

## 盐湖相低熟油脂肪酸的组成与分布特征

张松林 崔明中 李振西 王有孝 范璞

**摘要** 对泌阳凹陷碱性盐湖相、舞阳凹陷盐湖相、襄城凹陷膏盐湖相、南阳凹陷淡水湖相低熟油脂肪酸组成和分布特征进行了分析与研究。结果表明这些不同盐湖相的低熟原油的脂肪酸为丰度不同的饱和正构酸、不饱和正构酸、少量异构酸、类异戊二烯酸及脂肪酸乙酯系列化合物。脂肪酸的组成和分布反映了原始有机质的来源。

**关键词** 低熟油 脂肪酸 脂肪酸乙酯 盐湖相

**第一作者简介** 张松林 男 33岁 博士生 有机地球化学

## Composition and Distribution Features of Fatty Acids in Salt-Lake Immature Oils

Zhang Songlin<sup>1</sup> Cui Mingzhong<sup>2</sup> Li Zhenxi<sup>2</sup>  
Wang Youxiao<sup>2</sup> Fan Pu<sup>2</sup>

1( Department of Geography, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

2(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

### Abstract

The relative high abundance and important hydrocarbon-generating potentiality of fatty acids in geological bodies make it necessary to investigate the composition, distribution and presence of fatty acids in various geological bodies. The composition and distribution features of fatty acids in immature oils of different sedimentary environments, such as the alkaline salt lake facies in the Migang depression, Halite salt lake facies in the Wayang depression, gypsum salt lake facies in the Xiangcheng depression and fresh water lake facies in the Nanyang depression were analysed and investigated. As a result, the fatty acids in immature oils of various salt lake depressions are composed of saturated n-fatty acids, unsaturated n-fatty acids, branched fatty acids, isoprenoid fatty acids and fatty acid ethyl esters with different abundances. The carbon number of fatty acids is between C<sub>12</sub> to C<sub>30</sub> major at C<sub>16</sub> and C<sub>18</sub> and the short-chain homologues are predominant with a strong even / odd predominance. The unsaturated n-fatty acids are mainly composed of C<sub>16:1</sub><sup>9</sup> C<sub>18:1</sub><sup>9</sup> and C<sub>18:1</sub><sup>11</sup> fatty acids, and the UFA / TFA values ranged between 0.013 to 0.091 (average values: 0.042). The branched fatty acids are composed of C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub> iso-anteiso-fatty acids and C<sub>14</sub> ~ C<sub>21</sub> isoprenoid fatty acids (except for C<sub>18</sub>). These results and

the low  $C_{16} / C_{18}$ 、 $C_{18:1}$  values indicate that the source materials of the immature oils are mainly bacteria、algae and the bacterial alternated products of higher plants and aquatic organisms. Thus, the composition and distribution features of fatty acids in immature oils can be used to explain the sources of primary organic matter in these various deperssions. On the other hand, the  $C_{11} \sim C_{25}$  ethyl esters of fatty acids with laoe even / odd predominance found in various sedimentary environments clemonstrate that the fatty acids can present as esters in geological bodies.

Key words immature oil fatty acids ethyl ester of fatty acid salt lake facies.

## 1 前言

Cooper根据近代沉积物中正构烷烃具有奇碳优势而脂肪酸具有相似碳数分布的偶碳优势的特征,提出了沉积物中正构烷烃是由脂肪酸脱羧基形成〔1,2〕。Jurg和Eisma、Shimoyma和Jones将脂肪酸与粘土矿物和碳酸岩一起加热进行模拟实验,形成了正构烷烃〔3,4〕。因此,许多学者对烃源岩和原油中脂肪酸及其酯类化合物进行了深入的研究。史继扬等〔5〕通过对第四系沉积物和第三系低熟烃源岩中脂肪酸的分布和热模拟实验表明,沉积物和烃源岩中含有很高含量的脂肪酸,主要为结合态脂肪酸,它们对过渡带气、低熟油的生成贡献很大。向明菊等〔6〕及王铁冠等〔7〕研究了脂肪酸的类型、分布和生烃意义。本文研究了河南探区不同生油凹陷低熟油中脂肪酸的组成、分布特征和生烃意义。

## 2 分析方法

取原油样品适量,用石油醚沉淀除去沥青质后过氧化铝/二氧化硅色谱柱,除去饱和烃和芳烃后用甲醇洗脱得非烃组份。非烃皂化除去中性非烃后得酸性非烃,酸性非烃酸化后用14%三氟化硼甲醇溶液酯化得到脂肪酸甲酯。脂肪酸酯化产物用色谱和色谱-质谱-计算机联用仪分析鉴定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 正构饱和脂肪酸

