	0.111 0	—	−30
中古5	奥陶系	6 460	0.781 5	0.928 0	5.10	0.66	0.26	—	—	−12
塔中201C	奥陶系	5 779	0.774 4	0.667 2	6.20	0.38	0.15	0.161 0	—	−8
中古172	奥陶系	6 210	0.814 3	1.935 0	7.70	0.62	0.38	0.275 0	—	−8
中古22	奥陶系	5 893	0.780 1	0.878 9	5.60	0.31	0.07	0.108 0	—	−4
中古113-1	奥陶系	7 370	0.790 0	1.162 0	12.80	0.41	0.13	0.081 4	—	20
中古43-9	奥陶系	5 380	0.800 9	1.317 0	9.60	0.14	0.05	0.200 0	—	−8

注:“—”表示数据不存在;油的密度测试温度为20 ℃;粘度为50 ℃动力粘度.

2 样品与实验

2.1 样品

本研究中10件原油样品均来自于塔中I号断裂带(图1),包括8件奥陶系油样及中深1C和中深5两件寒武系油样,空间分布上涵盖了隆起大部地区.所有油样均为凝析油,原油密度在0.8 g/cm^3左右,具有“气干油重”的特点,是气侵改造成因的次生凝析油的典型特征,与前期研究认识相符(Zhang *et al.*, 2019; Zhu *et al.*, 2019c).其中,与其他油样相比,中深1C井油样表现出低含蜡、高含硫、高含水与低凝固点的物性.原油整体粘度在1.5 mPa s左右,也呈现低胶质与低沥青质含量的特点.

2.2 实验方法

选用Ag^+柱层析法分离系列油样得到有机含硫化合物(OSC).在已活化的国药柱层析级硅胶(100~140目,225 ℃,16 h)中加入超纯水配制的$AgNO_3$溶液(10%),搅拌均匀后置于105 ℃烘箱加热0.5 h来制备负载Ag^+硅胶,全程避光操作.Ag^+层析柱制备参考Wei *et al.*(2011, 2012)、Cai *et al.*(2016b).将25 mg原油样品加入避光的Ag^+层析柱中,分别用正己烷、二氯甲烷和丙酮(色谱级)3种不同极性的溶剂洗脱得到饱和烃(SAT)、芳香烃(ARO)及有机含硫化合物(OSC)3个组分.溶剂自然挥发后,将其配制成5 mg/mL的浓度并用于气相色谱−质谱(GC-MS)分析.

有机含硫化合物色谱质谱分析条件:仪器为Agilent 6890/5975台式质谱仪,色谱柱为HP-5MS石英弹性毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),升温程序:60 ℃恒温2 min,从60 ℃至315 ℃的升温速率为3 ℃/min,315 ℃恒温15 min.进样器温度为300 ℃,载气为氦气,流速为1.00 mL/min,检测方式为全扫描+多离子检测(MID):电离能量为70 eV,离子源温度为230 ℃.在全扫描分析中,扫描范围为50~500 amu.在MID检测模式中,使用m/z 154、m/z 168、m/z 182、m/z 196、m/z 210和m/z 224离子检测硫代单金刚烷,使用m/z 206、m/z 220、m/z 234和m/z 248离子检测硫代双金刚烷,使用m/z 258、m/z 272、m/z 286及m/z 300离子检测硫代三金刚烷.并使用m/z 310、m/z 324及m/z 338离子检测硫代四金刚烷和四金刚烷硫醇.同时使用m/z 362、m/z 376和m/z 390离子检测硫代五金刚烷和五金刚烷硫醇.

3 结果与讨论

3.1 原油中硫代金刚烷的划分

单硫代金刚烷是分子式为$C_{4n+5}H_{4n+10}S$的笼状化合物,这系列化合物有着共同的基本重复单元:含有10个碳的单金刚烷中某个仲碳被硫原子取代.这些基本重复单元在类金刚烷的晶体结构中相互叠置形成笼状互锁结构单元(Dahl *et al.*, 1999).硫代金刚烷与金刚烷类似可根据笼数划分为低聚和高聚两类:低聚硫代金刚烷主要指三笼及以下的硫代金刚烷(姜乃煌等, 2007; Zhu *et al.*, 2016;陈中红等, 2020)如:硫代单金刚烷、硫代双金刚烷和硫代三金刚烷;高聚硫代金刚烷则指笼数>3的硫代金刚烷,目前Wei *et al.*(2011)等人已成功分离富集出硫代六金刚烷.而随着笼数的增加,该化合物丰度

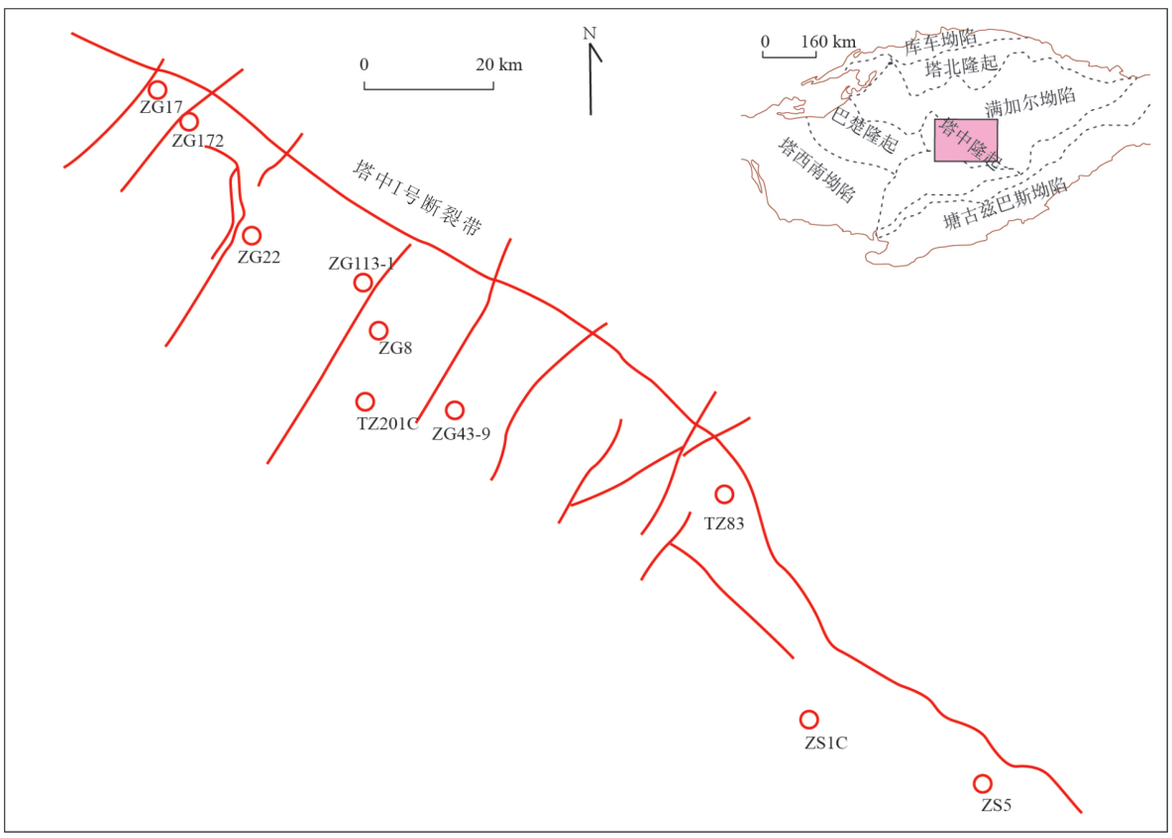

图 1　塔里木盆地塔中地区主要断裂分布及油样位置

Fig.1　Distribution of major faults and sampling locations in the Tazhong area, Tarim Basin

呈指数递减(Gordadze,2008). 图 2 为中深 1C 井分离前后油样 TIC 总离子流图对比,可以看出富集效果良好,中深 1C 井具有高丰度的硫代金刚烷. 图 2b 中明显展示出 1-4 笼硫代金刚烷系列族.

硫代单金刚烷分子式为 $C_{9+n}H_{14+2n}S$($n\geqslant 0$),分子离子=154+14Xn;硫代双金刚烷分子式为 $C_{13+n}H_{18+2n}S$($n\geqslant 0$),分子离子=206+14Xn;硫代三金刚烷分子式为 $C_{17+n}H_{22+2n}S$($n\geqslant 0$),分子离子=258+14Xn(Wei *et al.*,2012);硫代四金刚烷与四金刚烷硫醇分子式为 $C_{21+n}H_{26+2n}S$($n\geqslant 0$),分子离子=310+14Xn(Wei *et al.*,2011). 图 3 为中深 1C 井原油 OSC 组分硫代单金刚烷系列、硫代双金刚烷系列、硫代三金刚烷系列和硫代四金刚烷及四金刚烷硫醇系列的质量色谱图. 油样中含硫化合物鉴定结果如表 2.

