

# 柴达木盆地第四系沉积物中 长链脂肪酸乙酯化合物的检出及意义

徐雁前 刘生梅

(长庆石油勘探局勘探开发研究院)

段毅

(中国科学院兰州地质研究所)

**提 要** 本文利用 GC-MS 分析研究了柴达木盆地涩深 1 井四个第四系岩芯中芳烃馏分,从中检出了一系列长链脂肪酸乙酯化合物。它们的质谱物征是:基峰为  $m/z$  88,具有较强的  $m/z$  101、157 特征碎片离子和  $M^+$ 、 $M^+-43$  离子峰。它们的碳数分布范围为  $C_{15}-C_{31}$ ,主要分布在高碳数区,主峰碳数为  $C_{28}$ ,具有明显的偶碳数优势;并对其地球化学意义进行了探讨。

**关键词** 柴达木盆地 第四系沉积物 脂肪酸乙酯 质谱特征

**第一作者简介** 徐雁前 男 30岁 工程师 有机地球化学

## 1 前 言

酯类化合物是生物体中的重要组成部分,也是近代沉积物中常见的一类化合物。现代海洋和湖泊沉积物中的蜡酯的研究已有许多的报道(Varanasi and Malis, 1970; Morris, 1972; Cranwell and Volkman, 1981; Wakeham, 1982),但是对脂肪酸乙酯的检出和研究则很少。我们在研究柴达木盆地涩深 1 井中第四系沉积物时,从芳烃馏分中检出了丰富的脂肪酸乙酯系列化合物,这对于该区的沉积环境和生物气的研究是有重要的意义。

柴达木盆地东部地区是新生代晚期形成的大型沉积拗陷,面积达 3.7 万余平方公里。涩深 1 井是三湖凹陷中心的一口探井,该井钻穿第四系。上部厚度 50m 的  $Q_{3+4}$  为未成岩的沉积物,其下为  $Q_{1+2}$  地层,岩性主要为深灰色及灰色泥质岩,它们均为浅湖-滨湖环境下的沉积产物。沉积有机质来自湖周的陆生高等植物和湖泊水生生物。有机质类型为腐殖型,并处于未成熟阶段。该井在钻井过程中曾遇到多层生物成因天然气,其中在 1681.24m 处出现天然气自喷,说明柴达木东部地区第四系的有机质已生成大量的生物成因天然气。

## 2 样品和实验

样品为涩深 1 井 1200~1540m 段的岩芯,岩性为碳质泥岩和灰色泥岩。样品中有机碳

含量较高,为 1.25~7.23%;Pr/Ph 比值较低,为 0.23~0.45,反映了较还原的沉积环境(表 1)

表 1 涩深 1 井样品有机地化参数

Table 1 Organic Geochemistry parameters for four samples in well Se-Shen-1

样号	井深(m)	层位	标准层*	C <sub>芳</sub> %	Pr/nC <sub>17</sub>	Ph/nC <sub>18</sub>	Pr/Ph	甾烷/萜烷
S-1	1206~1210	Q <sub>1+2</sub>	K <sub>7</sub>	1.40	0.40	1.19	0.31	0.80
S-2	1240	Q <sub>1+2</sub>	K <sub>7-8</sub>	7.23	0.42	1.65	0.45	1.53
S-3	1422~1429	Q <sub>1+2</sub>	K <sub>9-10</sub>	1.49	0.41	0.88	0.23	0.95
S-4	1537~1540	Q <sub>1+2</sub>	K <sub>10-11</sub>	1.25	0.40	0.92	0.31	0.60

