

不同类型沉积物中脂肪酸的分布、演化和生烃意义^①

向明菊 史继扬 周友平 屈定创

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

提 要 对近代海洋沉积物、泥炭、福山凹陷第三系泥岩、茂名盆地第三系油页岩和辽河盆地东部凹陷第三系沉积岩剖面等样品中脂肪酸类型和分布特征进行了分析与研究。结果表明以低等浮游植物为主的沉积中,二元脂肪酸丰度相对比一元酸占优势。随深程度增加,沥青中脂肪酸高碳数相对减少,低碳数相对增高,偶碳优势逐渐消失。在辽河盆地东部凹陷埋深 2 266 m 的泥岩中发现脂肪酸仍具有偶碳优势,证明沉积有机质中偶碳脂肪酸优势可以保存到生油高峰前的较高演化阶段,对低熟原油烷烃的生成和具奇碳优势有重要意义。

关键词 脂肪酸 泥炭 泥岩 油页岩 低熟原油

分类号 P 588. 2/P 618. 130. 1

第一作者简介 向明菊 女 59岁 研究员 有机地球化学

1 前 言

脂肪酸及其酯类与石油成因的研究,可以追溯到六十年初期,当时 Cooper(1962, 1963)发现近代沉积物中正烷烃具奇碳优势,而脂肪酸却具偶碳优势,从而提出沉积物中正烷烃是由脂肪酸脱羧反应失去 CO₂ 后形成的^[1,2]。以后一些学者在实验室用脂肪酸与粘土矿物和碳酸盐加热,证实了脂肪酸可以发生脱反应生成正烷烃 (Jurg and Eisma, 1964; Shimoyama and Jones, 1972)^[3,4]。这引起人们对于沉积物和生油岩中脂肪酸的兴趣, Haddad等 (1992)对处于早期成岩作用阶段的美国 Cape Lookout, N. C. 海洋沉积物中脂肪酸定量测定表明,其数量可占抽提物的 18% 以上^[5],挪威 Andersen等 (1993)对 19个北海油田生油岩进行水热模拟实验,发现其中 3% 的有机碳还可以转变为有机酸^[6],这些研究表明沉积物和生油岩中含有大量结余脂肪酸。如果查清它们在沉积物和生油岩中的赋存形式、分布特征以及演化规律等,对于认识脂肪酸及其酯类与石油成因的关系将有重要作用,本文则报导作者在这方面对不同类型沉积物和生油岩研究的结果

2 样品与方法

为了兼顾不同类型有机质,本研究采集了干酪根类型为 I 型的南海沉积物取芯 (NH) 干酪根类

型为 III 型的浅层埋藏泥炭 (LT) 和干酪根属 II₁ 型的生油岩—茂名油页岩 M₂ 和福山凹陷泥岩 FS2 以及辽河盆地东部凹陷荣 16 井不同埋深的岩样 (表 1) 其中 LT 是广东茂名下第三系油页岩组,为近海湖相沉积物,具有有大量陆源高等植物输入,含有奥利烯、升萜烯等生物标志物^[7]。FS2 泥岩采于福山凹陷始新统流沙港组一段的灰色泥岩。

表 1 分析研究样品

Tble. 1 Samples for the analysis and study

样号	样品简介
NH	南海海洋沉积物,埋深 < 50cm
LT	广东茂名泥炭,埋深 1.4- 1.5m
FS2	福山凹陷下第三系流沙港组泥岩,埋深 1714m
M2	茂名盆地第三系油页岩组油页岩,露天开采
Lm1	辽河盆地东部凹陷荣 16井下第三系东营组泥岩,埋深 1414m
Lm6	辽河盆地东部凹陷荣 16井下第三系沙河街一段泥岩,埋深 1675m
Lm7	辽河盆地东部凹陷荣 16井下第三系沙河街一段泥岩,埋深 1788m
Lm9	辽河盆地东部凹陷荣 16井下第三系沙河街一段泥岩,埋深 2086m
Lm11	辽河盆地东部凹陷荣 16井下第三系沙河街一段泥岩,埋深 2225m
Lm13	辽河盆地东部凹陷荣 16井下第三系沙河街一段泥岩,埋深 2266m

