未熟和低熟烃源岩中脂肪酸的赋存形式与分布特征

史继扬 向明菊

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640. Email: sklog@gig.ac.cn)

摘要 未熟、低熟烃源岩中的脂肪酸赋存于抽提沥青和干酪根中, 沥青脂肪酸主要以酯键结合于沥青的非烃组分内, 干酪根脂肪酸以酯醚键结合于干酪根网络结构中, 有一部分是与干酪根网络结构结合更紧密的强干酪根脂肪酸. 辽河盆地与济阳拗陷未熟、低熟烃源岩的沥青脂肪酸含量在 0.010 0%~0.073 9%, 干酪根脂肪酸为 0.005 0%~0.045 5%, 强干酪根脂肪酸为 0.000 5%~0.010 5%, 其中一元脂肪酸占 70%~100%, 二元脂肪酸占 0~30%, 羧基酸 <10%. 沥青中赋存的脂肪酸主要是一元脂肪酸, 碳数分布较宽, 碳链较长, 二元脂肪酸和羧基酸很少, 干酪根中含有较多二元脂肪酸和少量羧基酸, 碳数分布较窄, 碳链较短. 未熟、低熟烃源岩中的脂肪酸生烃作用, 主要依靠沥青一元脂肪酸.

关键词 脂肪酸 未熟烃源岩 低熟烃源岩 沥青 干酪根

由于干酪根晚期热解成油理论的出现^[1], 人们对主要存在于低演化阶段的脂肪酸的研究就较少与石油成因联系起来, 因此很少对生油岩中脂肪酸进行研究. 但 20 世纪 80 年代以来, 大量低熟原油的发现^[2~5], 引起了人们对非干酪根热降解成烃的思考和有机质低温分解成因的重视, 其中自然包括了对脂肪酸生烃的研究和重新认识^[6,7]. 为此, 我们对我国辽河盆地和济阳拗陷部分未熟、低熟烃源岩中脂肪酸的含量及赋存形式进行了研究, 以查明脂肪酸对生烃的贡献, 并为脂肪酸成烃机制提供科学依据.

1 样品与方法

本研究所使用的样品均为钻孔岩芯, 分别采自辽河盆地西部凹陷和济阳拗陷的沾化凹陷与东营凹陷, 镜质体反射率 $R_o < 0.5\%$, 为下第三系未熟、低熟烃源岩.

将岩样粉碎至 <200 目, 在索氏抽提器内用重蒸三氯甲烷抽提, 抽提出的沥青和残渣分别用 5% 的 KOH-水甲醇溶液在 80℃ 皂化, 岩石抽提残渣经皂化和分离反应液后, 再用 2 mol/L 的 KOH-水甲醇溶液在 190℃ 下进行第 2 次皂化. 各次皂化液经分液、酸化、萃取等获得脂肪酸组分, 接着酯化为脂肪酸甲酯和硅醚化为衍生物^[8]后, 在 Finnigan-MAT TSQ70B GC-MS 仪器上进行分析. 气相色谱使用涂层 HP-5 的 30 m×0.25 mm 熔融硅毛细管柱, 80℃ 保留 5 min 后, 以 3℃/min 程序升温至 290℃, 保持 15 min. 对每次样品分析结果, 均用一定浓度的 nC_{17} 脂肪酸甲酯和 ω -羧酸甲酯 TMS 醚标样再与样品共注校正来进行定量计算.

2 结果与讨论

2.1 脂肪酸的赋存形式

(1) 沥青脂肪酸. 本研究采用皂化反应将岩样中以酯醚键结合的有机脂类分解为相应的醇类与有机酸盐, 然后将有机酸盐变为有机酸的甲酯来进行分析. 因此, 抽提沥青、干酪根中的脂肪酸实际上并非游离的脂肪酸, 而是通过碳、氧原子以共价键形式结合在沥青或干酪根有机质内的结合脂肪酸. 从测定结果看, 辽河盆地西部凹陷岩样沥青脂肪酸含量为 0.010 0%~0.073 9%,

平均为 0.022 5%; 济阳拗陷岩样沥青脂肪酸含量为 0.002%~0.102 6%, 平均 0.031 6% (表 1). 可见未熟、低熟烃源岩中含有大量沥青脂肪酸.