\* Q<sub>1+2</sub>分为 13 个标准层

样品粉碎至 100 目后,经索氏抽提获得可溶有机质,可溶有机质用柱色层分离得到饱和烃和芳烃馏分,然后对芳烃馏分进行了 GC-MS 分析。

仪器为美国 Finnigan MAT 公司 INCOS 50 台式四极质谱,配备 Varian 3400 气相色谱仪,数据处理为 INCOS 软件。

实验条件:用 25m×0.32mm SE-54 弹性石英柱,载气为 He,程序升温为 100℃  
→ 310℃;离子源温度 200℃,电离电压 70eV。

长链脂肪酸乙酯的鉴定是根据其质谱图解析及谱库检索确定的。

### 3 结果与讨论

#### 1 质谱特征和质谱断裂分析

图 1 是 S-3 样品芳烃总离子流图,图 2 为四个样品的 m/z 88 质量色谱图。由图可见,一系列化合物的谱峰类似正构烷烃呈等间距分布。在质谱图上,每个化合物都以 m/z 88 为基峰,具有很强的 m/z 101、157 特征碎片离子峰和较强的 M<sup>+</sup>、M<sup>+</sup>-43 离子峰(图 3)。由 NB 谱库检索可能为脂肪酸乙酯,下面的质谱断裂解析证实了它们为脂肪酸乙酯。