样品分析方法参见前文^[9]。

3 结果与讨论

对样品分析后,多数样品的沥青中均检测出了

① 国家自然科学基金资助项目 (基金编号: 49472112)

收稿日期: 1996- 09- 12

一系列一元脂肪酸和 α, ω 二元脂肪酸, 各样品中脂肪酸的种类和分布特征不尽相同, 现分述于后:

(1) 南海沉积物只检测出一元脂肪酸, 未发现二元酯肪酸。一元脂肪酸碳数分布为 $C_{12} - C_{29}$, 其中主峰为 C_{16} , 整体分布呈一组低碳峰占优势的类型, 具明显偶碳优势, $C_{12} - C_{20}$ 含量是整个脂肪酸的主体 (图 1d)。

(2) 福山凹陷一元酸碳数分布为 $C_{20} - C_{32}$, 主峰为 C_{28} , 整体分布形状呈一组高碳峰占优势形式, 具明显偶碳优势, 主体部分为 $C_{22} - C_{30}$ 。此外, 有少量二元酸, 碳数分布为 $C_{14} - C_{31}$, 含量相当于一元酸的 1/5。整体分布呈两组峰型, 第一组峰为 $C_{14} - C_{20}$, 第二组峰为 $C_{21} - C_{31}$, 都具有一定偶碳优势 (图 1c)。

(3) 茂名油页岩一元酸碳数分布为 $C_{18} - C_{20}$, 主峰为 C_{12} , 整体分布形状呈一组低碳峰占优势形式, 无明显偶碳优势。二元酸分布为 $C_8 - C_{26}$, 呈两组形, 主峰为 C_{11}, C_{21} , 后组峰大于前组峰, 整体分布呈一组高碳峰分布型, 无明显偶碳优势 (图 1b)。

(4) 广东茂名泥炭的一元酸碳数分布为 $C_{16} - C_{32}$, 呈两组峰型, 主峰为 C_{16}, C_{26} , 第一组峰主要为 $C_{16} - C_{21}$, 第二组峰主要为 $C_{23} - C_{32}$, 两组峰相比, 第二组峰含量高于第一组峰。二元酸碳数分布为 $C_{16} - C_{30}$, 也呈两组峰型, 主峰为 C_{16}, C_{26} , 第二组峰高于第一组, 一元酸与二元酸均具明显偶碳优势。二元酸含量略高于一元酸 (图 1a)。

(5) 荣 16 井不同埋深岩样均有一组高碳一元

酸为主的分布形式, 主峰 C_{28}, C_{30} , 而且埋深 2266m 的岩样中一元脂肪酸仍具偶碳优势 (图 2)。

3.1 脂肪酸与有机质类型

沉积物中有机质的组成结构和分布特征既受有机质输入类型的影响, 也受后期微生物改造成岩演化作用的影响。为了比较母质类型给沉积有机质脂肪酸组成和分布特征带来的影响, 我们选择南海近代海洋沉积物 NH 和广东茂名泥炭样品 LT 的脂肪酸分布图进行对比 (图 1d 图 1a), 南海海洋沉积物的有机输入以低等浮游生物为主, 泥炭的有机输入以高等植物为主, 由于这两个样品都是近代沉积物, 成岩演化作用低, 对其有机质组成结构的改变不大, 它们的脂肪酸特征, 基本上代表两类不同有机母质产生的脂肪酸特征。这些特征主要表现为两方面:

(1) 以藻类和低等浮游生物为母质的南海沉积物的沉积有机质, 一元脂肪酸以一组峰型分布, 并具有一元脂肪酸以 $C_{12} - C_{20}$ 低碳脂肪酸为主的特征, 主峰 C_{16} , 高碳脂肪酸含量低。而以高等植物为母质的广东茂名沼泽相泥炭沉积物, 一元脂肪酸以两组峰形分布, 并具有一元脂肪酸以 $C_{23} - C_{32}$ 的高碳脂肪酸为主的特征, 主峰为 C_{26} , 其次也有一组 $C_{16} - C_{21}$ 的低碳脂肪酸, 主峰为 C_{16} 。

(2) 以藻类和低等浮游生物为母质的南海沉积物, 很少或几乎没有 α, ω 二元脂肪酸。而以高等植物为母质的广东茂名泥炭, 有大量 $C_{16} - C_{30}$ 高碳 α, ω 二元脂肪酸并呈两组峰形分布。其含量接近或超过一元脂肪酸。这种差别主要与它们的生物输入有关, 海洋沉积中有机质主要来自生活于海洋中的浮游生物, 有机组成以类脂物为主, 藻类脂肪酸主要以 C_{16}, C_{18} 为主, 因此它们死亡后带给沉积物中脂肪酸也是以 C_{16}, C_{18} 为主的偶碳脂肪酸。而以高等植物为主生成的泥炭, 由于高等植物中不仅含有以 C_{18} 为主的低脂肪酸, 其树叶、花粉等含有高组脂肪酸与高组醇生成的蜡质成分, 自然会给沉积物带来高碳脂肪酸。此外, 沉积物中二元脂肪酸与高组醇生成的蜡质成分, 自然会给沉积物带来高碳脂肪此外, 沉积物中二元脂肪酸可能与木质素等含氧物质进一步转化有关, 以类脂的成分为主的水生浮游动植物死亡后, 转化形成二元脂肪酸酯类可能性远远小于以木质素、纤维素成分为主的陆生高等植物, 这就会导致海洋沉积物中往往含一元酸而不含或少含二元脂肪酸, 相反, 在以高等植物为主要生物输入的泥炭或沉积物中, 由于高等植物碎屑中含有大量木质素、纤维

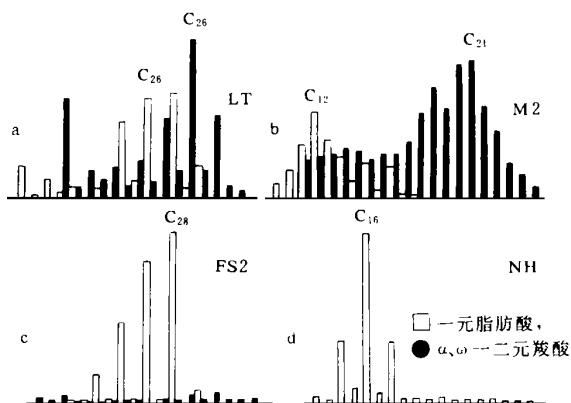


图 1 各类沉积物沥青中脂肪分布

Fig. 1 Distribution of fatty acids in the bitumen of various sediments

素转化来的二元羧酸类,就会使沉积有机质中含有大量结合的二元脂肪酸。因此南海沉积物与泥炭中一元脂肪酸和二元脂肪酸会布特征实际上反映了它们有机母质类型的差异。对比南海沉积物和泥炭这两种典型的以低等浮游为主和以高等植物为主生成的沉积有机质脂肪酸分布特征和上述成因认识,不难想像,湖相沉积物中脂肪酸分布特征也应反映也其中有机质的原始生物类型特征,本研究中的福山凹陷下第三系湖相灰色泥岩 FS2的脂肪酸既有一元脂肪酸又有二元脂肪酸,以一元脂肪酸为主(图 1c),脂肪酸中二元脂肪酸的含量只占 19%,与沼泽相泥炭中脂肪酸分布相比,FS2湖相沉积物中一元脂肪占绝对优势,说明其原始生物中以含类脂物为主的水生动植物占优势,而陆生高等植物输入较少。但与海洋沉积物相比,FS2湖相沉积物中含有一部分与陆生高等植物有成因关系的二元脂肪酸。这又与湖相沉积物往往含有陆源高等植物碎屑输入有关。茂名油页岩 M2也是湖相沉积,除水生动植物作其有机质母源外,有相当一部分陆生高等植物碎屑输入,这可从它的生物标志物如奥利烯等得到证实(傅家谟等,1975)^[7]。因此茂名油页岩中脂肪酸分布岩原始有机质有两大类型,一类是低等水生浮游动植物,它是沉积物中低碳一元脂肪酸的主要物源,一类是陆生高等植物碎屑,它是油页岩中二元脂肪的主要来源

