

樊参1井白垩、第三系脂肪酸初步研究

林九皓 文志刚 罗柳忻

(江汉石油学院)

作者在江汉盆地潜江凹陷樊参1井采集了上第三系至白垩系的岩样57个,对脂肪酸甲酯进行了气相色谱分析,部分样品还进行了色-质鉴定。

脂肪酸在自然界中分布广泛。J.W.Jurg 和 E.Eisma 研究过来自脂肪酸的石油烃的生成机制,提出过反应模式^[1]。还有人对湖泊、江湾、海岸、潮间带、海洋等沉积物中的脂肪酸进行过研究^[2-6]。A.M.Philip 认为可以根据海洋沉积物脂肪酸的分布特征推断其物质来源。姜善春等根据东海现代沉积物中脂肪酸的分布特征,得出了与 Philip 相同的看法^[7]。我们从江汉盆地潜江凹陷樊参1井取了自上第三系至白垩系的岩样,分析出了正构一元饱和脂肪酸和正构二元饱和脂肪酸。

一、样品的预处理

采集广华寺组、荆河镇组、潜江组、荆沙组、沙市组以及白垩系的岩样共57个,进行了实验(表1)。

将所选岩样粉碎,取100目以下的岩样20g左右,用重蒸氯仿和重蒸甲醇混合液于索

表1 岩样所处层位、深度范围、岩性

层 位	岩样个数	深度 (m)	岩 性	
上第三系	广华寺组	1	600—650	黄色、黄红色泥岩
下 第 三 系	荆河镇组	6	651—895	灰色泥岩
	潜一段	5	896—1094	深灰色泥岩
	潜二段	5	1095—1305	灰色和深灰色泥岩，褐色泥岩，油页岩
	潜三段	7	1306—1600	灰色和深灰色泥岩，页岩
	潜四段	12	1601—2211	深灰色泥岩，深灰色砂泥岩
	荆沙组	5	2212—3033	紫色泥岩，褐色泥岩
	沙市组	7	3034—3662	紫色泥岩
白 垩 系	9	3663—4175	紫色、红紫色泥岩	

氏抽提器中进行恒温抽提,得首次抽提液保留待用。将抽提过的岩样用浓盐酸处理,再水洗至中性,然后进行第二次抽提,得第二次抽提液。将两次抽提液合并,用水浴蒸除部分抽提剂以浓缩脂肪酸,再用事先配制的皂化剂将脂肪酸皂化,然后将此脂肪酸盐溶液用重蒸二氯甲烷萃取2—3次以除去非脂肪酸部分(主要为烷烃、环烷烃及芳香烃)。分去萃取液,将剩下的脂肪酸盐溶液用优级纯盐酸酸化,再用重蒸二氯甲烷(或乙醚,或石油醚等)萃取混合脂肪酸(包括一元饱和酸、二元饱和酸等),保留萃取液于比色管。将萃取液浓缩后加入事先制备的酯化剂进行酯化,而后将混合脂肪酸加热,或自然挥发掉萃取剂和剩余的酯化剂。复用重蒸二氯甲烷溶之,重复一次,最后溶之待层析用。将上述混合脂肪酸甲酯的二氯甲烷溶液用小型注射器滴于事先制好的层析薄板,再将薄板放入盛有展开剂的层析缸,层析35分钟后取出薄板晾干,在板上均匀地喷以显色剂,晾干,在荧光灯下观察,根据标样所指示的色带将一元脂肪酸甲酯、二元脂肪酸甲酯分别刮下,置于冲淋管,用二氯甲烷冲洗入玻璃管,浓缩后进行气相色谱分析和色-质鉴定。

二、实验结果

(一)一元脂肪酸甲酯气相色谱分析

表1所列57个岩样通过抽提、分离、酯化而得到的一元饱和脂肪酸甲酯,用日本岛津GC-9A色谱仪进行了气相色谱分析。数据处理机C-R2A,柱SE-54,分流比25:1,柱温150—300℃,恒温2 min,升温速率6℃/min(但第一批样升温速率为3℃/min),进样量0.25 μL。

广华寺组,厚50 m,我们仅在611—620 m取了1个混合岩屑样。该样虽进行过重复实验,但两次气相色谱图皆未显示出可以(手工)计算的峰面积,无法进行对比、研究。