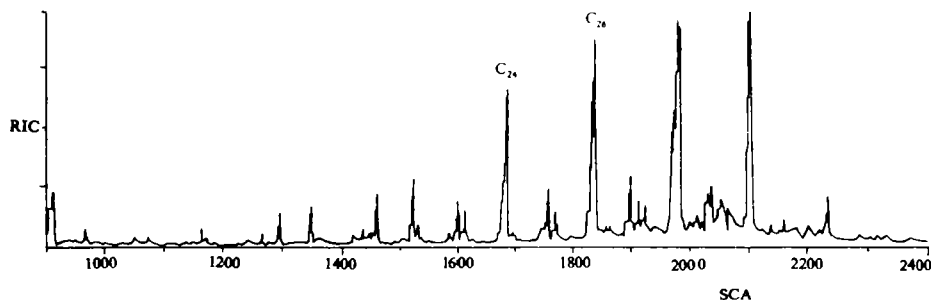


图 1 样品 S-3 芳烃馏分总离子流图

Fig. 1 The TIC of the aromatic hydrocarbon fraction from sample S-3

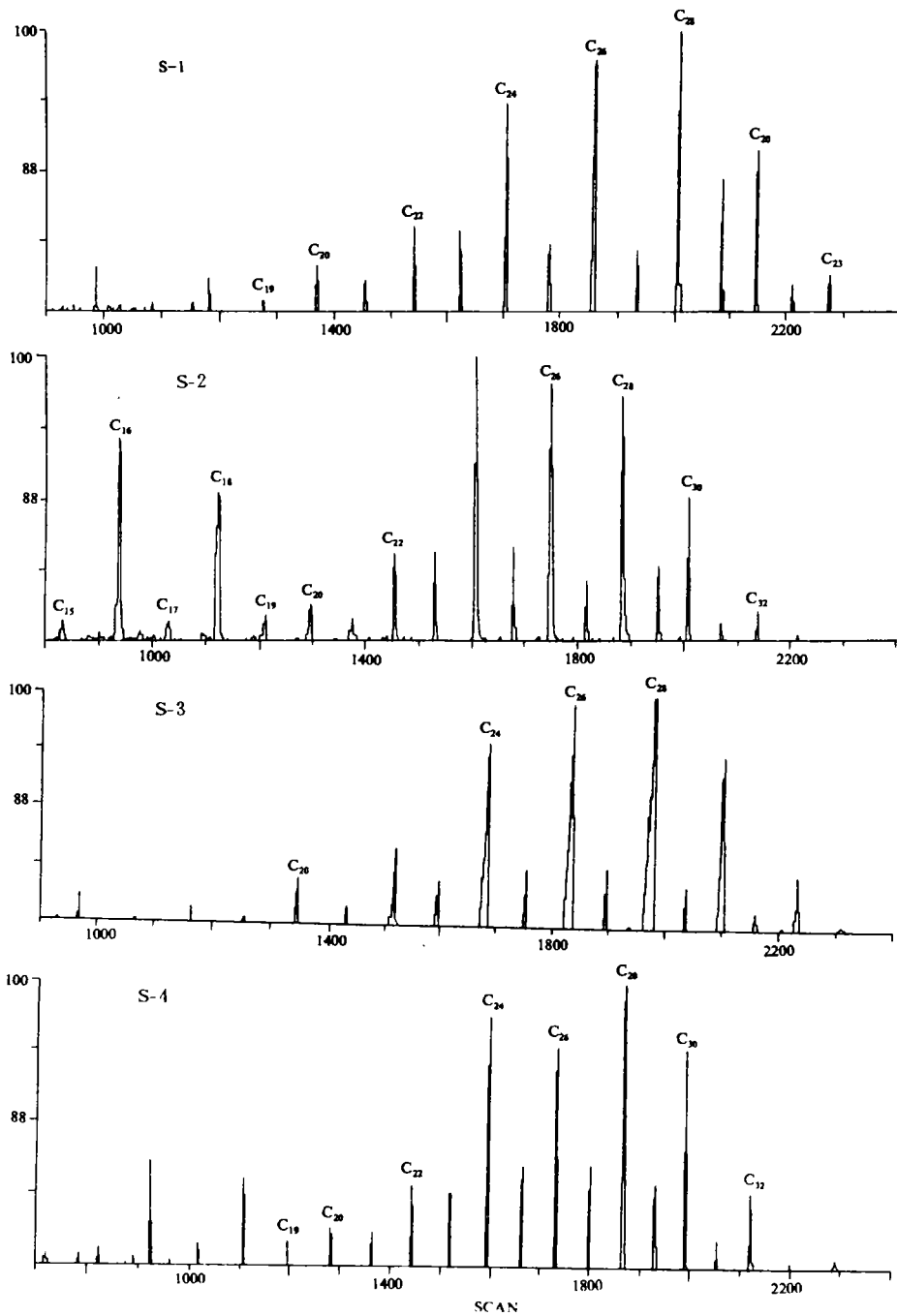


图 2 样品 S-1—S-4 芳烃馏分  $m/z$  191 质量色谱

Fig. 2  $m/z$  191 mass chromatogram for aromatic hydrocarbon fraction of sample S-1, S-2, S-3, S-4