3.2　硫代金刚烷系列的质谱特征

含硫金刚烷的分子离子在质谱中被激发断键,通常经历一系列特征反应,例如季碳结构断键开环、电子重排、断出烃类碎片,如 HS· 和 H_2S 分子等. 而硫原子作为强吸电子基团与碳原子形成的 S-C 键键能弱于 C-C 键键能,更易断裂形成含硫碎片

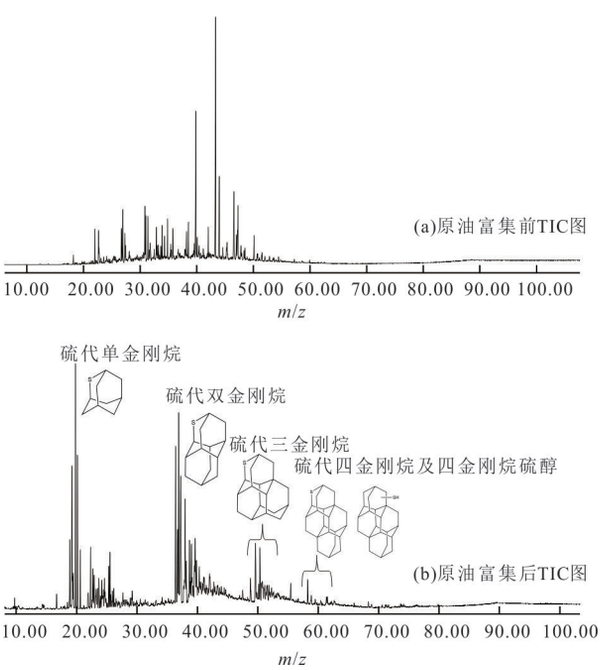

图 2　中深 1C 井原油分离富集前后 TIC 对比图

Fig.2　Comparison of TIC before and after separation and enrichment of crude oil in Well ZS1C

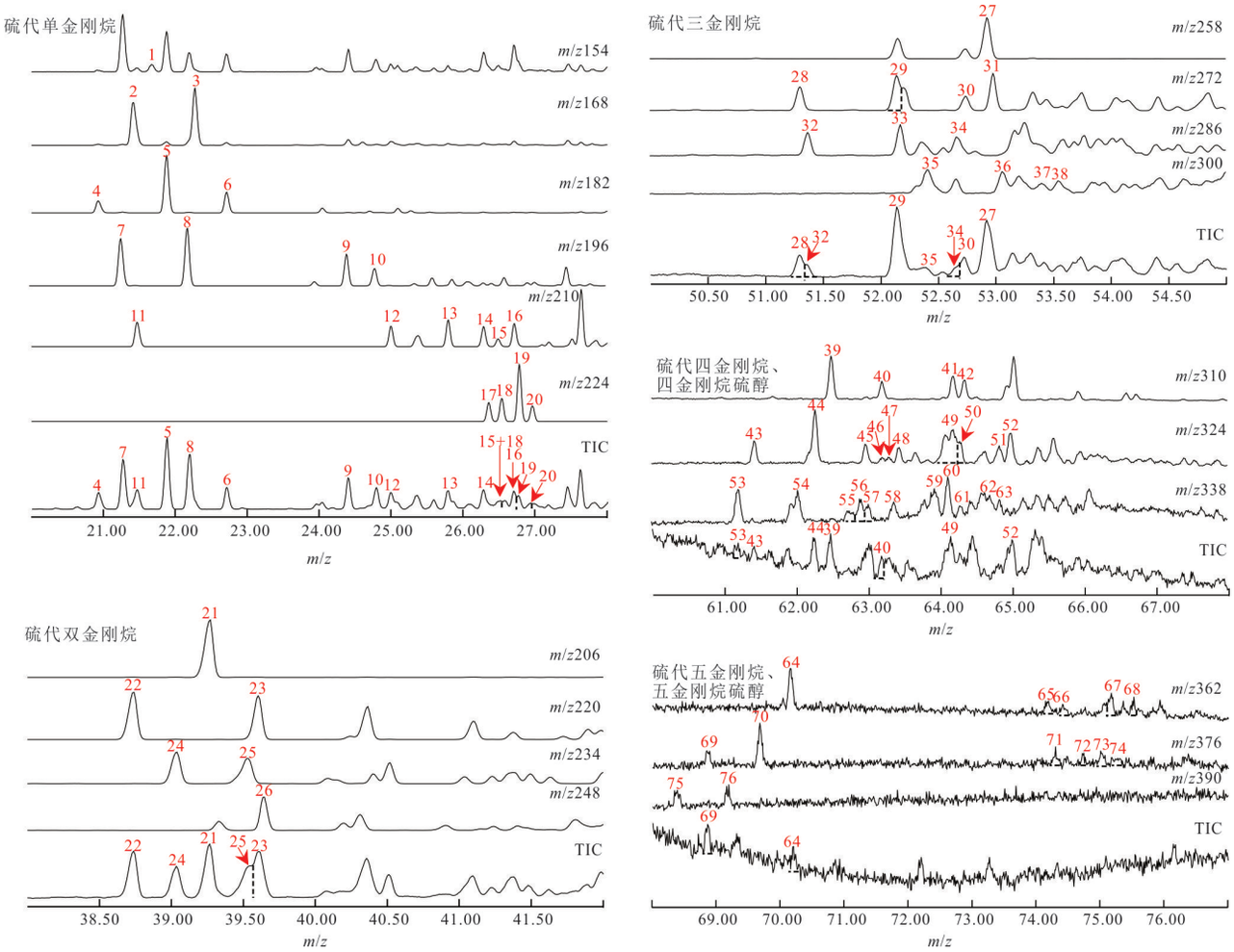

图 3 中深 1C 井原油硫代金刚烷系列质量色谱

Fig.3 Quality chromatography of thiadiamondoids Series in crude oil of Well ZS1C

(Wei *et al.*, 2012).

3.2.1 硫代单金刚烷质谱特征 图 4 中 1 号峰即 2-硫代单金刚烷. 图中最高峰 m/z 154 为硫代单金刚烷的分子离子峰,次高峰 m/z 79 也是 2—硫代单金刚烷的特征离子峰,其他杂峰都较明显低于两个主峰,表示较少色谱杂峰干扰.

甲基-2-硫代金刚烷(2~3 号峰):2,3 号峰分别为 5-甲基-2-硫代单金刚烷和 1-甲基—2-硫代单金刚烷. 而 3 号峰与 8 号峰保留时间相近,常常共溢出. 以 2 号峰质谱图为例,5-甲基-2-硫代金刚烷质谱图基峰为该化合物的分子离子峰 m/z 168,同时硫代单金刚烷的特征碎片 m/z 79 以及同系碎片 m/z 93 也有较好显示. 此外其他典型峰如 m/z 111 为 $[SC_6H_6^+]$碎片离子.

二甲基-2-硫代单金刚烷(4~6 号峰):4,5,6 号峰分别为 5,7-二甲基-2-硫代单金刚烷、1,5-二甲基-2-硫代单金刚烷和 1,3-二甲基-2-硫代单金刚烷. 质谱图中基峰为二甲基-2-硫代单金刚烷的分子离子峰 m/z 182,而 m/z 93 与 m/z 107 为硫代单金刚烷的特征同系物碎片峰,其他典型碎片离子峰有 m/z 167($[M\text{-}CH_3^+]$)和 m/z 149($[M\text{-}SH]$).

三甲基-2-硫代单金刚烷(7~10 号峰):命名见表 2,m/z 196 为三甲基硫代单金刚烷的分子离子峰. 7,10 号峰以 m/z 107 为基峰,分子离子峰 m/z 196 仅次于基峰. 8,9 号峰以分子离子峰 m/z 196 为基峰,m/z 107 略低于分子离子峰. 且质谱中还含有$[M\text{-}CH_3^+]$$m/z$ 181,$[M\text{-}CH_3^+]$的 m/z 163 碎片离子峰.

