

# 脂肪酸盐生烃热模拟研究及其意义

周世新 夏燕青 罗斌杰 程学惠 崔明中 李原 王春江

(中国科学院兰州地质所,兰州 730000)

**提 要** 干酪根晚期生油说很难圆满解释碳酸盐岩的生烃机制。本文从新的视角探讨了在碳酸盐岩中还存在一类潜在的生烃母质—脂肪酸盐。由于脂肪酸盐物化性质独特,很难从地质体中得到纯脂肪酸盐,因此我们采用了化学合成方法制备硬脂酸镁  $(RCOO)_2Mg$ ,并对硬脂酸镁、硬脂酸及硬脂酸镁加碳酸钙三个系列的样品进行了  $300^\circ C$  和  $350^\circ C$  的常规热解实验;实验结果表明脂肪酸盐在热解温度下能够生成烃类物质,并且脂肪酸盐的烃类转化率明显高于脂肪酸。脂肪酸盐的热解断裂方式中  $\alpha > \beta > \gamma$ ,与脂肪酸的断裂方式相比,其  $\beta$  和  $\gamma$  断裂方式较强。这一实验结果可能会对碳酸盐岩的评价提供新的启示。

**关键词** 脂肪酸盐 热模拟 生烃 碳酸盐岩

**分类号** P 168.130.1

**第一作者简介** 周世新 男 30岁 助理研究员 有机地球化学

## 1 引 言

我国很多盆地的碳酸盐岩具有有机碳含量低,干酪根数量少的特点,用传统的干酪根晚期生油说很难对其生烃机理给予圆满的解释。在碳酸盐岩评价中为有机质含量低所困扰,为了资源量计算,专家学者们采用各种方法对有机质进行恢复,以至于在塔里木等地的碳酸盐岩烃源岩评价中都选用了很低的有机碳下限值。我们认为在碳酸盐岩中还存在一类潜在的生烃母质—脂肪酸盐,该物质目前尚未引起人们的重视,而在碳酸盐岩有机碳测试中并未体现它的生烃贡献。

碳酸盐岩的成岩环境为碱性 ( $pH > 7$ )<sup>[1]</sup>,碳酸盐岩有机质中类脂物质丰富,部分类脂物质在碱性环境下能水解形成脂肪酸,而脂肪酸能继续与氢氧根离子反应形成脂肪酸负离子。在反应式:  $CH_3(CH_2)_{10}COOH + OH^- \xrightleftharpoons{K} H_2O + CH_3(CH_2)_{10}CO_2^-$  中,其平衡常数  $K$  值高达  $1.3 \times 10^{12}$ <sup>[2]</sup>,由此可见,碱性环境下脂肪酸将完全转化为脂肪酸负离子,该离子能与  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等金属离子结合形成脂肪酸盐,使有机质以更为稳定的盐类而沉积保存下来。脂肪酸脱酸生烃热模拟研究,早在六、七十年代就有研究报告<sup>[3,4]</sup>。但在碱性环境下,脂肪酸将主要以脂肪酸盐的形式存在。有关脂肪酸盐生烃方面的研究,目前

国内外尚未见有研究报道。本文首次研究了脂肪酸盐生烃热模拟,探讨了脂肪酸盐作为一类生烃母质的可能性,并阐述了这一发现的重要意义。

## 2 样品及实验

脂肪酸盐物化性质特殊,从地质体中直接得到纯净的脂肪酸盐是非常困难的。为了简化自然界的复杂因素,我们选择了化学合成方法,获得较纯净的脂肪酸盐。现代海洋和湖泊沉积物研究发现,脂肪酸以偶碳数分布形式为主<sup>[5,6]</sup>。因此我们选用了  $C_{18}$  的长链硬脂酸合成硬脂酸镁,重点研究了硬脂酸镁在常规热解生烃温度下的烃类转化特征。为了便于对比研究,在热模拟中选择了硬脂酸镁、硬脂酸和硬脂酸镁加碳酸钙三组平均样品,比较它们烃类转化特征及烷烃分布;研究碳酸钙的加入是否对脂肪酸盐脱羧断裂机制产生影响。