下第三系和白垩系样品的气相色谱图均极明晰。荆河镇组谱图与潜江组一段顶部相似,脂肪酸碳数范围均较宽($n-C_{12}$ 至 $n-C_{30}$),皆显双主峰,其中以IV-39-1样的谱图最好。潜二段至潜四段以及荆沙组各岩样,脂肪酸碳数范围多为 $n-C_9$ 至 $n-C_{20}$ 。白垩系岩样图谱与潜江组差别极大。上述层位具代表性的岩样的谱图及分析结果见表2和图1。

表2 代表性岩样分析情况

样 号	层 位	岩 性	碳 数 范 围	主 峰 碳 数
IV-39-1	荆河镇组底	油页岩、灰色泥岩	$n-C_{12}$ 至 $n-C_{30}$	$n-C_{16}$, $n-C_{26}$ (双峰型)
I-16-1	潜二段	灰色泥岩、灰色油页岩	一 元 酸 $n-C_9$ 至 $n-C_{20}$	$n-C_{18}$
I-19-1	潜四段	深灰色泥岩、砂泥岩	$n-C_9$ 至 $n-C_{19}$	$n-C_{18}$
I-24-1	白垩系	紫褐色泥岩(岩心)	$n-C_{17}$ 至 $n-C_{19}$	$n-C_{18}$
IV-44-2	潜四段	石膏质泥岩和泥岩	二元酸 $n-C_{18}$ 至 $n-C_{19}$	$n-C_{15}$