表 1 辽河盆地、济阳拗陷岩石中脂肪酸含量(%)

样号 ^{a)}	沥青酸	干酪根酸			强干酪根酸		
	一元	一元	二元	羟酸	一元	二元	羟酸
LH951	0.073 9	0.006 0			0.004 1	0.001 6	0.000 8
LH952	0.004 3	0.009 0			0.000 6	0.000 3	0.000 2
LH953	0.006 7	0.004 9	0.003 6		0.000 7	0.000 3	0.000 2
LH954	0.008 6	0.004 9	0.003 9		0.000 6	0.000 6	0.000 2
LH955	0.014 5	0.007 0	0.005 0	0.000 7	0.000 6	0.000 9	0.000 3
LH956	0.010 5	0.005 0	0.001 0		0.000 2	0.000 4	0.000 5
LH957	0.010 0	0.012 0			0.000 7	0.000 2	
LH9513	0.051 2	0.024 0	0.017 0	0.004 5	0.004 5	0.005 0	0.001 0
SL951	0.002 0	0.005 0			0.000 7	0.000 4	0.000 2
SL952	0.036 5	0.007 0	0.004 0		0.002 1	0.002 1	0.001 1
SL953	0.102 6	0.011 0	0.010 0	0.001 8	0.002 7	0.005 4	0.001 3
SL954	0.016 6	0.008 0	0.005 0		0.000 6	0.001 0	0.000 3
SL955	0.029 5	0.008 0	0.009 0		0.001 1	0.002 2	
SL957	0.002 2	0.008 0			0.000 3	0.000 2	

a) LH: 辽河盆地西部凹陷; SL: 济阳拗陷东营凹陷、沾化凹陷

众所周知, 沥青族组成中, 饱和烃与芳烃一般不含杂原子, 只有非烃和沥青质含有氧、氮、硫等杂原子. 显然, 从沥青中测定到的沥青脂肪酸, 应该主要来自碳、氧原子以共价键结合在非烃、沥青质中的结合有机质. 对辽河盆地和济阳拗陷岩样进行沥青族组分分析后, 用沥青中脂肪酸百分含量与沥青脂肪酸在非烃、沥青质中含量作图(图 1)时, 它们呈良好的相关性, 说明沥青中的脂肪酸主要赋存于非烃和沥青质中. 由于研究样品的沥青族组成中, 非烃占 53%~80%, 沥青质才 3%~12%, 所以沥青中的脂肪酸主要是赋存于沥青的非烃内.

此外, 辽河盆地高 80 井的 7 个岩芯样品(LH951~LH957), 埋深 1 579~2 925 m, 随着埋深增加, 非烃逐渐减少, 由 80%减至 57%, 与此同时, 沥青脂肪酸也逐渐减少, 再次表明沥青脂肪酸含量与沥青中非烃呈正相关, 证明沥青脂肪酸主要赋存于非烃组分中.

(2) 干酪根脂肪酸. 岩石抽提残渣经 5% KOH-水甲醇试剂进行皂化后, 检测出的脂肪酸称为干酪根脂肪酸, 它们是以酯键与干酪根网络结构相连接的有机物. 辽河盆地西部凹陷未熟、低熟烃源岩中干酪根脂肪酸含量为 0.006 0%~0.045 5%, 平均 0.014 3%, 济阳拗陷未熟、低熟烃源岩中, 干酪根脂肪酸含量为 0.005 0%~0.022 8%, 平均 0.012 5%(表 1), 可见赋存于岩石干酪根中的脂肪酸亦相当丰富.

(3) 强干酪根脂肪酸. 本文将在更强皂化条件下第 2 次皂化岩石抽提残渣得到的脂肪酸

图 1 辽河盆地、济阳拗陷生油岩沥青中脂肪酸含量与非烃 + 沥青质的关系

称为强干酪根脂肪酸, 辽河盆地岩样强干酪根脂肪酸为 0.000 9%~0.010 5%, 平均 0.003 0%, 济阳拗陷岩样强干酪根脂肪酸为 0.000 5%~0.009 4%, 平均 0.003 6%(表 1). 强干酪根脂肪酸是在加大碱的浓度和提高反应温度下从干酪根中释放出来的, 因此它们是以酯键结合在干酪根网络的更靠核心部位或被外围有机质包裹保护起来的那部分有机质.