### 2.1 制备硬脂酸镁

用化学合成方法获得硬脂酸镁,合成分二步进行。首先,用过量的甲醇(分析纯)与镁粉反应,反应产物为甲醇镁。该反应需在水浴上微热,并用少量的碘做催化剂。第二,将适量的硬脂酸加入甲醇镁溶液中,静置过夜,反应产物即为白色的硬脂酸镁沉淀。为了确保所得产物中不再混有硬脂酸,对合成产物分别用甲醇和二氯甲烷进行索氏抽提,抽提后的不

溶产物用做热模拟样品。

## 2.2 热模拟实验

分别将硬脂酸镁、硬脂酸及硬脂酸镁加碳酸钙三种类型的样品按 150 mg、170 mg 及 (100+ 200) mg 的量放入玻璃管中,抽真空后密封。将样品分两组放入马弗炉中,分别在 300°C 和 350°C 温度下恒温持续热解 48 小时。对热解产物用氯仿进行索氏抽提,获可溶有机质,用石油醚沉淀沥青质后上硅胶氧化铝柱,依次用石油醚、二氯甲烷及乙醇进行洗脱,将可溶有机质分离为烷烃、芳烃和非烃三种组分。对烷烃和芳烃组分进行色谱、色谱-质谱分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 烃类转化率

硬脂酸镁在 300°C 和 350°C 温阶下都能向烃类转化,但从实验观察看,两上温阶的反应程度明显不同。硬脂酸镁 300°C 时的热解产物中仍有白色未裂解的盐类;而 350°C 时的热解产物已为棕色残渣,抽提可溶有机质后仍有不溶于氯仿的棕色物质。从表 1 看,三组平行样品 350°C 时的烷烃转化率明显高于 300°C,而芳烃组分(色质鉴定为一系列含氧化合物)的转化率则表现出差异性。另外,从表 1 中三组平行样品比较看,无论在 300°C 还是 350°C,纯硬脂酸镁向烷烃的转化率都比硬脂酸高。加 CaCO<sub>3</sub> 的硬脂酸镁,在 300°C 时向烷烃的转化率较其平行样品高,但 350°C 时其烷烃转化率却较两上平行样品低。实验表明温度升高有利于脂肪酸及其盐类向烷烃转化;在热演化过程中同碳数脂肪酸盐的烷烃转化率较脂肪酸高。

表 1 三种类型样品不同温度下烃类的转化率 (%)

Table 1 Hydrocarbon conversion ratios of the three group samples at various temperature (%)

温 样 品	RCOOH	(RCOO) <sub>2</sub> Mg	CaCO <sub>3</sub> + (RCOO) <sub>2</sub> Mg	
350°C	烷烃	13.8	16	10.6
	芳烃	7	4.5	8.9
300°C	烷烃	2.1	3.2	4.6
	芳烃	0.5	9.6	12.3

R= CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>

### 3.2 烷烃分布特征

三组样品热解产物中烷烃组分都以链状烷烃和烯烃为主(图 1)。脂肪酸镁正构烷烃碳数分布范围

为 C<sub>13</sub>~ C<sub>34</sub>,主峰群集中分布在 C<sub>14</sub>~ C<sub>20</sub>,其中以 C<sub>17</sub>