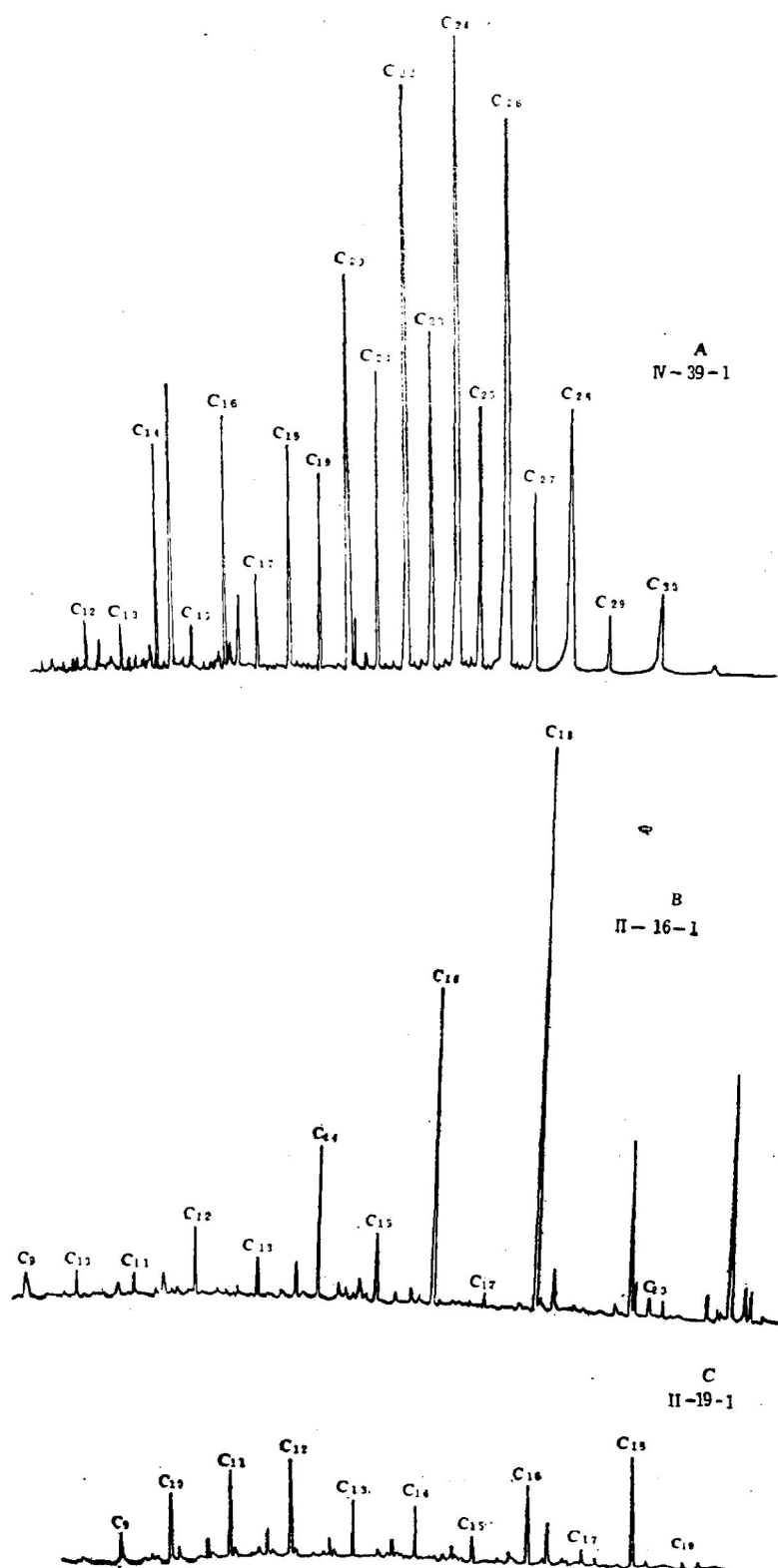


图1 正构一元饱和脂肪酸甲酯色谱图

A—荆河镇组底部, B—潜二段, C—潜四段

白垩系一元脂肪酸甲酯图谱是在与其他样品相同的操作条件下得到的, 但分离效果欠佳, 以致除出现脂肪酸碳数为 C_{17} 、 C_{18} 、 C_{19} 的 3 个一元脂肪酸甲酯峰外, 还出现正构烷烃系列的各碳数峰。

根据图谱分别计算的酸分布比值 ADR 见表 3。

表 3 各层位 ADR 值

层 位	荆河镇组底部		潜 二 段	潜 四 段	
色谱峰分组范围	$C_{12}-C_{21}$	$C_{21}-C_{30}$	C_9-C_{21}	C_9-C_{15}	$C_{15}-C_{19}$
ADR	2.92	3.74	4.55	1.20	6.46

表中 $ADR = \frac{1}{2} \left[\frac{C_m + \dots + C_n}{C_{m-1} + \dots + C_{n-1}} + \frac{C_m + \dots + C_n}{C_{m+1} + \dots + C_{n+1}} \right]$, m 和 n 根据具体谱图取偶数值。

(二) 一元脂肪酸甲酯的色谱-质谱鉴定

我们将表 2 所列样品进行了色-质鉴定, 所用仪器为美国 Finnigan 公司 TSQ-45 型 GC/MS/MS/DS (带 NOVA/4 型计算机和 ISCOS 数据处理系统)。色谱柱是石英弹性毛细柱, 长 30 m, 固定液是 SE-54, 柱温程序升温 100—300℃, 6℃/min。质谱计离子源选用电子轰击源, 发射电流 0.23 μA , 电离电压 70 eV。