四甲基-2-硫代单金刚烷(11~16 号峰):命名见表 2,m/z 210 为四甲基硫代单金刚烷的分子离子峰. 11~14 号峰是以 m/z 121 为基峰,次峰为分子离子峰 m/z 210. 15 号峰以分子离子峰 m/z 210 为基峰,m/z 107 略低于分子离子峰,16 号峰以分子离子峰 m/z 210 为基峰,m/z 121 略低于分子离子峰. 质谱图中 m/z 195 和 m/z 177 的质谱峰分别是[M-

表 2　硫代金刚烷及金刚烷硫醇鉴定结果(Wei *et al.*,2007, 2011)

Table 2　Identification results of thiadiamondoids and diamondoidthiols (Wei *et al.*, 2007, 2011)

峰号	名称	缩写	分子式	分子量	峰号	名称	缩写	分子式	分子量
1	2-硫代单金刚烷	TA	$C_9H_{14}S$	154	39	“假”四金刚烷硫醇	"p"TeT	$C_{21}H_{26}S$	310
2	5-甲基-2-硫代单金刚烷	5-MTA	$C_{10}H_{16}S$	168	40	硫代四金刚烷	TTe-1	$C_{21}H_{26}S$	310
3	1-甲基-2-硫代单金刚烷	1-MTA	$C_{10}H_{16}S$	168	41	硫代四金刚烷	TTe-2	$C_{21}H_{26}S$	310
4	5,7-二甲基-2-硫代单金刚烷	5,7-DMTA	$C_{11}H_{18}S$	182	42	硫代四金刚烷	TTe-3	$C_{21}H_{26}S$	310
5	1,5-二甲基-2-硫代单金刚烷	1,5-DMTA	$C_{11}H_{18}S$	182	43	四金刚烷硫醇	TeT-1	$C_{22}H_{28}S$	324
6	1,3-二甲基-2-硫代单金刚烷	1,3-DMTA	$C_{11}H_{18}S$	182	44	四金刚烷硫醇	TeT-2	$C_{22}H_{28}S$	324
7	3,5,7-三甲基-2-硫代单金刚烷	3,5,7-TMTA	$C_{12}H_{20}S$	196	45	甲基硫代四金刚烷	MTTe-1	$C_{22}H_{28}S$	324
8	1,5,7-三甲基-2-硫代单金刚烷	1,5,7-TMTA	$C_{12}H_{20}S$	196	46	甲基硫代四金刚烷	MTTe-2	$C_{22}H_{28}S$	324
9	1,3,7-三甲基-2-硫代单金刚烷	1,3,7-TMTA	$C_{12}H_{20}S$	196	47	甲基硫代四金刚烷	MTTe-3	$C_{22}H_{28}S$	324
10	1,3,5-三甲基-2-硫代单金刚烷	1,3,5-TMTA	$C_{12}H_{20}S$	196	48	甲基硫代四金刚烷	MTTe-4	$C_{22}H_{28}S$	324
11	1,3,5,7-四甲基-2-硫代单金刚烷	1,3,5,7-TeMTA	$C_{13}H_{22}S$	210	49	甲基硫代四金刚烷	MTTe-5	$C_{22}H_{28}S$	324
12	四甲基-2-硫代单金刚烷	TeMTA-1	$C_{13}H_{22}S$	210	50	甲基硫代四金刚烷	MTTe-6	$C_{22}H_{28}S$	324
13	四甲基-2-硫代单金刚烷	TeMTA-2	$C_{13}H_{22}S$	210	51	甲基硫代四金刚烷	MTTe-7	$C_{22}H_{28}S$	324
14	四甲基-2-硫代单金刚烷	TeMTA-3	$C_{13}H_{22}S$	210	52	甲基硫代四金刚烷	MTTe-8	$C_{22}H_{28}S$	324
15	四甲基-2-硫代单金刚烷	TeMTA-4	$C_{13}H_{22}S$	210	53	甲基四金刚烷硫醇	MTeT-1	$C_{23}H_{30}S$	338
16	四甲基-2-硫代单金刚烷	TeMTA-5	$C_{13}H_{22}S$	210	54	甲基四金刚烷硫醇	MTeT-2	$C_{23}H_{30}S$	338
17	五甲基-2-硫代单金刚烷	PMTA-1	$C_{14}H_{24}S$	224	55	二甲基硫代四金刚烷	DTTe-1	$C_{23}H_{30}S$	338
18	五甲基-2-硫代单金刚烷	PMTA-2	$C_{14}H_{24}S$	224	56	二甲基硫代四金刚烷	DTTe-2	$C_{23}H_{30}S$	338
19	五甲基-2-硫代单金刚烷	PMTA-3	$C_{14}H_{24}S$	224	57	二甲基硫代四金刚烷	DTTe-3	$C_{23}H_{30}S$	338
20	五甲基-2-硫代单金刚烷	PMTA-4	$C_{14}H_{24}S$	224	58	二甲基-硫代四金刚烷	DTTe-4	$C_{23}H_{30}S$	338
21	2-硫代双金刚烷	TD	$C_{13}H_{18}S$	206	59	二甲基硫代四金刚烷	DTTe-5	$C_{23}H_{30}S$	338
22	甲基-2-硫代双金刚烷	MTD-1	$C_{14}H_{20}S$	220	60	二甲基硫代四金刚烷	DTTe-6	$C_{23}H_{30}S$	338
23	甲基-2-硫代双金刚烷	MTD-2	$C_{14}H_{20}S$	220	61	二甲基硫代四金刚烷	DTTe-7	$C_{23}H_{30}S$	338
24	二甲基-2-硫代双金刚烷	DMTD-1	$C_{15}H_{22}S$	234	62	二甲基硫代四金刚烷	DTTe-8	$C_{23}H_{30}S$	338
25	二甲基-2-硫代双金刚烷	DMTD-2	$C_{15}H_{22}S$	234	63	二甲基硫代四金刚烷	DTTe-9	$C_{23}H_{30}S$	338
26	三甲基-2-硫代双金刚烷	TMTD-1	$C_{16}H_{24}S$	248	64	“假”五金刚烷硫醇	"p"PT	$C_{25}H_{30}S$	362
27	2-硫代三金刚烷	TT	$C_{17}H_{22}S$	258	65	硫代五金刚烷	TP-1	$C_{25}H_{30}S$	362
28	甲基-2-硫代三金刚烷	MTT-1	$C_{18}H_{24}S$	272	66	硫代五金刚烷	TP-2	$C_{25}H_{30}S$	362
29	甲基-2-硫代三金刚烷	MTT-2	$C_{18}H_{24}S$	272	67	硫代五金刚烷	TP-3	$C_{25}H_{30}S$	362
30	甲基-2-硫代三金刚烷	MTT-3	$C_{18}H_{24}S$	272	68	硫代五金刚烷	TP-4	$C_{25}H_{30}S$	362
31	甲基-2-硫代三金刚烷	MTT-4	$C_{18}H_{24}S$	272	69	五金刚烷硫醇	PT-1	$C_{26}H_{32}S$	376
32	二甲基-2-硫代三金刚烷	DMTT-1	$C_{19}H_{26}S$	286	70	五金刚烷硫醇	PT-2	$C_{26}H_{32}S$	376
33	二甲基-2-硫代三金刚烷	DMTT-2	$C_{19}H_{26}S$	286	71	甲基硫代五金刚烷	MTP-1	$C_{26}H_{32}S$	376
34	二甲基-2-硫代三金刚烷	DMTT-3	$C_{19}H_{26}S$	286	72	甲基硫代五金刚烷	MTP-2	$C_{26}H_{32}S$	376
35	三甲基-2-硫代三金刚烷	TMTT-1	$C_{20}H_{28}S$	286	73	甲基硫代五金刚烷	MTP-3	$C_{26}H_{32}S$	376
36	三甲基-2-硫代三金刚烷	TMTT-2	$C_{20}H_{28}S$	286	74	甲基硫代五金刚烷	MTP-4	$C_{26}H_{32}S$	376
37	三甲基-2-硫代三金刚烷	TMTT-3	$C_{20}H_{28}S$	286	75	甲基五金刚烷硫醇	MPT-1	$C_{27}H_{34}S$	390
38	二甲基-2-硫代三金刚烷	TMTT-4	$C_{20}H_{28}S$	286	76	甲基五金刚烷硫醇	MPT-2	$C_{27}H_{34}S$	390

CH_3^+]和[M-SH]的碎片离子峰.

五甲基-2-硫代单金刚烷(17～20号峰):命名见表2,m/z 224为五甲基硫代单金刚烷的分子离子峰.17号峰是以m/z 121为基峰,次峰是分子离子峰m/z 224;18号峰是以m/z 196为基峰,而分子离子峰m/z 224仅次于基峰;19号峰以分子离子峰m/z 224为基峰,m/z 107略低于分子离子峰;20号峰以m/z 135为基峰,分子离子峰m/z 224略低于分子离子峰.碎片离子[M-CH_3^+]的特征峰m/z 210也比较典型.色谱和质谱结果与前人研究结果一致(Wei *et al.*,2011;马安来等,2018c).