低熟油正构饱和脂肪酸组成的碳数分布范围:泌阳凹陷碱湖相一般为 $nC_{12} \sim nC_{26}$ ,南阳凹陷淡水湖相为 $nC_{12} \sim C_{29}$ ,周口坳陷盐湖相范围较宽,为 $nC_{12} \sim nC_{30}$ (图1、表1)。从脂肪酸系列化合物的相对丰度来看,均以 $nC_{21}$ 前脂肪酸占优势, $nC_{-21}/nC_{+22}$ 值一般为4.94~61.84,泌阳凹陷云2井最高,可达208.12。低碳数脂肪酸占优势的分布特征说明,其母质来源主要是菌藻类低等水生生物。

低熟油正构脂肪酸系列化合物中,除襄9井(2800.64m)外,主峰碳数均为相对丰度异常高的 $nC_{16}$ 和 $nC_{18}$ 脂肪酸。藻类活体和近代沉积物中的藻类,均含有很丰富的 $nC_{16}$ 和 $nC_{18}$ 饱和脂肪酸和同碳数的不饱和脂肪酸〔8〕。许多藻类以 $nC_{16}$ 饱和脂肪酸为主并含有大量十八碳烯酸,在水体中呈溶解态有机质,是颗粒有机质中的主要成分。在硅藻中,由于叶绿体结构的关系, $nC_{18}$ 脂肪酸含量很低。因此, $nC_{16}$ 和 $nC_{18}$ 脂肪酸的相

对丰度及其比值的差异，可能是菌藻类母质输入不同而引起的结果。由表1可知，南阳、泌阳凹陷低熟油脂肪酸nC /nC 值较低，为0.90~1.82，平均值1.29。周口坳陷低熟油该比值较高为2.21~3.00，平均值2.61。这可能与某些藻类的输入较多有关。