潜四段 I-19-1 样的质量色谱图见图 2, 质谱图见图 3。

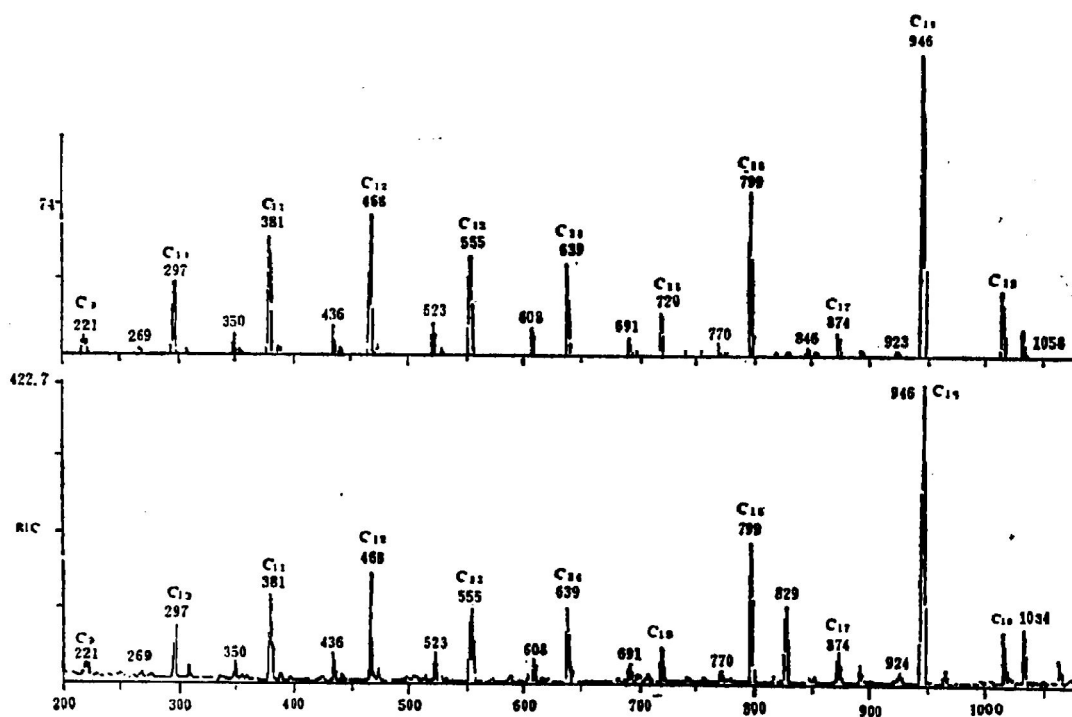


图 2 潜四段一元脂肪酸的 RIC 与基峰为 74 的质量色谱图

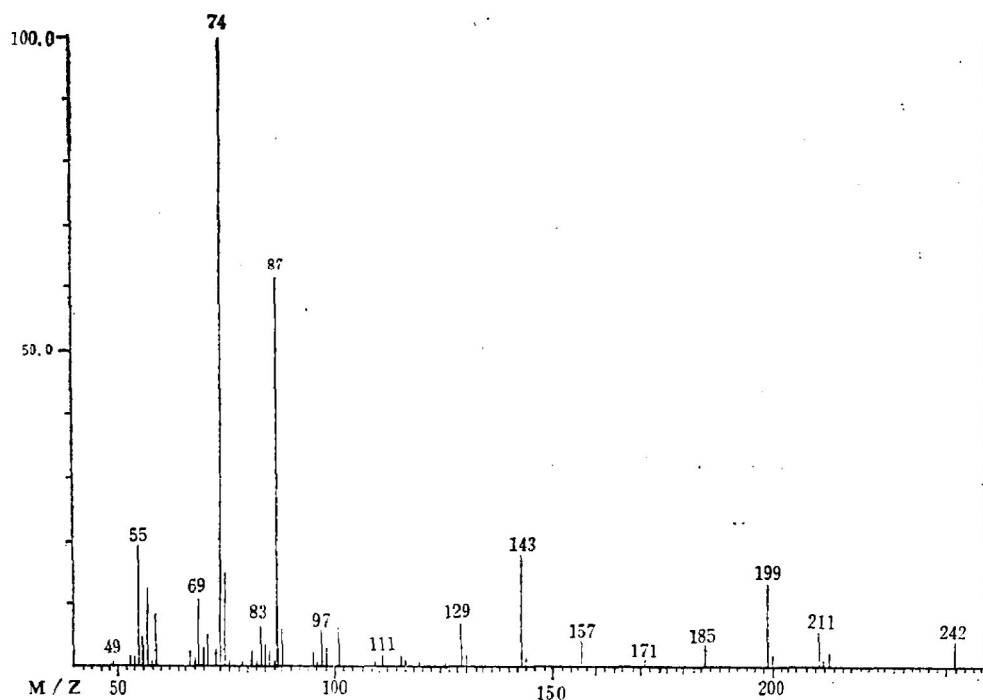


图3 潜四段十四烷酸甲酯质谱图

(三) 二元脂肪酸的色-质特征

我们还将各岩样经薄层色谱分离出的二元脂肪酸二甲酯进行了气相色谱和色谱-质谱-质谱鉴定。潜四段Ⅳ-44-2号样的谱图见图4、5、6。