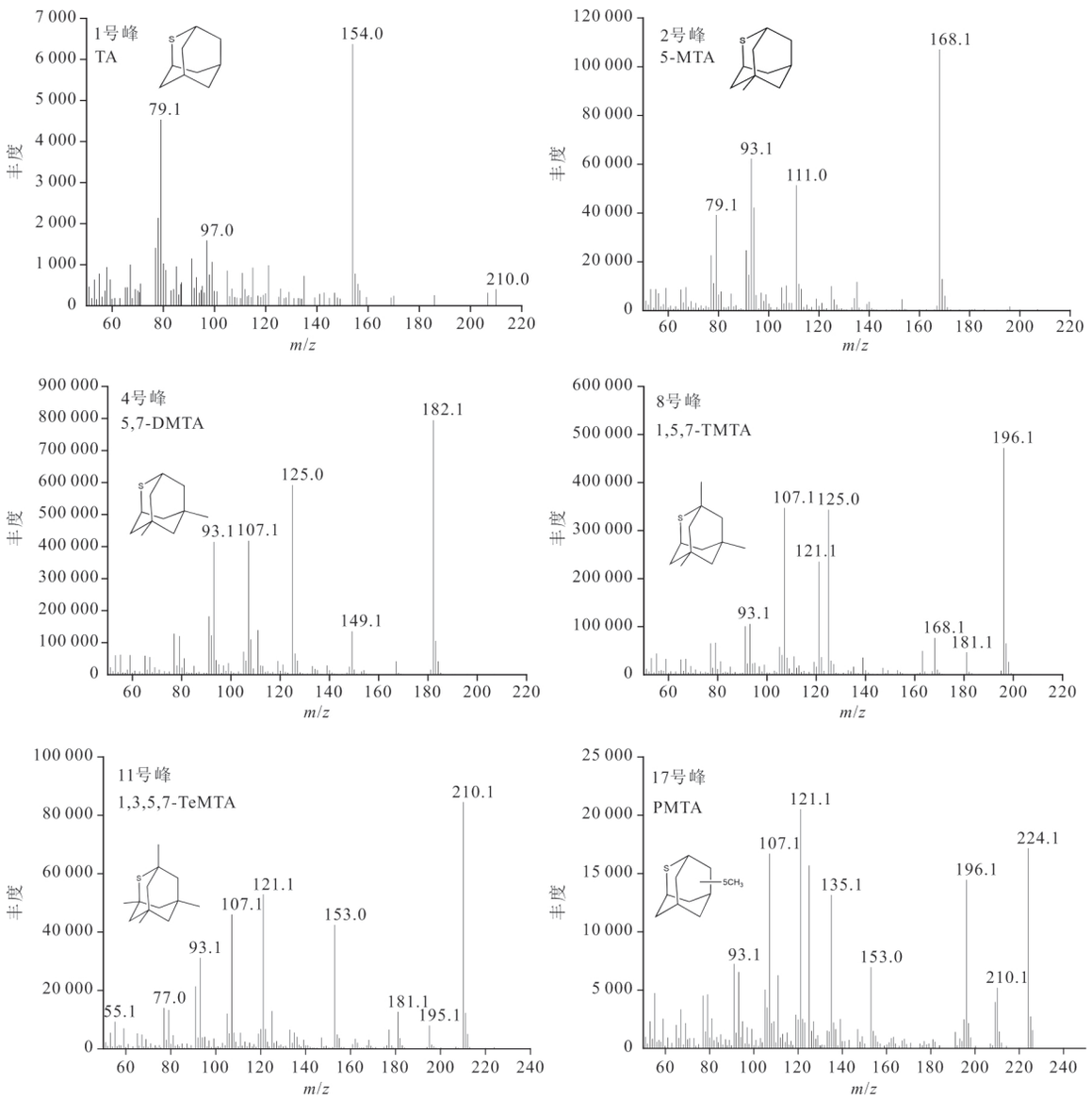

图 4 硫代单金刚烷系列质谱

Fig.4 Mass spectrum of thiaadamantane series

3.2.2 硫代双金刚烷质谱特征 相较于硫代单金刚烷的质谱除基峰外还有其他较高的碎片离子峰(图 4),2-硫代双金刚烷的质谱特征会更为简单,仅有分子离子峰作为基峰,其他碎片离子峰都明显低于基峰(图 5). 从 2-硫代双金刚烷到三甲基-2-硫代双金刚烷分子离子峰依次为 m/z 206、m/z 220、m/z 234、m/z 248,且均为质谱基峰. 而化合物对应的和的碎片离子峰均不明显,其他碎片离子峰为 m/z 95、m/z 105等. 色谱和质谱结果与前人研究结果一致(姜乃煌等,2007).

3.2.3 硫代三金刚烷质谱特征 硫代三金刚烷质谱图则与硫代单金刚烷更相似,不像硫代双金刚烷那么简明(图 6). 大部分峰的质谱基峰也都是分子离子峰,分别为 m/z 258、m/z 272、m/z 286、m/z 300. 少部分峰由于共溢出导致基峰为其他碎片离子峰如:30号峰与34号峰保留时间相近,共溢出影响质谱显示,30号峰质谱基峰为 m/z 258,其他较大碎片离子峰为 m/z 272、m/z 286、m/z 300,34号峰质谱基峰为 m/z 258,次高峰才是分子离子峰 m/z 286;33号峰与29号峰质谱干扰,33号峰次高峰为分子离子峰 m/z 286;36与37号峰由于化合物丰度不高所以质谱干扰严重,但分子离子峰也较为明显. 色谱和质谱结果与前人研究结果一致(Wei ***et al.***,2007).