当分析强干酪根脂肪酸的种类时, 发现它们比沥青脂肪酸、干酪根脂肪酸含有相对较多的羟基酸、二元酸, 因此, 强干酪根脂肪酸与干酪根网络结合能力较强, 与其具有较多可与干酪根网络结合的酯醚键化学结构有关.

(4) 脂肪酸赋存状态的转化与生烃. 辽河盆地西部凹陷和济阳拗陷东营凹陷岩样的沥青脂肪酸含量在 0.01%~0.073 9%, 干酪根脂肪酸为 0.005 0%~0.045 5%, 强干酪根脂肪酸为 0.000 5%~0.010 5%, 其中辽河盆地岩样赋存脂肪酸中, 沥青脂肪酸平均占 50.5%, 干酪根脂肪酸占 42.5%, 强干酪根脂肪酸才占 6.88%. 济阳拗陷岩样沥青脂肪酸平均占 50.17%, 干酪根脂肪酸占 41.33%, 强干酪根脂肪酸仅占 8.17%, 表明第三系未熟、低熟烃源岩的脂肪酸主要赋存于沥青中, 其次赋存于干酪根中, 在干酪根中, 强干酪根脂肪酸最少. 但近代沉积物却与第三系低熟烃源岩不同, 如琵琶湖近代沉积物中沥青脂肪酸含量为 0.011 3%, 干酪根脂肪酸为 0.013 2%, 强干酪根脂肪酸为 0.024 5%, 三者的相对百分组成为 23%, 27%和 50%^[9], 即近代沉积物沥青中赋存的脂肪酸含量最少, 干酪根中赋存的脂肪酸最多, 表明沉积有机质中脂肪酸的赋存状态与有机质成岩作用有关. 我国第三系未熟、低熟烃源岩沥青脂肪酸比干酪根脂肪酸多, 可能是沉积有机质中, 一些原来赋存于干酪根中的脂肪酸, 随成岩作用的增强而伴随着干酪根网络结构的变化和大分子的解析进入可抽提沥青中的结果. 由于我国第三系未熟、低熟烃源岩中赋存的沥青脂肪酸多于干酪根脂肪酸和强干酪根脂肪酸. 因此它们的脂肪酸生烃主要应靠赋存于可抽提沥青中的脂肪酸.

2.2 脂肪酸的分布特征

(1) 沥青脂肪酸. 辽河盆地和济阳拗陷生油岩中, 沥青脂肪酸以一元脂肪酸为主, 二元脂肪酸和羟基酸含量极少(表 1). 例如辽河盆地 LH951 岩样沥青脂肪酸中, 没有发现二元脂肪酸.

沥青一元脂肪酸在碳数分布上, 分布较宽, 如辽河盆地岩样沥青一元脂肪酸的分布在 C_{12} ~ C_{32} , 主峰为 C_{16} , C_{28} 或 C_{16} , C_{24} 和 C_{16} , C_{22} , 具偶碳优势(表 2). 济阳拗陷岩样沥青脂肪酸分布也较宽, 在 C_{11} ~ C_{30} , 个别为 C_{11} ~ C_{32} 或 C_{12} ~ C_{24} , 主峰位置在 C_{14} , C_{16} , C_{20} , C_{24} 和 C_{28} 等, 显偶碳优势.

(2) 干酪根脂肪酸. 干酪根中的脂肪酸, 除了一元脂肪酸外, 普遍含有二元脂肪酸. 如济阳拗陷岩样干酪根脂肪酸中, 可以看到明显的二元脂肪酸, 一元脂肪酸相对较少(图 2).