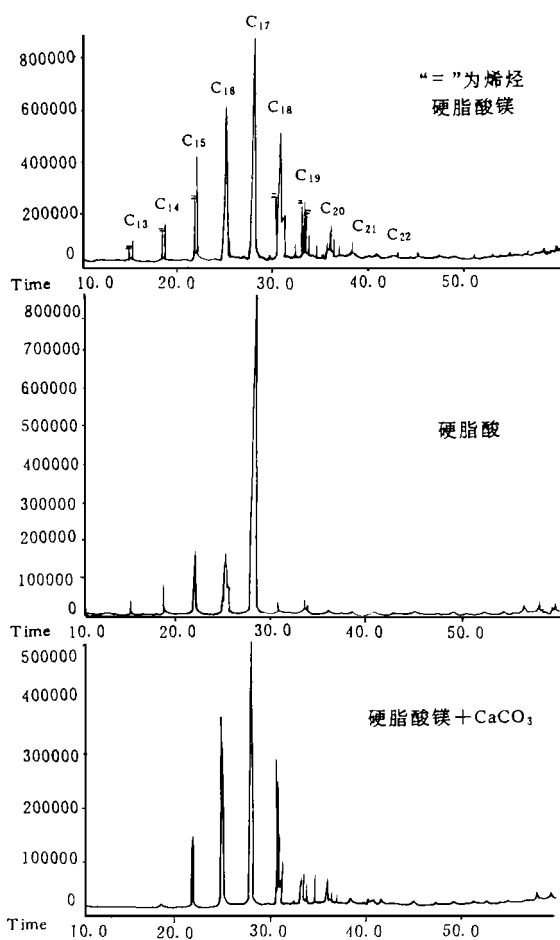


图 1 三组平行样品 350°C 热解产物烷烃总离子流图  
Fig. 1 RIC fragmentogram of saturated hydrocarbons from three pyrolytical products at 350°C

正构烷烃丰度最高。而在 300°C 时,硬脂酸镁的热解烷烃却以 C<sub>16</sub> 为主峰。虽然平行样品各温度阶烷烃分布主要以 C<sub>17</sub> 为主峰,但硬脂酸镁与硬脂酸热解烷烃分布有一定的差异性。硬脂酸的烷烃分布中 C<sub>15</sub>、C<sub>16</sub> 的相对丰度远小于 C<sub>17</sub>,说明脂肪酸的热裂解以  $\alpha$  断裂为主;而从硬脂酸镁的碳数分布看,虽以 C<sub>17</sub> 为主峰,但 C<sub>15</sub>、C<sub>16</sub> 的相对强度也较高,这表明脂肪酸盐热裂解时,虽以  $\alpha$  断裂方式为主,但其  $\beta$ 、 $\gamma$  断裂方式也较为明显。硬脂酸镁的烷烃分布中 C<sub>18</sub>、C<sub>19</sub>、C<sub>20</sub> 的相对丰度也较高,而硬脂酸的烷烃分布中这三峰的相对强度则较低,这一分布的差异性可能与脂肪酸盐中金属离子介入有关。从图 1 看,加碳酸钙的脂肪

酸盐热裂解烷烃分布与纯脂肪酸盐的烷烃分布相似,说明碳酸钙的加入,对脂肪酸盐的裂解方式并无影响

#### 4 实验意义

以上实验结果表明,脂肪酸盐受热脱羧能生成一定量的链状烃类,是一类可能的生烃母质。这一发现可能会对碱性沉积环境下形成的碳酸盐岩评价提供新的启示

脂肪酸盐由脂肪酸离解产生的脂肪酸负离子与金属离子结合形成。已有的研究表明,脂肪酸在湖泊、海洋的水体及沉积物中广泛分布;而  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  又为沉积圈中主要阳离子,这些阳离子完全有可能与脂肪酸负离子生成脂肪酸盐。脂肪酸盐在水溶液中存在  $\text{RCOO}^- \xrightleftharpoons[\text{OH}^-]{\text{H}^+} \text{RCOOH}$  平衡,因此该盐类在碱性环境下稳定,而在酸性环境中能与  $\text{H}^+$  结合,还原为脂肪酸。脂肪酸盐是物化性质独特的盐类,它的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  盐溶于水,而它的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  及重金属盐均不溶于水,在沉积圈中  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  脂肪酸盐不稳定,最终将形成稳定的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  脂肪酸盐,使有机质以稳定的盐类保存下来。由于  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等脂肪酸盐一般均不溶于有机试剂,因此,在常规的可溶有机组分和不溶于醚的研究中都未能得到该类物质。而在有机碳测定中,用无机酸处理无机碳同时,也使脂肪酸盐转化为脂肪酸,在水洗过程中,这些脂肪酸大量流失,因此,有机碳的测定也并未能较好地体现脂肪酸盐的贡献