3.2.4 高聚硫代金刚烷与金刚烷硫醇质谱特征 硫代四金刚烷由于丰度较低,存在质谱杂峰干扰,

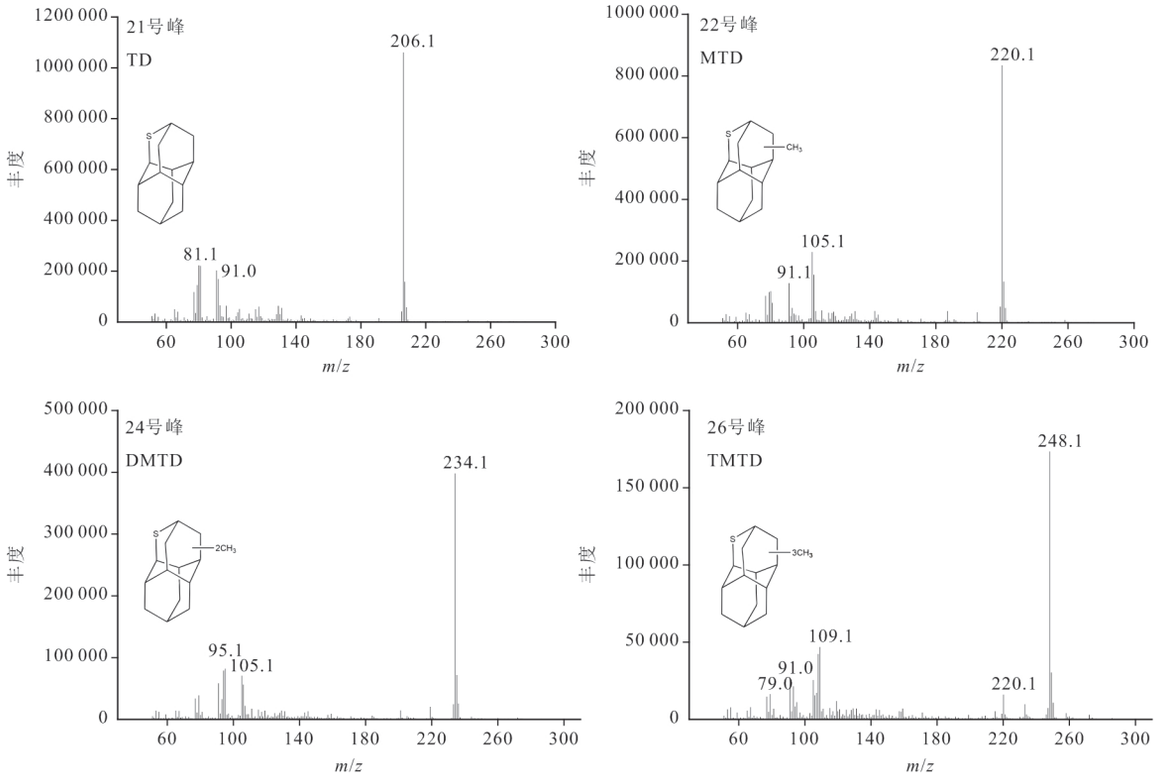

图5　硫代双金刚烷系列质谱

Fig.5　Mass spectrum of thiadiamantane series

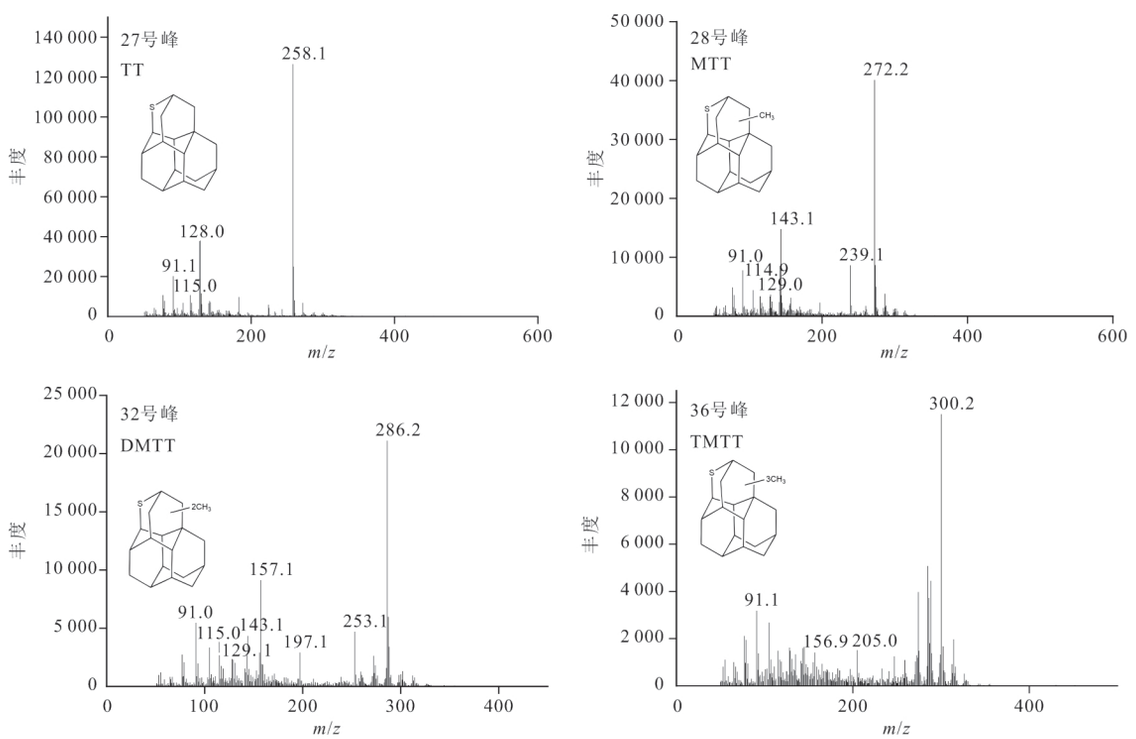

图6　硫代三金刚烷系列质谱

Fig.6　Mass spectrum of thiatriamantane series

但大部分化合物质谱与硫代双金刚烷类似,基峰为分子离子峰:m/z 310、m/z 324 和 m/z 338(图 7). 四金刚烷硫醇与硫代四金刚烷不同,除了分子离子峰外,还有特征离子峰[M-SH],其质谱为 m/z 277、$m/$

z 291和m/z 305. 色谱和质谱结果与前人研究结果一致(Wei *et al.*, 2011). 而硫代五金刚烷及五金刚烷硫醇由于丰度较低,在全扫描模式下,由于信噪比较低,难以得到较好的质谱图结果.

3.3 油样低聚硫代金刚烷的半定量结果

中深1C井等10件油样中,中深1C井的硫代金刚烷丰度最高,最高可以检测出硫代四金刚烷系列,其他油样最高仅可检测出硫代三金刚烷系列. 由于仅中深1C井油样中检测到高聚硫代金刚烷系列,且其百分含量小于5%,所以本研究仅讨论油样中低聚硫代金刚烷(表3). 其中,只有中深1C井和中深5井中硫代双金刚烷含量略高于硫代单金刚烷含量,且硫代三金刚烷含量也明显相对较高,达到约10%(图8a). 其他样品中均显示硫代单金刚烷含量占绝对丰度优势,均大于84%. 中深1C井和中深5井油样中硫代单金刚烷:硫代双金刚烷:硫代三金刚烷≈4:4:1. 其余油样中硫代单金刚烷:硫代双金刚烷:硫代三金刚烷含量比≈8:1:0. 而所有塔中地区油样中易挥发硫代金刚烷(低碳数取代硫代单金刚烷,取代基碳数小于3)占据硫代单金刚烷含量的50%左右(45.0%~58.8%).

墨西哥湾北部Mobile湾部分受TSR改造的原油样品与塔中地区油样的硫代金刚烷百分含量分布相似(Wei *et al.*, 2012). Mobile湾同样有部分油样中硫代单金刚烷含量占据绝对优势,达到90%左右,但其他油样中低聚硫代金刚烷含量分布无明显规律. 塔中地区油样中硫代三金刚烷的百分含量在10%以下,而Mobile湾油样中硫代三金刚烷最高可达40%. 同时,与塔中地区油样不同,Mobile湾油样中易挥发硫代金刚烷含量占据硫代单金刚烷的70%以上.

3.4 油样中低聚硫代金刚烷组成差异的成因分析

硫代金刚烷与金刚烷类似的笼状结构导致不同笼数硫代金刚烷之间热力学与动力学性质的区别. 随着笼数增加,分子结构越稳定,活化能越大,化合物的热力学稳定性指数上升(Clark *et al.*, 1979, Wei *et al.*, 2007). 但低笼数硫代金刚烷因为其相对较小的分子量更易发生运移(Zhu *et al.*, 2019d). 塔中地区油样中硫代单金刚烷的百分含量差异与中深1C井油样的高TSR程度相印证(Zhu *et al.*, 2019b). 在TSR过程中形成的游离S自由基进攻金刚烷的C-C单键,从而开环引入S原子,然后重新成环的反应机理是可靠的(Wei *et al.*, 2007;陈中红等, 2020). TSR程度的增加导致S自由基的

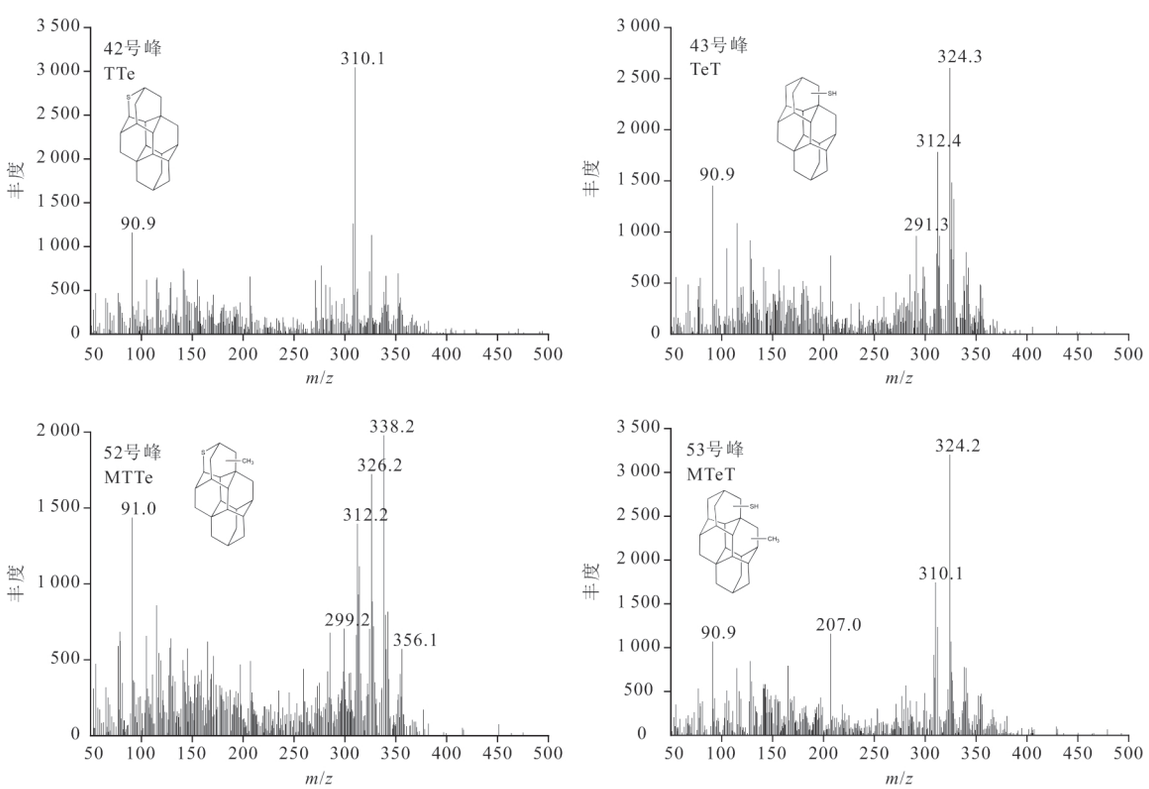

图7 硫代四金刚烷与四金刚烷硫醇系列质谱

Fig.7 Mass spectrum of thiatetramantanes and tetranantanethiol series

表 3　原油硫代金刚烷及金刚烷硫醇积分参数表

Table 3　Integral parameter table of thiadiamondoids and diamondoidthiols in crude oil