3.2 脂肪酸与有机质演化

过去研究近代沉积物中有丰富的脂肪而且都具有偶碳优势(Abelson et al, 1964)^[8],而近代沉积物中的正烷烃多具奇碳优势,认为它们是偶碳脂肪酸脱羧后的产物(Cooper, 1962)^[1]。但很少报导生油岩中脂肪酸的分布,事实上生油岩中仍含有相当数量的一元脂肪酸,这些脂肪酸的分布特征不仅与沉积物有机质类型有关,还与有机质的演化程度以及脂肪酸的生烃转化有关

作者曾用处于早期成岩演化阶段的辽河盆地东部凹陷下第三系泥岩在 175°C、250°C、300°C 加热 100 h 后,发现脂肪酸的偶碳优势逐渐丧失(史继扬等 1995)^[9]。这可能是由几方面因素影响的结果,一方面可能是具有偶碳优势的高碳一元脂肪酸转变成了正烷烃,使得较高演化阶段的岩样中高碳一元脂肪酸相对减少,偶碳优势丧失。另一方面可能是一部分高碳一元脂肪酸随演化程度增高而转变成短链脂肪酸,较高演化阶段岩样中低碳一元脂肪酸相对增

高。还有一方面的原因可能是随演化程度增高,干酪根中结合的一元低碳脂肪酸进入沥青中非烃组分中,使沥青最后表现为含有相对较高含量的低碳脂肪酸,因为岩石干酪根的模拟实验已证实其结合脂肪酸有从高碳向低碳演化的趋势(史继扬等, 1995)^[9]。根据这个研究结果,对照福山凹陷下第三系生油岩 FS2和茂名油页岩中脂肪酸分布,由于 FS2岩样仍表现为高碳一元脂肪酸占优势,并有偶优势(图 1c),可以认为春演化程度相对较低,而茂名油页岩 M2的一元脂肪酸以低碳数占优势,并且无偶碳优势(图 1b),春演化程度应比较高。

此外,干酪根的势模拟实验表明,干酪根比沥青含相对较多的二元脂肪酸,当 R_o 为 0.44% 的辽河东部凹陷下第三系泥岩在 175°C 加热 100 h 后,其干酪根中二元脂肪酸已无偶碳优势。对比本研究的样品,从图 1a 图 1c 可见,泥炭和福山凹陷 FS2泥岩中的二元脂肪酸均有偶碳优势,EOP 值分别为 5.6 和 2.6,说明它们的演化程度较低,而茂名油页岩的脂肪酸中具有大量二元脂肪酸,而且 EOP 值为 1.1,已无偶碳优势,可见茂名油页岩的演化程度确实可较高。