脂肪酸盐在碱性环境下稳定,沉积圈中广泛分布着碱性成岩环境,碳酸盐岩就是这样一类岩石。从碳酸盐岩的形成条件看,要发生碳酸钙和碳酸镁的沉积,必须具备超饱和  $\text{CaCO}_3$  的溶液,这种溶液必须是碱性的。碳酸盐岩中包裹体水溶液研究显示出阳离子主要由  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  组成<sup>[7]</sup>。另一方面,现代沉积碳酸盐中有机质研究揭示出,其有机质

主要由蛋白质、糖类和类脂物组成,其中蛋白质和糖类易于分解,而造成岩作用早期残存的有机质以类脂物为主,使各种碳数的脂肪酸相对富集。因此,碳酸盐岩形成的同时,也有利于形成脂肪酸盐。从实际研究中看,确有一些实例说明在碳酸盐中可能存在脂肪酸盐,如对氯仿沥青“C”研究发现,其极性组分含量明显高于氯仿沥青“A”,另外,在氯仿沥青“C”的红外分析中,存在一定数量的羧基特征峰<sup>①</sup>。鉴于氯仿沥青“C”是酸解后得到的有机质,我们认为这可能包含了由脂肪酸盐转化来的脂肪酸的贡献。从模拟实验、理论分析及碳酸盐岩的研究实例看,在碳酸盐岩中确有可能存在一类潜在的生烃母质脂肪酸盐。

致谢:在第六届有机地球化学会议期间,黄第藩、郝石生、贝丰、李晋超、周中毅、史继扬等专家对本文提出了有益的建议,在此表示感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] 郝石生,贾振远.碳酸盐岩油气形成和分布.北京:石油工业出版社,1989,10-12.
- [2] Streitwieser A Jr, Heathcock C H, Introduction to Organic Chemistry Macmillan Publishing Company, 1985, 452-458.
- [3] Jurg, J W and Eism a E, Petroleum hydrocarbons: Generation from fatty acid, Science, 1964, 114-1451.
- [4] Shimoyama, A and Johns, W D Formation of alkanes from fatty acids in the presence of  $\text{CaCO}_3$ , Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, 36-87-91.
- [5] Philip A M eyers and Ryoshi Ishiwatari, Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter Sources and diagenesis in lake Sediments Org. Geochem. 1993, 20(7): 867-900.
- [6] Grimalt JO and Albaiges J, Characterization of the depositional environments of the Ebro Delta (Western mediterranean) by the study of sedimentary Lipid markers, Marine Geology, 1990, 95-207-224.
- [7] 傅家谟等.碳酸岩有机地球化学.北京:科学出版社,1989,100.

① 王兆云,碳酸盐岩成烃机制及演化特征研究,1993(博士论文)

## Study on Laboratory Simulation of the Hydrocarbon Formation from Salts of Fatty Acids

*Zhou Shixin Xia Yanqin Luo Binjie Cheng Xuehui  
Cui Mingzhong Li Yuan and Wang Chunjiang*

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

### Abstract

It isn't very satisfactory to explain the hydrocarbon formation in carbonate rocks with thermal evolution of kerogen. In this paper a tentative viewpoint was proposed that there is a kind of potential hydrocarbon generation matters (salt of fatty acid) in carbonate rocks, for it is of special physical and chemical properties, it is very difficult to obtain the pure salt of fatty acid from sedimentary formation. Thus, we prepared magnesium stearate by chemical synthesis. Magnesium stearate, stearic acid and magnesium stearate plus  $\text{CaCO}_3$  were used as simulation samples at  $300^\circ\text{C}$  and  $350^\circ\text{C}$ . The results of the simulation indicated that hydrocarbon conversion ratio of magnesium stearate is higher than that of stearic acid. The distribution of reaction products suggested that alpha cleavage is predominant process, in the meantime,  $\beta$  and  $\gamma$ -cracking has also an obvious preponderance. From the experiments of the salt of fatty acid, the new enlightenment will be gained about hydrocarbon generation in carbonate rocks.

**Key Words** salt of fatty acid pyrolysis simulation hydrocarbon generation carbonate rock