NO.	Ion	化合物	中深 1C (area)	中深 5 (area)	塔中 83 (area)	中古 8 (area)	中古 5 (area)	塔中 201C (area)	中古 172 (area)	中古 22 (area)	中古113-1 (area)	中古43-9 (area)
1	154	2-硫代单金刚烷	243 857	—	16 716	7 066	—	20 648	12 110	16 573	20 169	12 231
2	168	5-甲基-2-硫代单金刚烷	4 514 996	32 213	134 092	104 273	—	143 933	74 038	161 813	378 204	122 711
3	168	1-甲基-2-硫代单金刚烷	4 675 353	27 331	109 518	59 311	—	94 691	49 158	76 426	182 141	60 659
4	182	5,7-二甲基-2-硫代单金刚烷	10 110 254	35 624	110 170	81 644	—	88 633	41 274	94 565	269 689	85 680
5	182	1,5-二甲基-2-硫代单金刚烷	35 228 395	125 871	564 240	424 593	—	382 751	215 656	437 565	1 619 451	386 889
6	182	1,3-二甲基-2-硫代单金刚烷	9 989 832	27 488	86 876	46 883	—	83 051	36 890	58 012	121 968	46 893
7	196	3,5,7-三甲基-2-硫代单金刚烷	20 474 110	50 550	197 272	143 109	—	131 075	65 107	159 057	376 595	134 418
8	196	1,5,7-三甲基-2-硫代单金刚烷	19 484 271	50 616	243 557	165 941	—	121 916	80 238	152 078	616 166	141 033
9	196	1,3,7-三甲基-2-硫代单金刚烷	8 012 258	24 015	92 335	93 204	1 369	100 925	35 256	79 251	266 947	73 562
10	196	1,3,5-三甲基-2-硫代单金刚烷	5 827 428	32 106	75 938	71 804	1 647	67 114	30 228	67 190	195 097	63 016
11	210	四甲基-2-硫代单金刚烷	5 135 990	14 904	61 267	41 231	—	29 504	19 077	44 526	92 817	39 352
12	210	四甲基-2-硫代单金刚烷	3 489 581	15 854	36 408	33 656	1 321	28 560	13 078	32 581	80 671	30 029
13	210	四甲基-2-硫代单金刚烷	3 911 511	11 858	25 484	24 848	533.4	25 663	9 911	22 262	66 375	20 805
14	210	四甲基-2-硫代单金刚烷	3 235 356	19 687	48 236	37 186	540.6	30 138	16 761	36 904	94 617	36 236
15	210	四甲基-2-硫代单金刚烷	1 261 136	7 557	15 627	16 118	541.54	14 979	5 428	14 788	39 774	14 584
16	210	四甲基-2-硫代单金刚烷	3 969 194	11 379	31 093	26 174	—	23 922	11 772	23 300	60 211	22 639
17	224	五甲基-2-硫代单金刚烷	714 991	—	12 158	8 704	—	5 992	4 345	7 686	16 610	7 628
18	224	五甲基-2-硫代单金刚烷	913 661	—	7 508	7 336	—	6 079	2 887	6 161	15 394	6 061
19	224	五甲基-2-硫代单金刚烷	2 028 952	—	14 159	11 186	—	9 010	4 436	9 689	19 513	9 416

续表 2

NO.	Ion	化合物	中深 1C (area)	中深 5 (area)	塔中 83 (area)	中古 8 (area)	中古 5 (area)	塔中 201C (area)	中古 172 (area)	中古 22 (area)	中古113-1 (area)	中古43-9 (area)
20	224	五甲基-2-硫代单金刚烷	547 207	—	5 457	4 517	—	4 035	1 637	3 853	9 381	4 137
21	206	2-硫代双金刚烷	49 625 678	197 410	109 590	13 212	—	40 448	19 129	16 869	52 577	25 589
22	220	甲基-2-硫代双金刚烷	39 979 896	114 424	67 191	21 339	—	31 727	17 012	16 864	70 847	26 893
23	220	甲基-2-硫代双金刚烷	26 877 375	101 713	38 197	11 670	—	23 867	9 574	8 180	27 998	11 269
24	234	二甲基-2-硫代双金刚烷	21 462 333	60 336	37 494	15 144	—	27 740	11 903	10 865	40 242	16 288
25	234	二甲基-2-硫代双金刚烷	21 703 493	38 336	30 546	15 739	—	31 631	11 618	10 682	32 527	17 044
26	248	三甲基-2-硫代双金刚烷	7 452 861	10 980	10 387	7 691	—	13 312	5 796	4 054	12 354	6 839
27	258	2-硫代三金刚烷	12 515 209	59 855	26 527	1 612	—	4 881	4 172	2 158	9 948	6 036
28	272	甲基-2-硫代三金刚烷	4 764 763	14 911	4 483	796.01	—	2 056	1 141	—	4 304	2 428
29	272	甲基-2-硫代三金刚烷	5 462 785	20 511	8 998	1 857	—	2 401	1 806	—	8 482	3 054
30	272	甲基-2-硫代三金刚烷	1 945 102	7 892	5 533	1 077	—	1 463	1 009	582.14	2 642	1 565
31	272	甲基-2-硫代三金刚烷	4 534 511	20 374	7 947	1 629	—	2 017	2 164	1 128	6 158	3 677
32	286	二甲基-2-硫代三金刚烷	1 924 090	—	2 760	—	—	1 114	861.1	—	1 750	2 856
33	286	二甲基-2-硫代三金刚烷	2 182 561	—	3 713	1 003	—	1 375	998.94	—	6 025	2 431
34	286	二甲基-2-硫代三金刚烷	1 605 675	—	2 338	—	—	1 518	909.61	—	2 116	1 288
35	300	二甲基-2-硫代三金刚烷	1 614 194	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36	300	二甲基-2-硫代三金刚烷	880 284	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	300	二甲基-2-硫代三金刚烷	703 787	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Sum	352 065 092	1 133 795	2 243 815	1 501 553.01	5 952.54	1 598 169	817 380.65	1 575 662.14	4 819 760	1 445 236

注:“—”表示数据不存在.

含量增大,使更稳定的双金刚烷、三金刚烷、四金刚烷以及更高笼数的金刚烷发生电子跃迁的几率增加,稳定性更高的硫代金刚烷的含量增大(Wei *et al.*,2012).

除了 TSR 作用的影响,遭受 TSR 改造的原油中金刚烷的含量也决定了硫代金刚烷的含量. Wei 等人(Wei *et al.*,2007)通过模拟实验发现硫代单金刚烷只能通过金刚烷反应生成,这也说明硫代金刚烷的组成也会受到原油中金刚烷组成的影响. 随着金刚烷笼数增加,分子稳定性也会递增,键能越高,但其含量递减,所以 S 自由基会优先进攻低笼数金刚烷,这是 TSR 改造原油中硫代金刚烷与金刚烷通