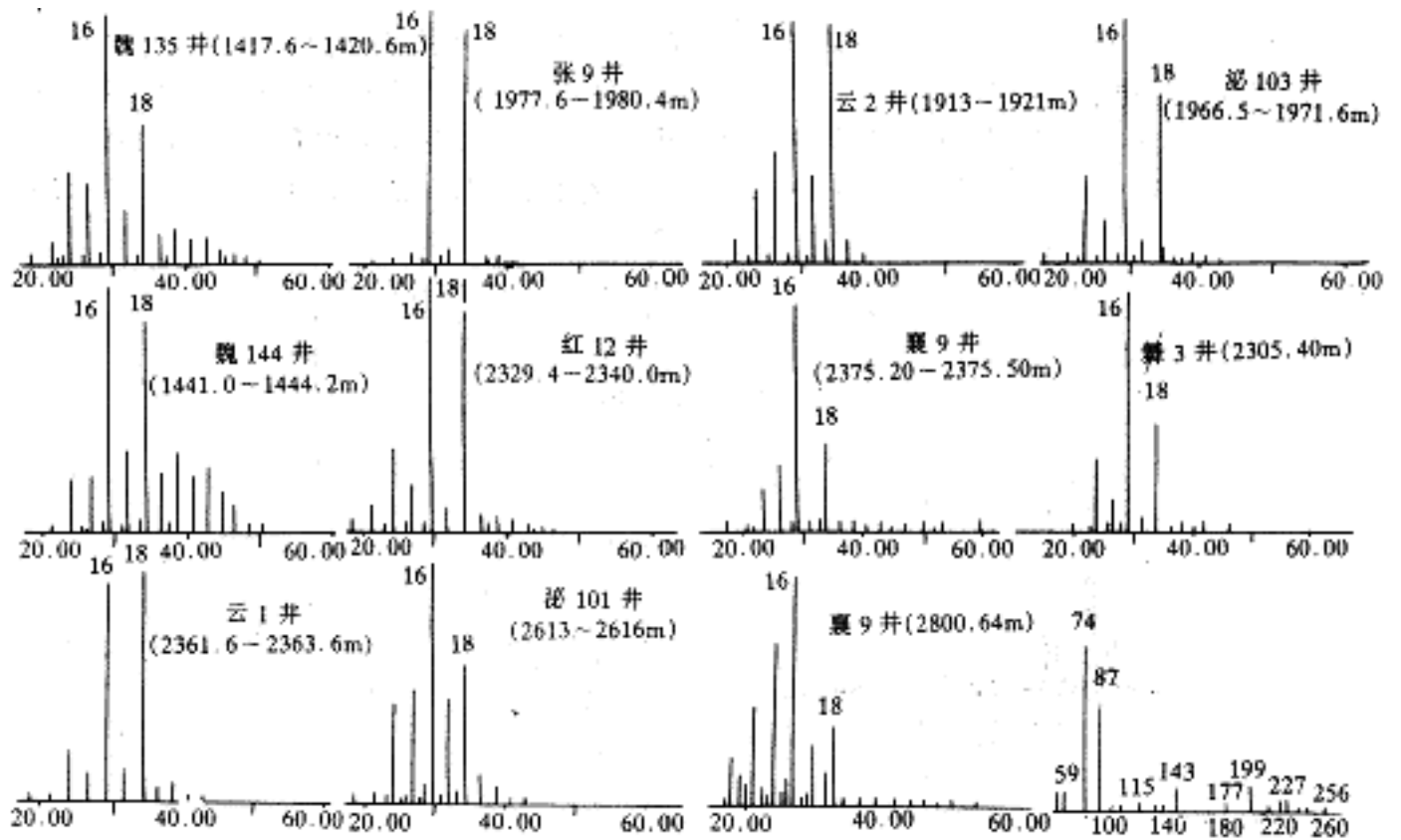


图1 低熟油脂肪酸(甲酯)m/z 74质量色谱图和nC<sub>15</sub> -<sub>0</sub>脂肪(甲酯)质谱图

Fig.1 M/ 74 mass chromatogram of atty acids(methyl esters) in Henan immature oils and spectrum of nC<sub>15</sub> : o acid (methyl ester)

表1 低熟油中正构脂肪酸的碳数分布特征

Table 1 Carbon number distribution features of n-fatty acids in Henan immature oils

地区	井号	井段(米)	产层	古水体盐度	沉积环境	正构脂肪酸					
						(碳数)/ (范围)	峰型	* 主峰碳	EOP值	(nC <sub>16 0</sub> )/ (nC <sub>18 0</sub> )	(nC <sub>21 0<sup>-</sup></sub> )/ (nC <sub>22 0<sup>+</sup></sub> )
南阳凹	张9	1977.6-1980.4	Eh <sub>2</sub>	淡	较深湖	14-23	单	16,18	21.12	1.10	61.84
	红12	2329.4-2340.6	Eh <sub>2</sub>			12-26	单	18,16	7.56	0.99	35.19

陷	魏	1417.6-	Eh <sub>3</sub>	水	相	12-27	单	16,18	3.59	1.82	9.99
	魏 144	1441.0- 1444.2	Eh <sub>2</sub>			13-29	单	16,18	2.88	1.21	4.94
泌 阳 凹 陷	云2	1913.0- 1921.0	Eh <sub>2</sub>	咸 水	碱 湖 相	12-22	单	16,18	2.80	1.03	208.12
	云1	2361.6- 2363.6	Eh <sub>3</sub>			12-24	单	18,16	7.52	0.90	65.65
	泌 103	1966.5- 1971.6	Eh <sub>2</sub>			12-26	单	16,18	7.79	1.49	30.76
	泌 101	2613.0- 2616.0	Eh <sub>3</sub>			12-26	单	16,18	1.83	1.79	46.88
襄 城 凹 陷	襄9	2375.22- 2375.5	Eh <sub>2</sub>	咸 水	盐 湖 相	12-30	单	16,18	4.90	2.62	7.13
	襄9	2800.64	Eh <sub>3</sub>			12-30	单	15,16	2.02	3.00	10.88
舞 阳 凹 陷	舞3	2305.4	Eh <sub>2</sub>	咸 水		12-30	单	16,18	8.90	2.21	10.47

$$\bullet * \text{EOP 值} = \frac{(nC_{16:0} + nC_{18:0}) \times 4}{nC_{15:0} + 6 \times C_{17:0} + nC_{19:0}}$$

低熟油正构饱和脂肪酸具显著的偶碳优势，EOP值一般为2.02~8.90。南阳凹陷张9井低熟油脂肪酸EOP值可高达21.12。虽然EOP值在不同凹陷有所差异，但总体反映了原油成熟度较低的特征。随着埋藏深度的增加，热演化程度的加深，低熟油正构脂肪酸EOP值减小，反映了成熟度相对升高的总趋势(表1)。

### 3.2 正构不饱和脂肪酸

在m/z 55质量色谱图上可判识正构不饱和脂肪酸。m/z 55是具双键的质量碎片离子C<sub>4</sub>H<sup>+</sup><sub>7</sub>，在质谱图上为基峰(图2)。