3.3 脂肪酸与低熟油烷烃

过去的研究^[9]和本研究表明近代沉积物和低演化阶段生油岩中,无论是沥青或干酪根,都含有数量的脂肪酸,而且本已证明沉积有机质的类型和演化程度对脂肪酸的分布和演化有重要的影响,因此从脂肪酸演化生烃的认识来看,不同类型和不同演化程度的沉积有机质,对油气烃类的生成和特征将有不同的贡献作用,如具有明显偶碳优势一元脂肪酸的低演化阶段沉积有机质,对于生成低熟原油中奇碳优势的正烷烃将起重要作用,而以无偶碳脂肪酸为主和演化程度较高的沉积有机质,则对形成不具奇碳优势的正烷烃和低数正烷烃有贡献作用。为此,作者特地在辽河盆地东部凹陷以荣 16 井取芯样建立了一个剖面,对不同埋深的第三系沉积岩中脂肪酸进行研究,图 2 为从 1414 m 的东营组至 2266 m 的沙街组二段岩样中的脂肪酸分布,从图 2 可见所有岩样都有一组具偶碳优势的一元脂肪酸,而且势解分析表明埋深 2266 m 的 Lm 13 岩样 T_{max} 为 420°C,接近生油门限时的成熟度。由此可以认为该剖面生油页中有机质有利于生成具有奇碳优势的正烷烃,沉积有机质中偶碳优势的脂肪酸在生油岩中很好地保存至接近生油门限的演化阶段,因此,作为

一种生烃的母质,它们在这个阶段的存在,还说明在达到高峰之前,生油岩一直具有可以从偶碳的脂肪酸生成具奇碳优势正烷烃的潜力,这对于我们认识低熟原油烃类的生成和某些低熟原油正烷烃中仍具有一定奇碳优势的现象提供了重要依据

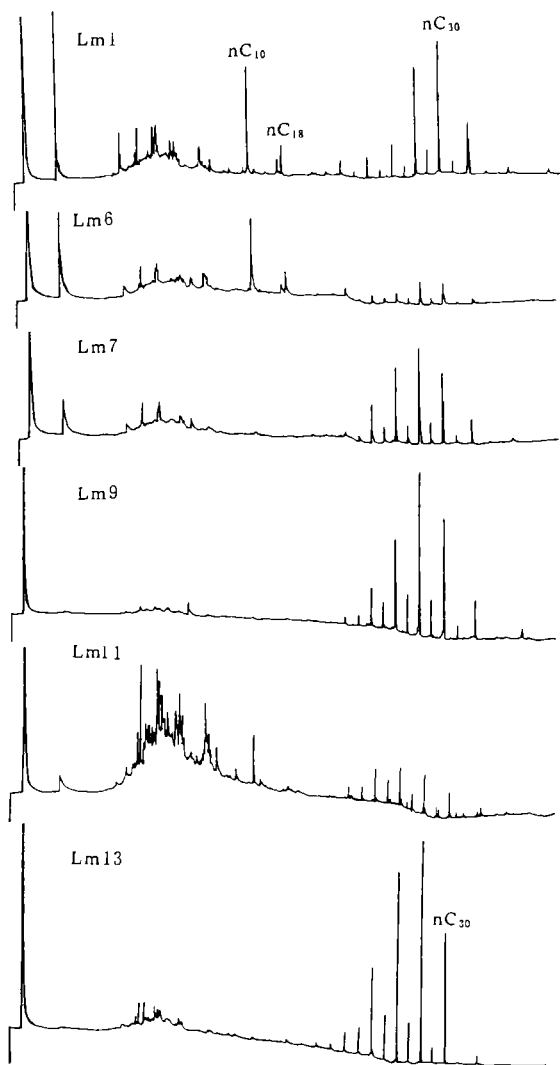


图2 荣16井岩石沥青脂肪酸(甲酯)色谱

Fig. 2 Chromatogram of fatty acids(methyl ester) of the bitumen in rocks of the Rong-16 well

4 结论

通过对南海海洋沉积物、广东茂名苏村泥炭、福山凹陷第三系泥炭、茂名盆地第三系油页岩以及辽河盆地东部凹陷荣16井第三系剖面沉积岩等的脂肪酸研究,得到下述几点认识:

(1) 沉积物中脂肪酸的类型和分布特征与沉积有机质类型密切相关,以低等浮游动植物为主的海洋沉积物沥青中,脂肪酸以一元脂肪酸占绝对优势,并呈低碳数占优势的分布。以水生动植物为主并具有陆源高等植物碎屑输入的湖相沉积物,脂肪酸以一元脂肪酸为主,但呈两组峰型分布,高碳组占优势,此外有一定丰度的二元脂肪酸存在。以陆生高等植物为主要输入的沼泽相沉积物,脂肪酸中一元脂肪酸和二元脂肪酸分布特征与湖相沉积物相似,但二元脂肪酸相对丰度较高,占主要优势。