干酪根一元脂肪酸在碳数分布上, 分布较窄, 如辽河盆地分布在 C_{11} ~ C_{24} , LH952 样品分布在 C_{14} ~ C_{18} , 总共才 5 个化合物, 峰形简单, 主峰为 C_{16} , 具偶碳优势. 干酪根中二元脂肪酸分布在 C_{10} ~ C_{27} , 也具有分布范围窄的特点, 无偶碳优势. 又如济阳拗陷岩样干酪根一元脂肪酸的分布特点也是分布范围窄, 在 C_{11} ~ C_{26} , 也是峰形简单, 主峰为 C_{16} , 具一定偶碳优势, 但较沥青一元脂肪酸弱. 干酪根二元脂肪酸分布范围比一元脂肪酸窄, 为 C_{11} ~ C_{25} , 与一元酸相比, 不仅没有偶碳优势, 而且还略显奇碳优势(表 2).

(3) 脂肪酸分布特征与低熟烃源岩生烃. 将表 1 中各样品的一元脂肪酸、二元脂肪酸、羟基酸等 3 种脂肪酸相对百分数计算出来, 发现一元脂肪酸占 70%~100%, 二元脂肪酸占

表 2 辽河盆地、济阳拗陷生油岩脂肪酸分布

样号	沥青脂肪酸			干酪根脂肪酸		
	分布	主峰	EOP	分布	主峰	EOP
LH951	C ₁₄ ~C ₃₂	C ₁₆ , C ₂₈	2.49	C ₁₃ ~C ₁₈	C ₁₆	4.9
LH952	C ₁₂ ~C ₃₂	C ₁₆ , C ₂₈	3.02	C ₁₄ ~C ₁₈	C ₁₆	10
LH955	C ₁₃ ~C ₃₂	C ₁₆ , C ₂₈	2.44	C ₁₁ ~C ₁₈	C ₁₆	3.4
LH955 ^{a)}				C ₁₄ ~C ₂₇	C ₂₀ , C ₂₂	1.3
LH956	C ₁₂ ~C ₃₀	C ₁₆ , C ₂₈	2.26	C ₁₁ ~C ₂₄	C ₁₆ , C ₂₂	1.4
LH956 ^{a)}				C ₁₂ ~C ₂₆	C ₁₆ , C ₂₂	1.0
LH957	C ₁₂ ~C ₂₈	C ₁₆ , C ₂₂	2.06	C ₁₁ ~C ₂₂	C ₁₆	1.3
LH9513	C ₁₃ ~C ₂₈	C ₁₆ , C ₂₄	3.48	C ₁₁ ~C ₁₉	C ₁₆	4.4
LH9513 ^{a)}				C ₁₀ ~C ₂₄	C ₁₃	1.0
SL951	C ₁₁ ~C ₃₀	C ₁₄ , C ₂₀ , C ₂₈	4.13	C ₁₂ ~C ₂₆		3.0
SL952	C ₁₃ ~C ₃₀	C ₁₆ , C ₂₄ , C ₂₈	2.83	C ₁₁ ~C ₂₀	C ₁₆	2.9
SL952 ^{a)}				C ₁₁ ~C ₂₂	C ₁₅	0.7
SL953	C ₁₃ ~C ₃₀	C ₁₈ , C ₃₀	1.41	C ₁₁ ~C ₂₀	C ₁₆	1.9
SL953 ^{a)}				C ₁₁ ~C ₂₅	C ₁₃	0.9
SL954	C ₁₃ ~C ₃₀	C ₁₈ , C ₂₄ , C ₂₈	2.45	C ₁₁ ~C ₂₂	C ₁₆	1.5
SL954 ^{a)}				C ₁₁ ~C ₂₄	C ₁₃	0.6
SL955	C ₁₁ ~C ₃₂	C ₁₆ , C ₂₄ , C ₂₈	1.44	C ₁₁ ~C ₂₂	C ₁₆	1.7
SL955 ^{a)}				C ₁₁ ~C ₂₄	C ₁₅	1.0
SL957	C ₁₂ ~C ₂₄	C ₁₆	4.52	C ₁₁ ~C ₂₆	C ₁₆	2.3

a) 二元酸

图 2 济阳拗陷 SL952 生油岩干酪根脂肪酸甲酯色-质图

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-16-1771>

0%~30%, 羟基脂肪酸<10%, 即第三系未熟、低熟烃源岩中的脂肪酸含量以一元脂肪酸最丰富, 其次是二元脂肪酸, 羟基酸含量最少. 由此可以认为, 低熟烃源岩中的脂肪酸生烃, 主要来自一元脂肪酸.