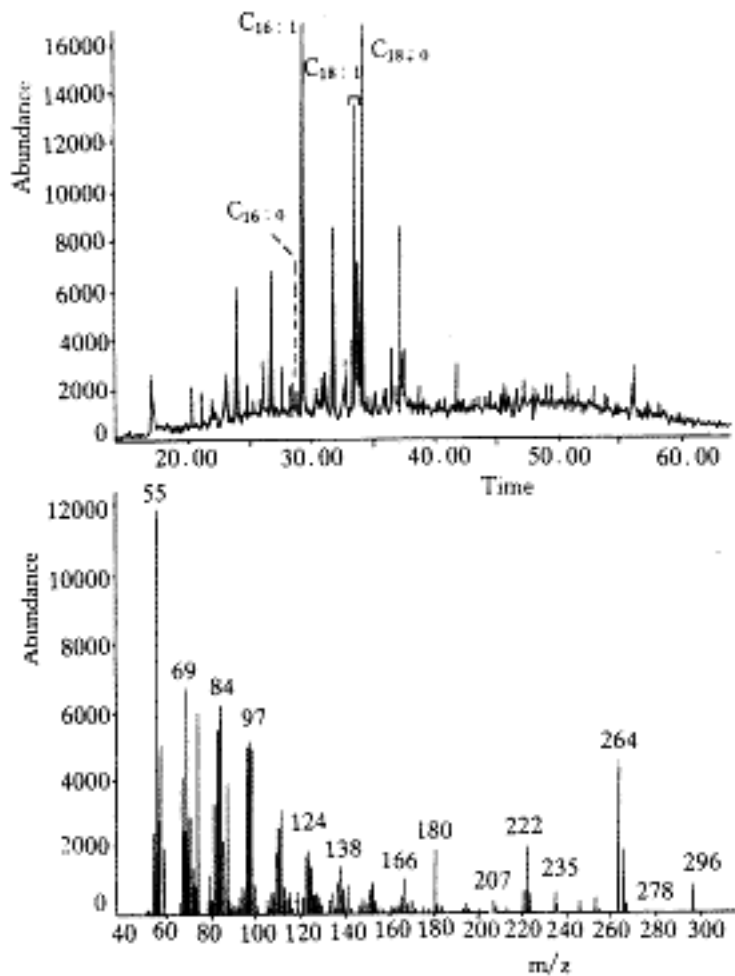


图2 低熟油正构不饱和脂肪酸  
(甲酯) $m/z$  55质量色谱图和  
 $nC_{18:1}$  不饱和脂肪酸(甲酯)质谱图

Fig.2 M/Z 55 mass chromatogram of unsaturated fatty acids (methyl esters) in Henan mmature oils and spec trum of  $nC_{18:1}$  unsaturated fatty acid (methly ester)

低熟油中鉴定出的正构不饱和脂肪酸有： $nC_{16:1}^9$ 、 $nC_{18:1}^9$ 和 $nC_{18:1}^{11}$ ，

$^9$ 和 $^{11}$ 表示双键碳的位置。其谱峰位于同碳数饱和脂肪酸谱峰前侧。不饱和脂肪酸与总脂肪酸的比值(UFA/TFA值)一般为0.013~0.091，平均值0.042。云2井低熟油脂肪酸的UFA/TFA值最高，可达0.12。从各凹陷单井或相近单井分析资源来看，随着热演化程度的增加该比值逐渐减小(表2)。

不饱和脂肪酸 $nC_{16:1}/nC_{18:1}$ 比值，硅藻纲和金藻纲生物体可达10和4。而某些菌类该比值却很低，如可产生顺十八碳烯酸的菌种 $nC_{16:1}/nC_{18:1}$ 值仅为0.02左右<sup>[9]</sup>。低熟油中不饱和脂肪酸的该比值为0.029~0.38，平均值0.22。由此可见，菌藻类或强烈的细菌改造水生藻类和部分高等植物的产物是脂肪酸的主要来源。这也是低熟油早期成烃的重要物质来源。