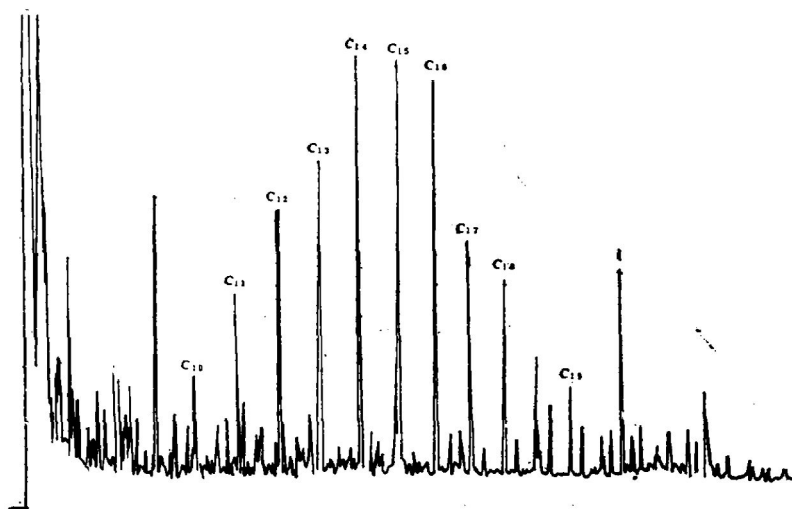


图4 潜四段二元脂肪酸二甲酯气相色谱图

图6右下角的283是 $di-C_{16}$ 烷酸二甲酯少一个 OCH_3 基的碎片离子的质荷比, 因为二元酸进入电离室后, 往往有一个 OCH_3 基被打掉, 故该酸的质量应等于其碎片质量加上甲氧基的质量 ($283+31=314$)。这是用 INCOS 数据系统所带 NB 谱库对 762 峰 (与之对应的标样为 $C_{18}H_{34}O_4=314$) 作自动检索而被证实的 (见图7)。二元酸的色-质鉴定结