(2) 沉积物中脂肪酸的分布形式和偶碳优势与演化程度有关,随演化程度增加,沉积物沥青中高碳数脂肪酸相对减少,低碳数相对增高,偶碳优势逐渐消失,这可能与它们脱羧生烃和高碳数脂肪酸转化为低碳数酸以及干酪根中无偶碳优势酸随干酪根降解进入沥青非烃中有关,因此,可根据沥青中脂肪酸分布判断有机质的相对演化程度,相比之下,福山凹陷FS2岩样有机质的演化程度低于茂名油页岩M2的有机质。

(3) 辽河盆地东部凹陷荣16井岩芯剖面中脂肪酸分布特征表明,沉积有机质中偶碳脂肪酸优势可以保存到生油高峰前的较高演化阶段,它们可以作为一种生烃母质,对低熟原油烃类的生成和使其正烷烃具奇碳优势有重要意义。

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 and E E Bray. A postulated role of fatty acids in petroleum formations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1963, 27: 1113-1127.
- [3] Jurg J W and E Eisma, 1964, Petroleum hydrocarbons generation from fatty acids. *Science*, 1964, 144: 1451-1452.
- [4] Shimoyama A and W P Jones. Formation of alkanes from fatty acids in the presence of CaCO_3 . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, 36: 87-91.
- [5] Haddad R I. Quantifying early diagenesis of fatty acids in a rapidly accumulating coastal marine sediment. *Org. Geochem*, 1992, 19(1-3): 205-216.
- [6] Andersen, B T Barth and T Thordsen, 1993, Generation potential of carbon dioxide and organic acids from North Sea source rocks, yields and carbon isotopic composition. *Organic Geochemistry*, Poster Session from the 16th International Meeting on Organic Geochemistry, Stavanger, 1993 (Editor Kjell Oygard), Falch Hurtigtrykk.
- [7] 傅家谟,徐芬芳,陈德玉等. 茂名油页岩中生物输入的标志化合

物,地球化学, 1985, (2): 99~ 114.

The Macmillan Co.

[8] Abelson P H, T C Hoering and P L Parker, Fatty acids in sedimentary rocks, In *Advances in organic geochemistry* (U. Colombo and G D Hobson, eds). 1964, 169~ 174. New York.

[9] 史继扬,向明菊,屈定创,周友平.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.

The Distribution and Evolution of Fatty Acids in Various Sediments and Its Significance

Xiang Mingju Shi Jiyang Zhou Youping and Qu Dingchung

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract

The type and distribution of fatty acids in the recent marine sediment, peat, Tertiary mudstone of the Fusha depression, oil shale of the Maomin basin and a series of Tertiary core samples from the eastern depression of the Liaohe basin were analysed and investigated. As a result, the predominant fatty acids in the bitumen of sediments with planktons as the main input were found to be monocarboxylic acids, whereas more abundant α, ω dicarboxylic acids were found in the sediment with terrigenous high plants as the main input. The relative abundance of long-chain and short-chain acids in fatty acids of samples was found to be reducing and increasing, respectively, with increasing evolution of samples. Elimination in the preference of even to odd carbon acids was observed with increasing the evolution of samples, too. The fact that fatty acids in the rock collected at 2266m from the eastern depression of the Liaohe basin are still showing preference of even carbon to odd carbon demonstrated that the fatty acids with preference of even to odd carbon can be reserved in sedimentary rocks before they reach to the peak stage of generating hydrocarbons and that the fatty acids in sedimentary rocks can play an important role for generating alkanes with preference of odd carbon to even carbon in immature oils.

Key Words fatty acid peat mudstone oil shale immature oil