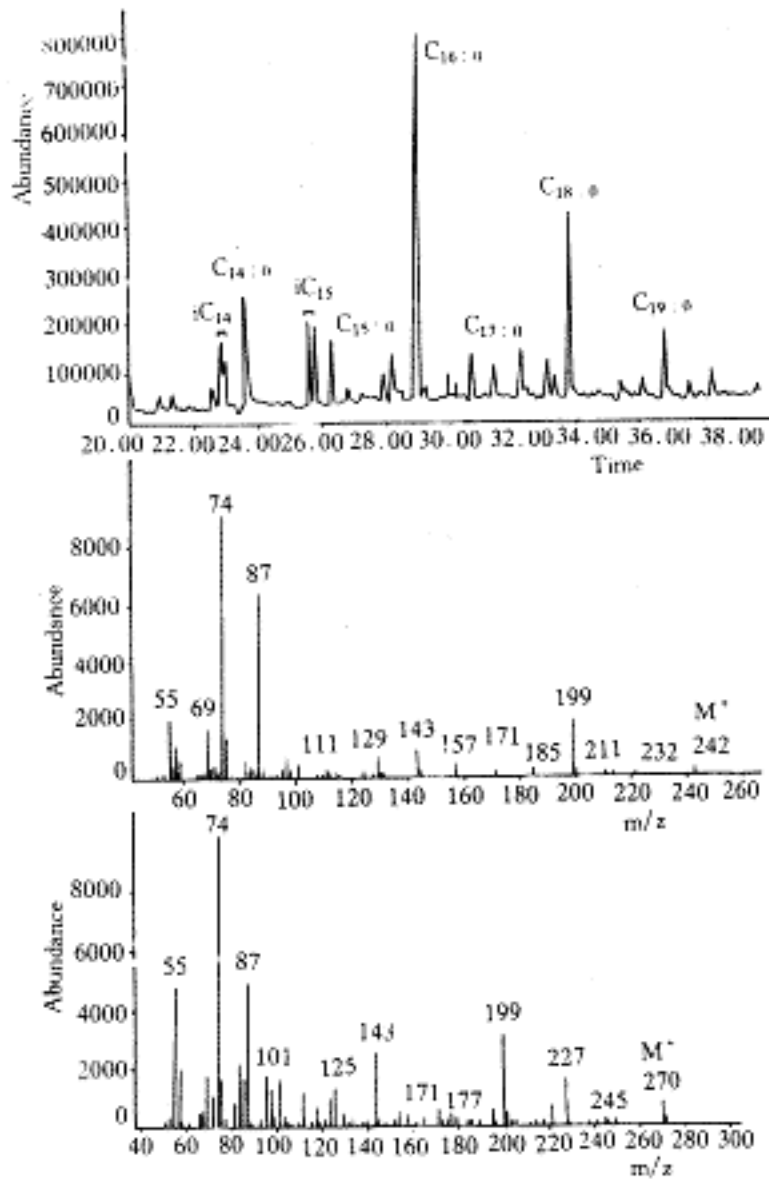


图3 低熟油脂肪酸(甲酯)总离子流图和 $C_{14}$ 、 $C_{16}$ 支链脂肪酸(甲酯)质谱图

Fig.3 Total ion chromatogram of fatty acid (methyl ester) in immature oil and spectrums of  $C_{14}$ 、 $C_{16}$  branched fatty acids (methyl esters)

### 3.3 支链脂肪酸

低熟油中，一般在 $nC_{14} \sim nC_{16}$ 脂肪酸谱峰之前均检出同碳数的一对异构体脂肪酸(图3)。前峰为异构(2-甲基)脂肪酸、后峰为反异构(3-甲基)脂肪酸。在 $m/z$  88质量色谱图上还检出了除 $iC_{18}$ 外的 $iC_{14} \sim iC_{21}$ 类异戊二烯酸(图4、图5)。该类化合物在总离子流色谱图上丰度很低。

除某些不完善的真菌、霉菌和青霉菌属细菌能合成支链脂肪酸外，大多数真菌和其它生物都不能合成支链酸类<sup>[9]</sup>。因此，通常将原油和沉积物(岩)中的支链脂肪酸认为来源于细菌。河南探区低熟油中支链脂肪酸的检出说明细菌生源物质较为丰富。

表2 低熟油样品中不饱和脂肪酸的碳数分布特征

Table 2 Carbon number distribution features of unsaturated fatty acids in Henan immature oils

地 区	井 号	$\frac{nC_{16:1}\Delta^9}{nC_{16:0}}$	$\frac{nC_{18:1}\Delta^9}{nC_{18:0}}$	$\frac{nC_{18:1}\Delta^{11}}{nC_{18:0}}$	$\frac{nC_{16:1}}{nC_{18:1}}$	$\frac{UFA}{TFA}$
南 阳 凹 陷	张9	0.04	0.094	0.082	0.22	0.091
	红12	0.052	0.12	0.14	0.22	0.066
	魏135	0.032	0.17	0.14	0.38	0.038
	魏144	0.042	0.062	0.18	0.11	0.013
泌 阳 凹 陷	云2	0.012	0.02	0.22	0.029	0.12
	云1	0.021	0.52	0.025	0.24	0.018
	泌103	0.02	0.16	0.18	0.15	0.073
	泌101	0.037	0.18	0.22	0.095	0.059
襄 城 凹 陷	襄9(浅)	0.06	0.10	0.066	0.34	0.034
	襄9(深)	0.089	0.18	0.083	0.36	0.014
舞 阳 凹 陷	舞3	0.042	0.13	0.032	0.26	0.013