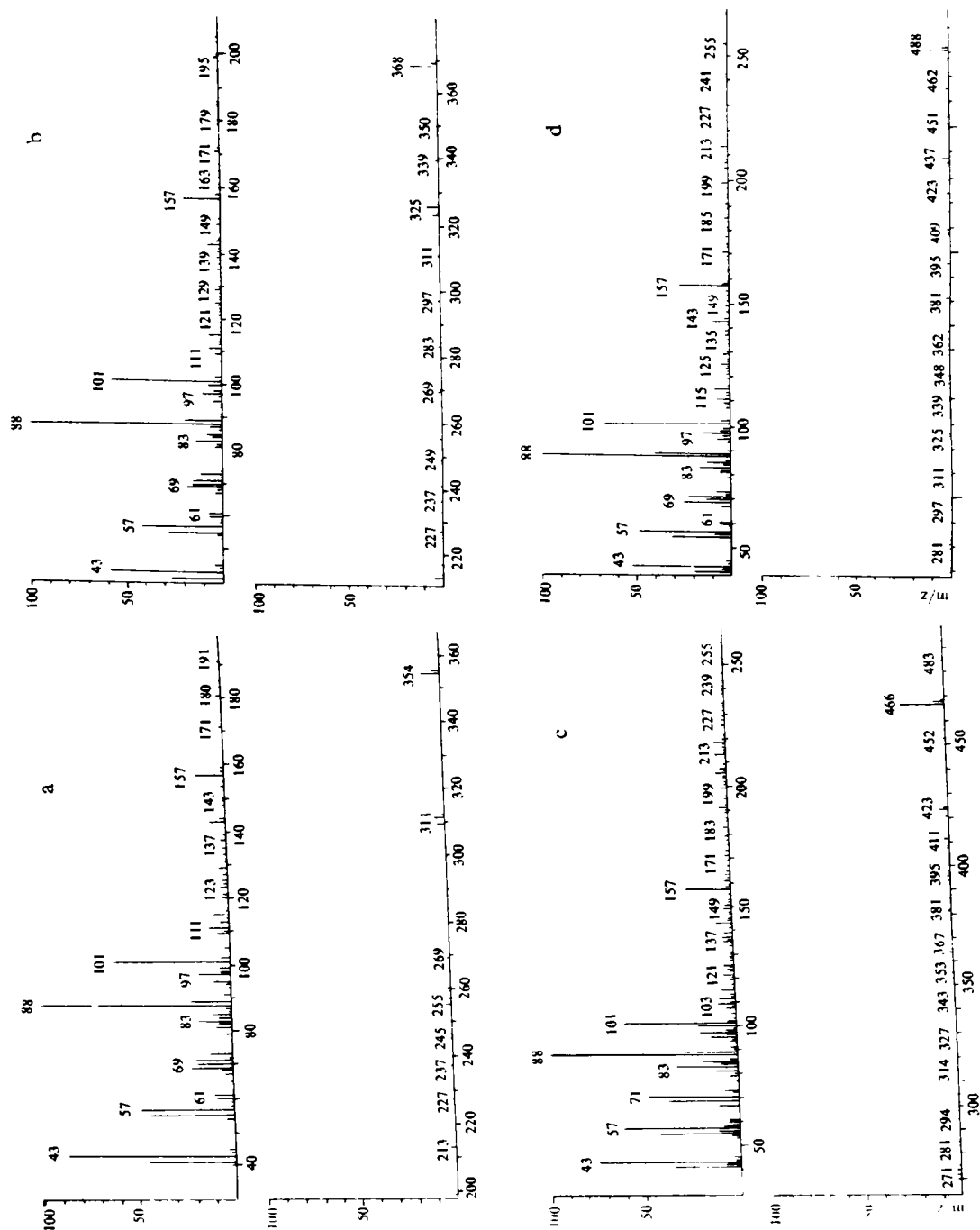


图3 样品中脂肪酸乙酯质谱图(a—C<sub>21</sub>, b—C<sub>22</sub>, c—C<sub>29</sub>, d—C<sub>30</sub>)

Fig. 3 mass spectra of fatty acid ethyl esters in studied samples(a—C<sub>21</sub>, b—C<sub>22</sub>, c—C<sub>29</sub>, d—C<sub>30</sub>)

如图 4 所示,长链脂肪酸乙酯  $\beta$  断裂可以形成  $m/z$  87 碎片离子,但经过麦氏重排  $\gamma$  位上的氢转移后,则易形成  $m/z$  88 特征碎片离子,因此质谱图上的基峰为  $m/z$  88。 $\gamma$  断裂可以形成  $m/z$  101 碎片离子,而  $m/z$  157 碎片离子则是  $\epsilon$  断裂的结果。