干酪根脂肪酸与沥青脂肪酸的分布特征有明显差别(表 2), 主要表现在: (i) 沥青一元脂肪酸碳数分布宽, 在 $C_{11}\sim C_{32}$, 有较多长链脂肪酸, 而干酪根一元脂肪酸碳数分布窄, 在 $C_{11}\sim C_{26}$, 碳链较短; (ii) 大部分干酪根脂肪酸中, 都有二元脂肪酸, 而且有的岩石中二元脂肪酸还很丰富, 如济阳拗陷烃源岩中就含有相当多的二元脂肪酸. 而沥青脂肪酸中, 二元脂肪酸较少.

由此可以认为, 在低熟烃源岩中, 就脂肪酸生烃而言, 主要依靠沥青中的一元脂肪酸, 它们生成的烃类, 碳链相对较长, 其次是干酪根中的二元脂肪酸, 它们生成的烃类, 碳链相对较短.

3 结论

过去的研究多集中在对近代沉积物中脂肪酸的研究上, 对生油岩中脂肪酸, 包括对它们的定量分析、分布特征等, 相对研究较少, 本文对辽河盆地、济阳拗陷下第三系未熟、低熟烃源岩中脂肪酸的赋存状态和分布特征进行了研究, 结果表明这些未熟、低熟烃源岩中含有丰富的脂肪酸, 主要是以酯键结合的形式赋存于可抽提沥青和干酪根中, 在沥青中, 脂肪酸主要赋存于非烃组分内, 在干酪根中, 大部分赋存于干酪根网络结构中, 少部分与干酪根网络结构结合得更紧密; 随着成岩作用的增强, 干酪根脂肪酸可随大分子网络结构的脱落而进入沥青中, 致使沥青脂肪酸成为低熟烃源岩中脂肪酸的主要赋存形式, 因此低熟烃源岩中的脂肪酸生烃贡献主要来自沥青脂肪酸; 沥青脂肪酸主要是一元脂肪酸, 而且具有较多长链脂肪酸, 二元脂肪酸和羟基酸很少, 干酪根脂肪酸含有较多二元脂肪酸和少量羟基酸, 而且多是碳链较短的脂肪酸. 因此, 未熟、低熟烃源岩中的脂肪酸生烃作用主要依靠沥青中的一元脂肪酸.

致谢 本工作为“九五”国家重点科技攻关资助项目(编号: 960006-0210).

参 考 文 献

- 1 Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 160~198
- 2 史继扬, Machenzie A S, Eglinton G, 等. 胜利油田原油和生油岩中生物标志化合物及其应用. 地球化学, 1982, (1): 4~20
- 3 Snowdon L R, Powell T G. Immature oil and condensate modification by hydrocarbon generation model for terrestrial organic matter. Bull AAPG, 1982, 66(6): 775~778
- 4 Peterson N F, Hickey P J. Early generation as a control on oil quality in coastal of California. In: Abstracts of 12th International Meeting on Organic Geochemistry. Jülich: Kernforschungsanlage, 1985. 151
- 5 Bazhenova O K, Arefiev O A. Immature oils as the products of early catagenetic transformation of bacterial-algal organic matter. Organic Geochemistry, 1990, 16(1-3): 307~311
- 6 向明菊, 史继扬, 周友平, 等. 不同类型沉积物中脂肪酸的分布、演化和生烃意义. 沉积学报, 1997, 15(2): 84~88
- 7 Thiel V, Jenisch A, Wörheide G, et al. Mid-chain branched alkanolic acids from “living fossil” demosponges: A link to ancient sedimentary lipids? Prg Geochemistry, 1999, 30: 1~14
- 8 Kawamura K, Ishiwatari R. Fatty acid geochemistry of a 200 m sediment core from Lake Biwa, Japan: Early diagenesis and paleoenvironmental information. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48: 251~266
- 9 石渡良志, 盐谷真. 堆积岩しこおする石油炭化水素関連有机物の续成变化しこついて. 见: 石渡良志编. 田口一雄教授退官纪念论文集. 东京: 东京都大学, 1986. 357~377

(2000-03-10 收稿, 2000-05-30 收修改稿)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-16-1771>