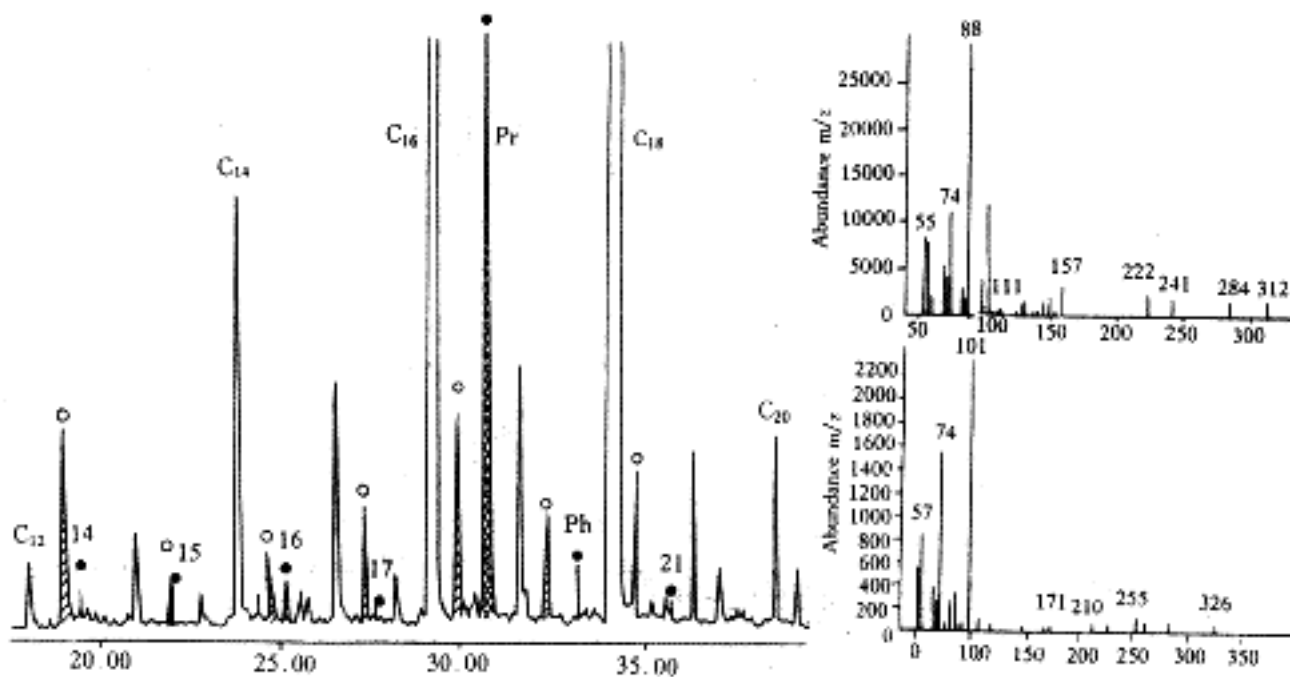


图4 低熟油类异戊二烯酸(甲酯)m/z 88质量色谱图和Pr酸、Ph酸(甲酯)质谱图

Henan immature oils and spectrums of pristanal fatty acid、phytanal fatty acid (methyl esters)

在类异戊二烯酸系列中，姥鲛烷酸和植烷酸是植醇向烷烃演化的中间产物，它的检出是低熟油的标志之一。

### 3.4 脂肪酸乙酯系列化合物

在低熟油样品m/z 88质量色谱图上检出了脂肪酸乙酯系列化合物(图5、表3)。该类化合物和正构饱和脂肪酸的显著差异是偶碳优势明显减弱，后者EOP值平均值为6.45；前者为0.46~1.75，平均值1.16。云2井和泌101井低熟油脂肪酸乙酯EOP值最低，分别为0.46和0.62，具奇碳优势。

生物体中不存在脂肪酸乙酯，低熟油中的脂肪酸乙酯应为沉积成岩作用早期生物化学作用的结果。我们在柴达木盆地马海和察尔汉盐湖近代沉积物中均检出完整的脂肪酸乙酯系列化合物(未发表资料)。自然界中的脂肪酸主要以结合态形式存在〔5〕。游离态脂肪酸因含较活泼的羧基官能团，在无机催化和生物作用下很容易与羧基起反应，生成结合态的酯。沉积物和生油岩中游离的脂肪酸与醇类或干酪根中的羟基结合而成酯类化合物。在热力学作用下，生油岩成烃过程中它们以酯类化合物的形式进入低熟油中。

表3 低熟油中脂肪酸乙酯的碳数分布特征

Table 3 Carbon number distribution features of ethyl esters of fatty acids in Henan immature oils

地 区	井 号	碳数范围	峰 型	主峰碳	EOP
南 阳 凹 陷	张9	15-17	单	16	-
	红12	13-16	单	16	-
	魏135	11-24	单	16	1.35
	魏144	13-25	单	16	1.09
泌 阳 凹 陷	云2	12-21	单	15,17	0.46
	云1	12-21	单	16	1.75
	泌103	12-20	单	16	1.13
	泌101	12-20	单	17	0.62
襄 城 凹 陷	襄9(浅)	11-25	单	16	1.19
	襄9(深)	11-25	单	15	1.47
舞 阳 凹 陷	舞3	12-21	单	16	1.41