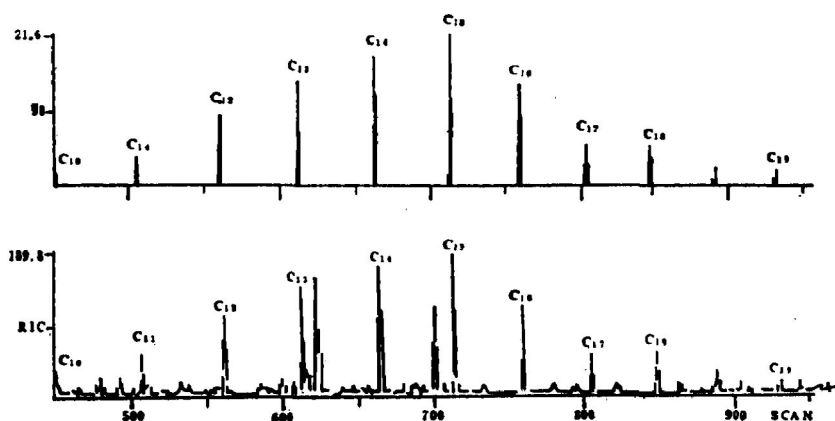


图5 潜四段二元酸 RIC 与基峰为 98 的质量色谱图

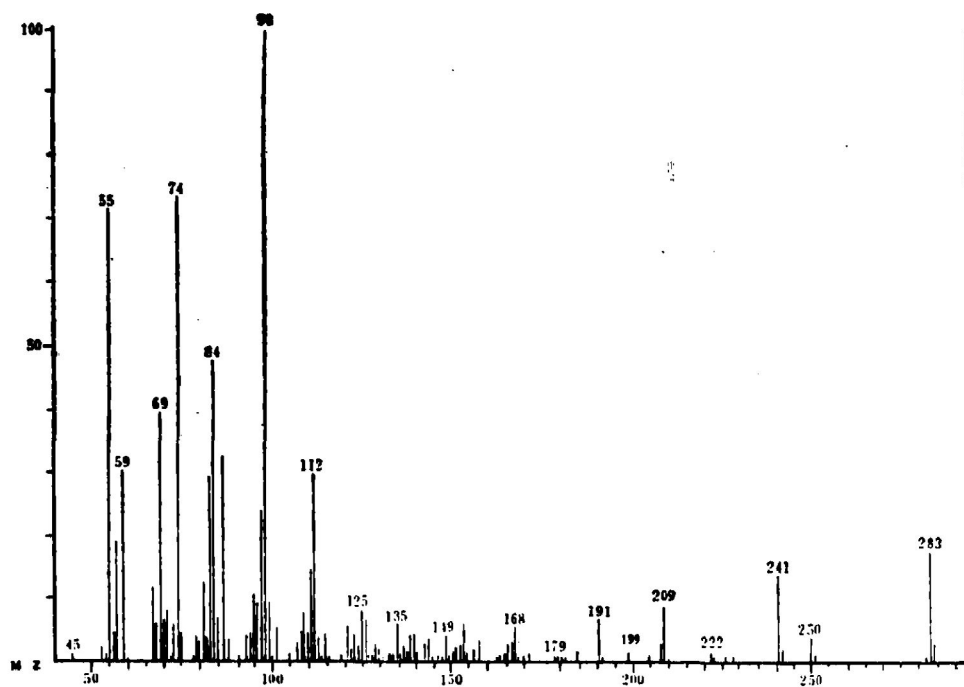
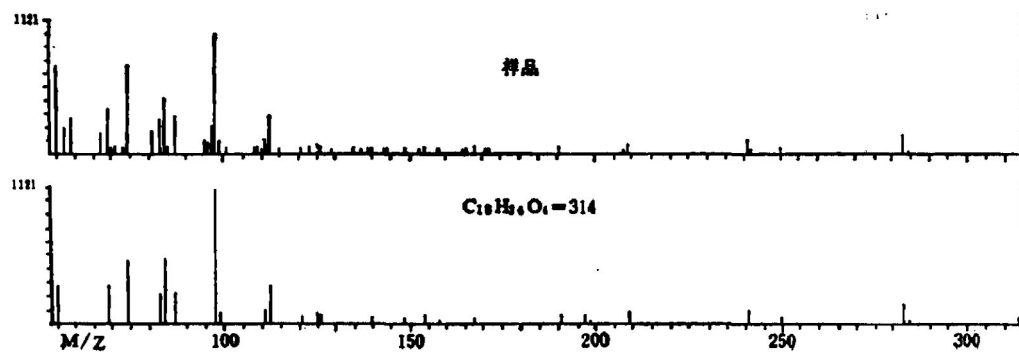
图6 潜四段 $di-C_{16}$ 烷酸甲酯质谱

图7 NB 谱库对 762 峰作自动检索谱图

果(谱图)与国内有关文献似略有差异^[7]。

三、实验结果讨论

1. 一元酸的分布及演化

图1-A荆河镇组底部一元脂肪酸的碳数范围为 $n-C_{12}$ 至 $n-C_{30}$,其低碳数组的主峰为 $n-C_{16}$,高碳数组主峰为 $n-C_{26}$,具明显的偶碳优势;图1-B潜二段一元酸的碳数范围为 $n-C_9$ 至 $n-C_{20}$,主峰为 $n-C_{18}$,仍具偶碳优势。值得注意的是,自该段起已消失了高碳数组。图1-C潜四段一元酸的碳数范围为 $n-C_9$ 至 $n-C_{19}$,主峰仍为 $n-C_{18}$,但 $n-C_9$ 至 $n-C_{15}$ 偶碳优势消失,仅 $n-C_{16}$ 以后仍具偶碳优势。白垩系只有 C_{17} 、 C_{18} 、 C_{19} 三种脂肪酸。

荆河镇组底部的一元脂肪酸明显地表现出海陆过渡相特征,既有 $n-C_{12}$ 至 $n-C_{21}$ 的脂肪酸,又有 $n-C_{22}$ 至 $n-C_{30}$ 的脂肪酸。潜二、潜四段亦有低碳数的脂肪酸,但没有 $n-C_{22}$ 至 $n-C_{30}$ 的脂肪酸。造成此种差异的原因可能有二,一是荆河镇组脂肪酸与潜二段、潜四段脂肪酸的来源有所不同;二是潜二、潜四段陆源脂肪酸被细菌快速降解变成了低碳数的脂肪酸。