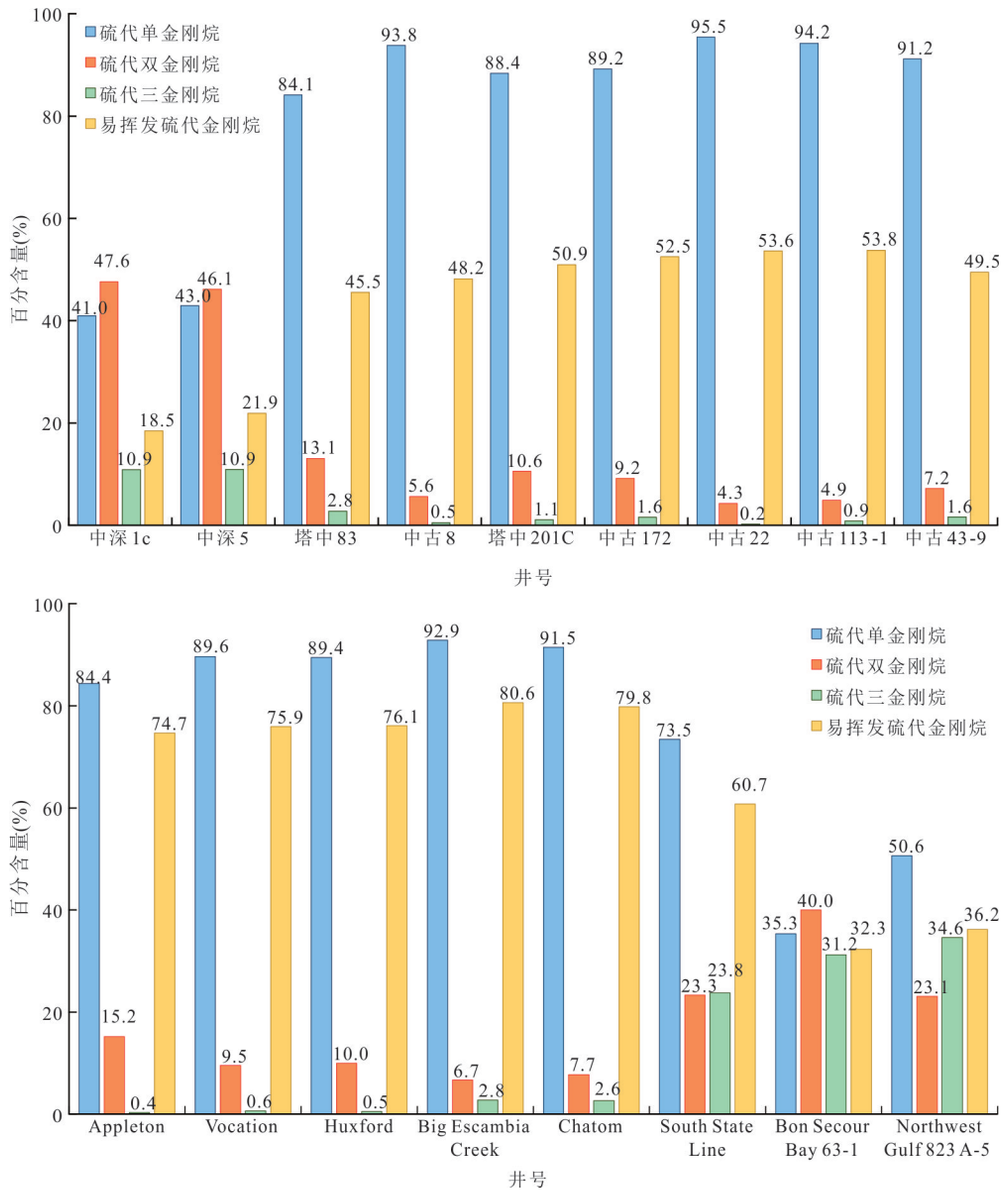

图 8　不同油样中低聚硫代金刚烷百分含量分布直方图

Fig.8　Percentage distribution histogram of lower thiadiamondoids in oil samples

a. 塔中地区油样中各硫代金刚烷含量分布直方图;b. Mobile 湾油样中硫代金刚烷含量分布直方图,数据来自文献;易挥发硫代金刚烷:C_0-C_2 硫代单金刚烷

常在 TIC 图有着相似展布,随着笼数增加,化合物含量呈指数下降的可能原因(房忱琛等,2021;袁余洋等,2020).

同时,塔中地区中深 1C 井和中深 5 井油样均为寒武系原油遭受原位 TSR 作用的产物(Zhu *et al.*, 2018b),强 TSR 改造下导致高碳数硫代金刚烷也有着较高的相对丰度,硫代单金刚烷:硫代双金刚烷:硫代三金刚烷含量比约为 4:4:1. 而其他油样均来自于奥陶系,自身不具备 TSR 的发生条件,因此硫代金刚烷也并非原位 TSR 作用产物,主要由下部寒武系运移而来(Zhang *et al.*, 2019). 相较之下,硫代金刚烷笼数越低,越易随着原油运移或在高温高压条件下进入气相组分发生分离,随着碳数增加,分子量变大,化合物更难随着原油运移. 因此奥陶系油样中硫代单金刚烷相对含量普遍较高,硫代单金刚烷:硫代双金刚烷:硫代三金刚烷含量比在 8:1:0 左右,主要是由于奥陶系油藏是受到了寒武系 TSR 改造原油中的补充,造成硫代单金刚烷的相对富集. 因此深层油样中硫代金刚烷的丰度除了能够指示 TSR 作用的强度外,还可以依据不同类型、笼数

金刚烷的相对含量差异,有效判识TSR是否为原位作用,为规避勘探开发风险、进行合理决策提供有效依据.

4 结论

本研究运用Ag^+柱层析法分离了塔里木盆地海相油藏中10口井油样中OSC组分,并用GC-MS鉴定其中硫代金刚烷系列化合物,包括硫代单金刚烷、硫代双金刚烷、硫代三金刚烷和硫代四金刚烷和四金刚烷硫醇,结果如下:

(1)Ag^+柱层析法与常规柱分离不同,对含硫化合物特征吸附,从而达到富集效果,分离效果明显,TIC图中硫代金刚烷明显识别;

(2)硫代金刚烷具有较强的分子离子峰,同时特征离子峰[M-CH_3^+]和[M-SH]也有一定显示.C_0-C_3硫代单金刚烷一般基峰为分子离子峰,少部分以特征离子峰为基峰;

(3)塔中地区油样中$C_{0\text{-}2}$硫代金刚烷占据硫代单金刚烷含量的50%左右,中深1C与中深5油样由于受原位TSR蚀变程度高,硫代金刚烷与多笼硫代金刚烷相对含量最高,而奥陶系其它油样并非原位TSR改造,单笼硫代单金刚烷相对富集.根据硫代金刚烷含量的差异可以有效判识TSR强度及是否原位发生.该认识为预测硫化氢分布与判识硫化氢成因及深层油气勘探提供理论依据.

致谢:感谢中国石油塔里木油田勘探开发研究院提供了大量原油样品.该研究受中国石油《海相碳酸盐岩成藏理论与勘探技术研究》(No.2021DJ05)重大项目资助.

References

Birch, S. F., Cullum, T. V., Dean, R. A., et al., 1952. Thiaadamantane. *Nature*, 170(4328): 629－630. https://doi.org/10.1038/170629b0

Cai, C. F., Amrani, A., Worden, R. H., et al., 2016a. Sulfur Isotopic Compositions of Individual Organosulfur Compounds and Their Genetic Links in the Lower Paleozoic Petroleum Pools of the Tarim Basin, NW China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 182: 88－108. https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.02.036

Cai, C. F., Xiao, Q. L., Fang, C. C., et al., 2016b. 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. *Organic Geochemistry*, 101: 49－62. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.08.006

Chen, Z.H., Zhang, P., Chai, Z., et al., 2020. Identication and Geochemical Application in Crude Oil. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 42(2): 143－158 (in Chinese with English abstract).

Clark, T., Knox, T. M., McKervey, M. A., et al., 1979. Thermochemistry of Bridged-Ring Substances. Enthalpies of Formation of some Diamondoid Hydrocarbons and of Perhydroquinacene. Comparisons with Data from Empirical Force Field Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 101(9): 2404－2410. https://doi.org/10.1021/ja00503a028

Dahl, J. E., Moldowan, J. M., Peters, K. E., et al., 1999. Diamondoid Hydrocarbons as Indicators of Natural Oil Cracking. *Nature*, 399(6731): 54－57. https://doi.org/10.1038/19953

Fang, C.C., Zhai, J., Hu, G.Y., et al., 2021. A Simultaneous Determination Method for Diamondoids and Thiadiamondoids in Condensate Oil and Its Geological Significance. *Petroleum Geology & Experiment*, 43(5): 906－914 (in Chinese with English abstract).

Gordadze, G. N., 2008. Geochemistry of Cage Hydrocarbons. *Petroleum Chemistry*, 48(4): 241－253. https://doi.org/10.1134/S0965544108040014

Gvirtzman, Z., Said-Ahmad, W., Ellis, G. S., et al., 2015. Compound-Specific Sulfur Isotope Analysis of Thiadiamondoids of Oils from the Smackover Formation, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 167: 144－161. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.07.008

Jiang, N.H., Zhu, G.Y., Zhang, S.C., et al., 2008. Detection of 2-thiaadamantanes in the Oil from Well TZ-83 in Tarim Basin and Its Geological implication. *Chinese Science Bulletin*, 53(3):396－401 (in Chinese).