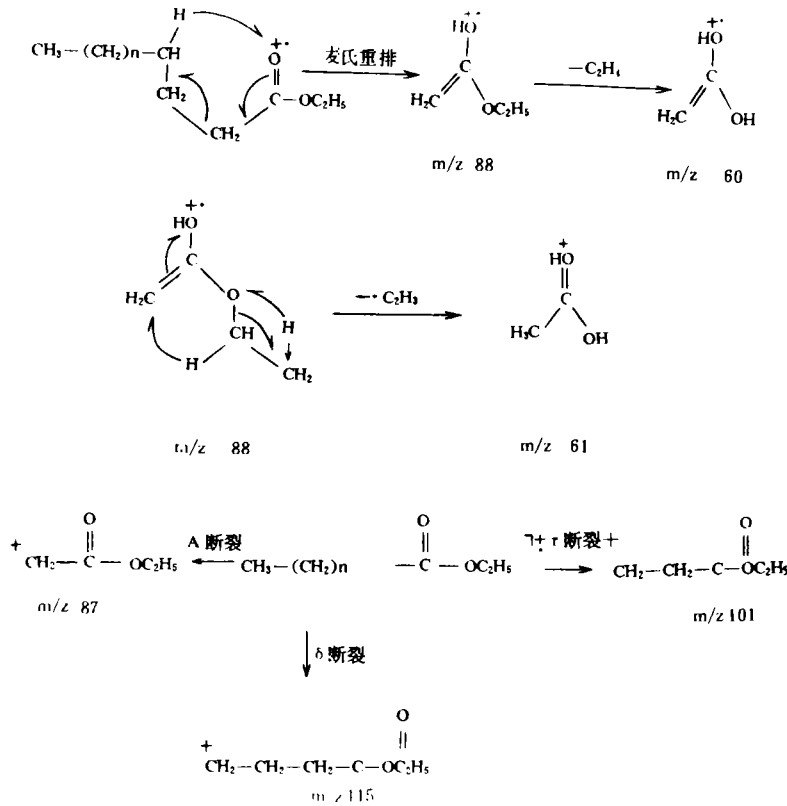


图 4 脂肪酸乙酯碎片断裂解析图

Fig. 4 fragmenting sketch for fatty acid ethyl esters

## 2 地球化学意义

样品中长链脂肪酸乙酯系列化合物碳数分布范围为  $C_{15}-C_{34}$ ; 质量色谱图上主峰碳数在 S-2 样品中为  $C_{24}$ , 其它样品中为  $C_{28}$  (图 2), 但是采用峰面积归一化后, 主峰碳数都为  $C_{28}$  (图 5); 具有明显的偶碳数优势,  $CPI_n$  在 3.2~8.7 之间 (表 2);  $\Sigma C_{2i}^- / \Sigma C_{2i}^+$  为 0.051~0.53, 说明主要分布在高碳数区。

生物体中的酯类主要是蜡和油脂。蜡是由高级脂肪酸与高级一元酸形成的, 而油脂是由高级脂肪酸与甘油形成的 (王启军等, 1988)。纯粹的长链脂肪酸乙酯在生物体中不存在。因此, 样品中的长链脂肪酸可能是生化作用的产物。

长链脂肪酸乙酯在中性溶液中较稳定, 但是在酸性溶液中易水解为长链脂肪酸和乙醇, 在碱性溶液中则易水解为长链脂肪酸盐和乙醇 (徐寿昌, 1981)。柴达木盆地东部地区  $Q_{1+2}$  沉积物中存在长链脂肪酸乙酯, 反映了沉积成岩介质处于偏中性。这种介质条件有利于产甲烷菌的大量繁殖, 而产甲烷菌的生存和活动是生物气产生的必要前提。

由图 1 可见, 样品中长链脂肪酸乙酯相对含量远远超过了芳烃馏分中其它芳烃组分, 表

明长链脂肪酸含量很高。高含量的长链脂肪酸乙酯可能为该地区生物气的形成提供了重要的母质。

表 2 样品中脂肪酸乙酯参数

Table 2 Parameters for fatty acid ethyl esters of samples studied

样品号	井深(m)	碳数分布	主峰碳	CPI <sub>A</sub> *	$\Sigma C_{21}/\Sigma C_{22}^+$
S-1	1206~1210	C <sub>16</sub> -C <sub>32</sub>	C <sub>28</sub>	3.2	0.14
S-2	1240	C <sub>15</sub> -C <sub>33</sub>	C <sub>24</sub>	3.7	0.53
S-3	1422~1429	C <sub>16</sub> -C <sub>33</sub>	C <sub>28</sub>	8.7	0.051
S-4	1537~1540	C <sub>15</sub> -C <sub>34</sub>	C <sub>28</sub>	3.4	0.22

$$* CPI_A = \frac{1}{2} \frac{\Sigma \text{偶碳数脂肪酸乙酯 } C_{22}-C_{32}}{\Sigma \text{奇碳数脂肪酸乙酯 } C_{21}-C_{31}} + \frac{\Sigma \text{偶碳数脂肪酸乙酯 } C_{22}-C_{32}}{\Sigma \text{奇碳数脂肪酸乙酯 } C_{23}-C_{33}}$$