由图1可以看出,随着演化的加深,偶碳优势现象消失是从低碳数脂肪酸开始的。潜二段至潜四段偶碳优势消失的碳数范围由 $n-C_9$ 至 $n-C_{11}$ 增大到 $n-C_9$ 至 $n-C_{15}$,与此同时, $n-C_{18}$ 、 $n-C_{16}$ 脂肪酸的相对含量(峰面积)也在下降,不过自 $n-C_{16}$ 以后仍具偶碳优势。

白垩系一元脂肪酸只有 $n-C_{17}$ 、 $n-C_{18}$ 、 $n-C_{19}$ 三种。与第三系相比,白垩系脂肪酸明显地大量消失。但该岩样中的烷烃含量多于第三系岩样,以致用上文所述样品预处理方法无法把它们全部清除。这些烷烃可能与白垩系脂肪酸发生了转化成烃的变化有关,或者与油、气运移有关。

2. 潜四段二元脂肪酸的分布特征

我们的实验表明,该井各层位均有二元脂肪酸。从图4不难看出,潜四段的二元酸无明显偶碳优势或奇碳优势,其分布特征是 $n-C_{15}$ 以前的二元酸含量从低碳数至高碳数逐渐增高,而 $n-C_{15}$ 以后的二元酸则从低碳数至高碳数急速变小,与该层位一元酸的分布具有明显差异。

关于二元脂肪酸的来源问题,国外学者早有过研究^[6]。一般地讲,植物角质层中有 C_{16} 和 C_{18} 二元酸,植物硬体脂中有 C_{22} 二元酸。根据潜四段二元酸分布情况,我们认为其来源可能为高等植物碎屑。

3. 脂肪酸的来源

樊参1井一元脂肪酸的碳数范围为 $n-C_9$ 至 $n-C_{30}$,荆河镇组样品还出现两个峰群。陆相来源的脂肪酸可能多于海相来源的脂肪酸。江继纲、郑元泰等提供的江汉盆地发展史及古生物资料给上述认识提供了证据。潜江组与荆河镇组沉积时期有两次海侵,潜江凹陷边缘的潜江组除产孢粉、轮藻和较多的*Cyprinotus*等介形类外,还产有孔虫,尤以*Quinqueloculina qianjiangensis*特别丰富。故下第三系不是在一个单纯的内陆湖泊环境

下形成的,而是一套在一定时期与海洋存在一定关系的海陆过渡相沉积。

姜善春副研究员对实验工作进行了指导,王培荣高级工程师为我们作了色-质分析,林壬子副教授对本文进行过审阅并提出了宝贵意见,徐虎和朱丹两同志曾为我们作过部分气相色谱分析,卿伟高同志参加过取样和部分抽提工作,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Jurg, J.W. and Eisma, E., 1978, *Advances in Organic Geochemistry*, P.336—337.
- [2] Cranwell, P.A., 1978, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.42, P.1523—1532.
- [3] Cranwell, P.A., 1981, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.45, P.547—552.
- [4] Van Vleet, E.S. and Quinn, J.G., 1979, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.43, P.289—303.
- [5] Volkman, J.K. et al., 1977, *Nature*, 267, P.693—694.
- [6] Volkman, J.K. et al., 1980, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.44, P.1133—1143.
- [7] 姜善春, 1983, *地球化学*, 第3期.

PRELIMINARY APPROACH OF CRETACEOUS TO TERTIARY FATTY ACIDS IN WELL FANCAN-1

Lin Jiuhao Wen Zhigang Luo Liuxin
(Jiangnan College of Petroleum)

Abstract

In application of gas-chromatography and gas chromatography-mass spectrography, the authors studied fatty acids in 57 rock samples of the Cretaceous to the Neogene collected in well Fancan-1 in the Jiangnan Basin. The carbon numbers of monatomic fatty acids of the Jinghezhen Formation range from C_{12} to C_{30} , while those of the Qianjiang Formation range from C_9 to C_{20} . The result shows that the fatty acids came from land organisms may be more than those from marine organisms.