$$EOP = \frac{4 \times (C_{16} + C_{18})}{C_{15} + C_{17} \times 6 + C_{19}}$$



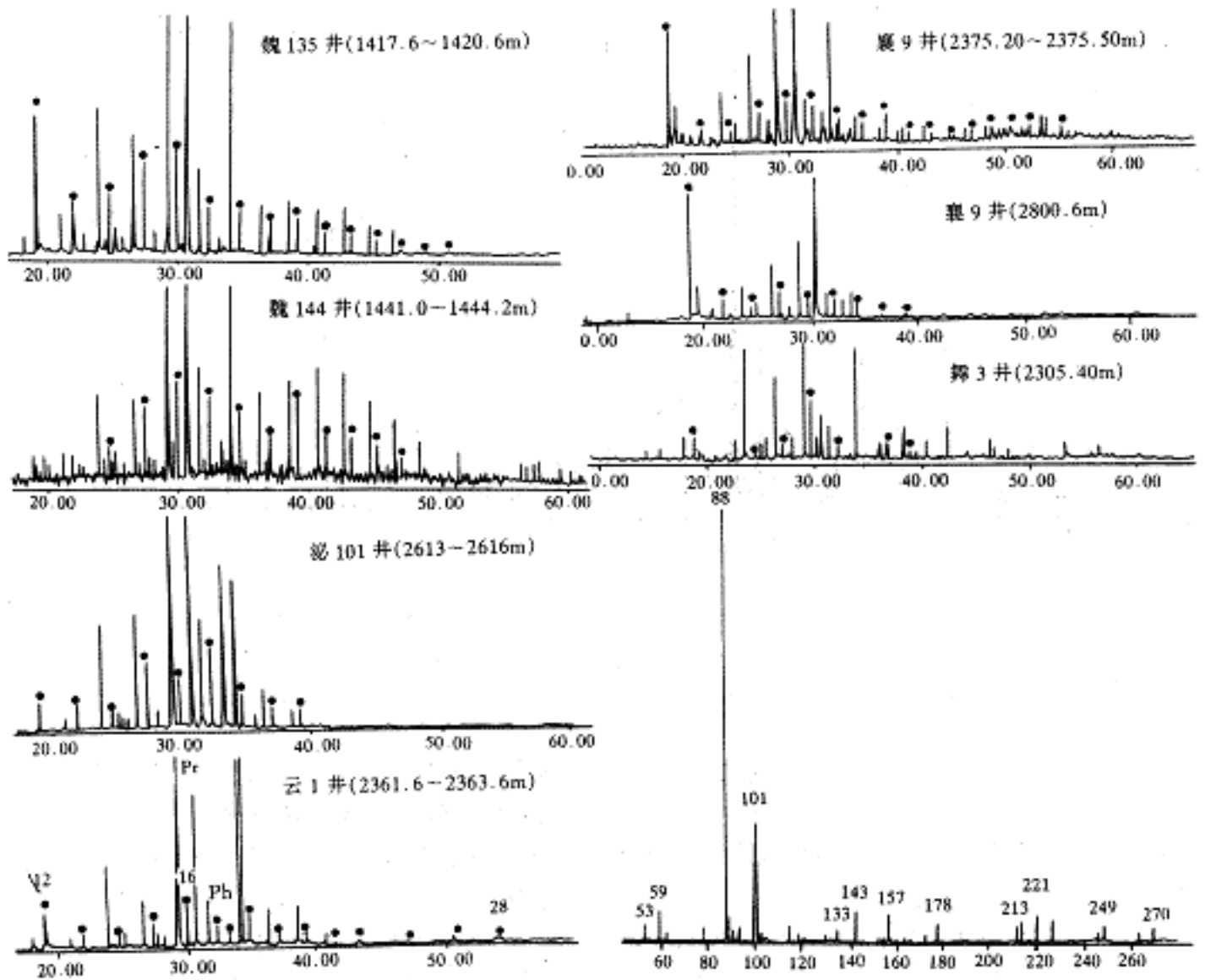


图5 低熟油脂肪酸乙酯m/z 88质量色谱图和nC<sub>15:0</sub>脂肪酸乙酯质谱图

Fig.5 M/z 88 mass chromatogram of ethyl esters of fatty acids in Henan immature oils and spectrum of nC<sub>15:0</sub> ethyl ester of fatty acid

综上所述,从各凹陷原油中脂肪酸的组成和分布来看,原油均具低熟油特征。原油正构饱和脂肪酸偶碳优势明显并检出了烯酸和类异戊二烯酸。随着热演化程度的增加,低熟油成熟度相对升高,EOP值、UFA/TFA值(不饱和脂肪酸与总脂肪酸比值)等指标均为减小的趋势。原油中的脂肪酸主要以nC<sub>21</sub>前低碳数为主,并具异常高丰度的nC<sub>16</sub>和nC<sub>18</sub>脂肪酸及异构脂肪酸,说明菌藻类低等水生生物为低熟油提供了相当丰富的物质来源。这里值得注意的是云2井低熟油,从正构脂肪酸分布特征来看,EOP值较埋深较深的云1井低,为2.80,成熟度相对较高。但检出的不饱和脂肪酸是所有分析样品中的最高值,UFA/TFA值为0.12,其余原油为0.013~0.091,平均值0.042。脂肪酸乙酯表现为较强的奇碳优势,EOP值为0.46(OEP值为2.17)。总体反映了较云1井低熟油成熟度相对较低的特性。