Li, S. M., Amrani, A., Pang, X. Q., et al., 2015. Origin and Quantitative Source Assessment of Deep Oils in the Tazhong Uplift, Tarim Basin. *Organic Geochemistry*, 78: 1－22. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.10.004

Li, K.K., Cai, C.F., Cai, L., et al., 2021. Origin of Sulfides in the Middle and Lower Ordovician Carbonates in Tahe Oilfield, Tarim Basin. *Acta Petrologica Sinica*, 28(3):806－814 (in Chinese with English abstract).

Li, X.Q., Ding, H.K., Peng, P., et al., 2021. Provenance of Silurian Kepingtage Formation in Tazhong Area, Tarim Basin:Evidence from Detrital Zircon U-Pb Geochronology. *Earth Science*, 46(8):2819－2831 (in Chinese with English abstract).

Machel, H. G., 2001. Bacterial and Thermochemical Sulfate

Reduction in Diagenetic Settings:Old and New Insights. *Sedimentary Geology*, 140(1/2): 143－175. https://doi.org/10.1016/S0037-0738(0)00176-7

Ma, A. L., Jin, Z. J., Zhu, C. S., et al., 2018a. Detection and Significance of Higher Thiadiamondoids and Diamondoidthiols in Oil from the Zhongshen 1C Well of the Tarim Basin, NW China.*Science China Earth Sciences*, 61(10): 1440－1450. https://doi.org/10.1007/s11430-017-9244-7

Ma, A., Zhu, C.S., Gu, Y., et al., 2018b.Concentrations Analysis of Lower Thiadiamondoids of Cambrian Oil from Well Zhongshen 1C of Tazhong Uplift, Tarim Basin, NW China. *Natural Gas Geoscience*, 29(7): 1009－1019 (in Chinese with English abstract).

Ma, A., Jin, Z.J., Zhu, C.S., et al., 2018c.Detection and Significance of Higher Thiadiamondoids and Diamondoidthiols in Oil from the Zhongshen 1C Well of the Tarim Basin, NW China. *Science China Earth Sciences*, 61:1440－1450 (in Chinese).

Ma, A., Jin, Z.J., Zhu, C.S., et al., 2018d.Effect of TSR on the Crude Oil in Ordovician Reservoirs of Well Luosi-2 from Maigaiti Slope, Tarim Basin: Evidences from Molecular Markers. *Oil & Gas Geology*, 39(4):730－737(in Chinese with English abstract).

Wei, Z. B., 2006. Molecular Organic Geochemistry of Cage Compounds and Biomarkers in the Geosphere: a Novel Approach to Understand Petroleum Evolution and Alteration(Dissertation). Stanford University, California, 274－309.

Wei, Z. B., Moldowan, J. M., Fago, F., et al., 2007. Origins of Thiadiamondoids and Diamondoidthiols in Petroleum. *Energy & Fuels*, 21(6): 3431－3436. https://doi. org/10.1021/ef7003333

Wei, Z. B., Mankiewicz, P., Walters, C., et al., 2011. Natural Occurrence of Higher Thiadiamondoids and Diamondoidthiols in a Deep Petroleum Reservoir in the Mobile Bay Gas Field. *Organic Geochemistry*, 42(2): 121－133. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.12.002

Wei, Z. B., Walters, C. C., Michael Moldowan, J., et al., 2012. Thiadiamondoids as Proxies for the Extent of Thermochemical Sulfate Reduction. *Organic Geochemistry*, 44: 53－70. https://doi. org/10.1016/j. orggeochem.2011.11.008

Yuan, Y.Y., Wang, T.K., Cai, C.F.et al., 2020.Relationships between Sulfur-Containing Conpound Types in Crude Oil and Causes of Thermochemical Sulphate Reduction in Tazhong Area. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 42(2):48－60(in Chinese with English abstract).

Zhang, Z. Y., Zhang, Y. J., Zhu, G. Y., et al., 2019. Impacts of Thermochemical Sulfate Reduction, Oil Cracking, and Gas Mixing on the Petroleum Fluid Phase in the Tazhong Area, Tarim Basin, China. *Energy & Fuels*, 33(2): 968－978. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03931

Zhu, G. Y., Huang, H. P., Wang, H. T., 2015. Geochemical Significance of Discovery in Cambrian Reservoirs at Well ZS1 of the Tarim Basin, Northwest China. *Energy & Fuels*, 29(3): 1332－1344. https://doi. org/10.1021/ef502345n

Zhu, G. Y., Wang, H. T., Weng, N., 2016. TSR-Altered Oil with High-Abundance Thiaadamantanes of a Deep-Buried Cambrian Gas Condensate Reservoir in Tarim Basin. *Marine and Petroleum Geology*, 69: 1－12. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.10.007

Zhu, G. Y., Wang, M., Zhang, Y., et al., 2018a. Low-Molecular-Weight Organic Polysulfanes in Petroleum. *Energy & Fuels*, 32(6): 6770－6773. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01292

Zhu, G. Y., Zhang, Y., Wang, M., et al., 2018b. Discovery of High-Abundance Diamondoids and Thiadiamondoids and Severe TSR Alteration of Well ZS1C Condensate, Tarim Basin, China. *Energy & Fuels*, 32(7): 7383－7392. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00908

Zhu, G. Y., Zhang, Y., Zhang, Z. Y., et al., 2018c. High Abundance of Alkylated Diamondoids, Thiadiamondoids and Thioaromatics in Recently Discovered Sulfur-Rich LS2 Condensate in the Tarim Basin. *Organic Geochemistry*, 123: 136－143. https://doi. org/10.1016/j.orggeochem.2018.07.003

Zhu, G. Y., Wang, P., Wang, M., et al., 2019a. Occurrence and Origins of Thiols in Deep Strata Crude Oils, Tarim Basin, China. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(11): 2499－2509. https://doi. org/10.1021/acsearthspacechem.9b00070

Zhu, G. Y., Zhang, Y., Zhou, X. X., et al., 2019b. TSR, Deep Oil Cracking and Exploration Potential in the Hetianhe Gas Field, Tarim Basin, China. *Fuel*, 236: 1078－1092. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.119

Zhu, G. Y., Zhang, Z. Y., Milkov, A. V., et al., 2019c. Diamondoids as Tracers of Late Gas Charge in Oil Reservoirs: Example from the Tazhong Area, Tarim Basin, China. *Fuel*, 253: 998－1017. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.030

Zhu, G. Y., Zhang, Z. Y., Zhou, X. X., et al., 2019d. The Complexity, Secondary Geochemical Process, Genetic Mechanism and Distribution Prediction of Deep Marine Oil and Gas in the Tarim Basin, China. *Earth－Science Re-*

views, 198: 102930. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.102930

Zhu, G.Y., Li, J.F., Zhang, Z.Y., 2021. Origin of Deep Oil and Gas Phase State Diversity and Evaluation of Secondary Geochemical Intensity: A Case Study of Marine Oil and Gas in Tarim Basin. *Earth Science*, 1－17. (2021－11－09). https://kns.cnkiet/kcms/detail/42.1874. P.20211108.1622.004.html(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈中红,张平,柴智,等,2020.原油中硫代金刚烷的分析鉴定和地球化学应用.地球科学与环境学报, 42(2): 143－158.

房忱琛,翟佳,胡国艺,等,2021.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地质意义——以塔里木盆地塔中地区凝析油为例.石油实验地质, 43(5): 906－914.

姜乃煌,朱光有,张水昌,等,2007.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.科学通报, 52(24): 2871－2875.

李开开,蔡春芳,蔡镏璐,等,2012.塔河地区中下奥陶统储层硫化物成因分析.岩石学报, 28(3): 806－814.

李祥权,丁洪坤,彭鹏,等,2021.塔里木盆地塔中志留系柯坪塔格组物源示踪:碎屑锆石U-Pb年代学证据.地球科学, 46(8): 2819－2831.

马安来,朱翠山,顾忆,等,2018b.塔中地区中深1C井寒武系原油低聚硫代金刚烷含量分析.天然气地球科学,188(7): 93－103.

马安来,金之钧,朱翠山,等,2018c.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.中国科学:地球科学,48: 1312－1323.

马安来,金之钧,朱翠山,等,2018d.塔里木盆地麦盖提斜坡罗斯2井奥陶系油气藏的TSR作用:来自分子标志物的证据.石油与天然气地质,39(0): 730－737,748.

袁余洋,汪天凯,蔡春芳,等,2020.塔中地区原油含硫化合物类型与TSR成因关系.西南石油大学学报(自然科学版),42(2): 48－60.

朱光有,李婧菲; 张志遥, 2021.深层油气相态多样性成因与次生地球化学作用强度评价——以塔里木盆地海相油气为例.地球科学,https://kns.cnkiet/kcms/detail/42.1874.P.20211108.1622.004.html