各凹陷低熟油脂脂肪酸的组成和分布特征虽有差异,但基本反映了菌藻类低等水生生物和陆源有机质的细菌改造产物是沉积成岩早期烃类生成的物质基础。

本研究工作得到了黄第藩教授的支持和指导,在此致谢。

国家自然科学基金(49572123)资助

作者单位:张松林 西北师范大学地理系 兰州 730070

崔明中 李振西 王有孝 范璞 中国科学院兰州地质研究所 兰州

730000

## 参考文献

- 1 Cooper J E. Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir water. *Nature*, 1962, 193:744 ~ 746
- 2 Cooper J E, Bray E E. A postulated role of fatty acids in petroleum formations, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1963, 27:1113 ~ 1127
- 3 Jurg J W, Eisma E. Petroleum hydrocarbons: generation from fatty acids. *Science*, 1964, 144:1451 ~ 1452
- 4 Shimoyama A, Jones W P. Formation of alkanes from fatty acids in the presence of  $\text{CaCO}_3$ , *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, 36:87 ~ 91
- 5 史继扬, 向明菊, 屈定创等. 氨基酸、脂肪酸对过渡带气、低熟原油形成的意义. *沉积学报*, 1995, 13(2):33 ~ 43
- 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 王铁冠, 钟宁宁. 低熟石油的形成机理与分布. 北京:石油工业出版社, 1995. 64 ~ 73, 146 ~ 148
- 8 Teichmuller M. Origin of the petrographic constituents of coal, In: Stach E, et al, eds. *Stach's Textbook of Coal Petrology*. Gebruder Borntraeger, Berlin 1982. 219 ~ 294
- 9 约翰斯 R B. 沉积记录中的生物标志物. 王铁冠等译. 北京:科学出版社, 1991. 171 ~ 177.

收稿日期: 1998-11-11

# 盐湖相低熟油脂肪酸的组成与分布特征

作者: 张松林 崔明中 李振西 王有孝 范璞 Zhang Songlin Cui Mingzhong Li Zhenxi Wang

作者单位: 张松林, Zhang Songlin(西北师范大学地理系, 兰州, 730070), 崔明中, 李振西, 王有孝, 范璞, Cui Mingzhong, Li Zhenxi, Wang Youxiao, Fan Pu(中国科学院兰州地质研究所, 兰州, 730000)

刊名: 沉积学报 ISTIC PKU

英文刊名: ACTA SEDIMENTOLOGICA SINICA

年, 卷(期): 1999, 17(1)

被引用次数: 7次

## 参考文献(9条)

1. Cooper J E [Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir water](#)[外文期刊] 1962
2. Cooper J E; Bray E E [A postulated role of fatty acids in petroleum formations](#) 1963
3. Jurg J W; Eisma E [Petroleum hydrocarbons: generation from fatty acids](#)[外文期刊] 1964
4. Shimoyama A; Jones W P [Formation of alkanes from fatty acids in the presence of CaCO<sub>3</sub>](#)[外文期刊] 1972
5. 史继扬; 向明菊; 屈定创 [氨基酸、脂肪酸对过渡带气、低熟原油形成的意义](#) 1995(02)
6. 向明菊; 史继扬; 周友平 [不同类型沉积物中脂肪酸的分布、演化和生烃意义](#) 1997(02)
7. 王铁冠; 钟宁宁 [低熟石油的形成机理与分布](#) 1995
8. Teichmuller M [Origin of the petrographic constituents of coal](#) 1982
9. 约翰斯 R B; 王铁冠 [沉积记录中的生物标志物](#) 1991

## 引证文献(7条)

1. 张在龙, 许国梁, 叶天旭, 蔺五正, 劳永新 [天然矿物存在下脂肪酸酯水解生烃的影响因素研究](#)[期刊论文]-沉积学报 2003(4)
2. 宋明芝, 张在龙, 张毅, 张红娟, 张国栋, 张翠侦 [有机质对未熟烃源岩低温催化混合酯水解生烃的影响](#)[期刊论文]-西安石油大学学报(自然科学版) 2011(2)
3. 孟任祥, 郑建京, 房玄, 孙敏卓 [低熟泥灰岩、钙质泥岩干酪根脂肪酸的分布特征及赋存形式](#)[期刊论文]-石油与天然气地质 2005(6)
4. 史继扬, 向明菊, 屈定创 [未熟-低熟烃源岩中脂肪酸的热模拟实验及演化](#)[期刊论文]-科学通报 2001(18)
5. SHI Jiyang, XIANG Mingju, QU Dingchuang [Simulation experiments for evolution of fatty acids in immature source rocks](#)[期刊论文]-科学通报(英文版) 2001(24)
6. 妥进才, 张明峰, 王先彬 [鄂尔多斯盆地北部东胜铀矿区沉积有机质中脂肪酸甲酯的检出及意义](#)[期刊论文]-沉积学报 2006(3)
7. 许涛, 王永莉, 张铭杰, 张平中 [超临界萃取技术在泥炭纤维素提纯中的应用与萃取组分特征](#)[期刊论文]-沉积学报 2009(1)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_cjxb199901021.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_cjxb199901021.aspx)