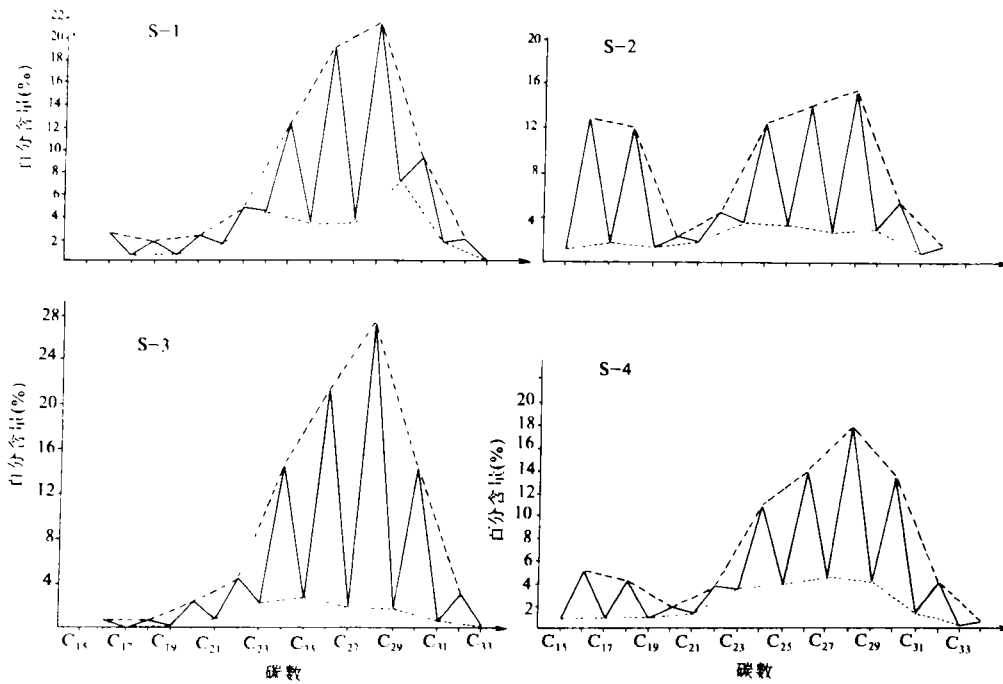


图 5 样品中脂肪酸乙酯的分布

Fig. 5 Distribution of fatty acid ethyl esters in studied samples

采样过程中得到青海石油勘探局勘探开发研究院周瑞年同志的帮助,作者在此致以谢意。

### 参考文献

- [1] 王启军,陈建渝,1988,油气地球化学,中国地质大学出版社,58~78。
- [2] 徐寿昌,1982,有机化学,高等教育出版社,293~307。
- [3] Cranwell P. A. and Volkman J. K., 1981, Chem. Geol. 32,29~43.
- [4] Morris R. J., 1972, Mar Biol. 16, 102~107.
- [5] Varanasi U. and Malins D. C., 1970, Biochem. 9 4576~4579.
- [6] Wakeham S. G., 1982, Geochim. Cosmochim. Acta 46, 2239~2257.

## Identification and Significance of Long Chain Fatty Acid Ethyl Ester in Quaternary Sediments from Chaidamu Basin

*Xu Yanqian Liu Shengmei*

(Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Changqing Oilfield)

*Duan Yi*

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

### Abstract

The aromatic hydrocarbon fraction of 4 Quaternary cores from Chaidamu Basin was analysed by GC-MS. As a result, a series of long chain fatty acid ethyl esters ( $C_{15}-C_{34}$ ) were first found. Their mass spectrum characteristics are that base peak is  $m/z$  88 and characteristic ion is  $m/z$  101, 157,  $M^+$ ,  $M^+ - 43$ . These ion existence were confirmed by fragmenting analyses of fatty acid ethyl esters. Distribution of the carbon number of fatty acid ethyl esters in studied samples is from  $C_{15}$  to  $C_{34}$  maximizing at  $C_{28}$  with a strong even to odd carbon number preference. we believe occurrence of fatty acid ethyl esters in studied samples may be related to biochemical process. Fatty acid ethyl esters of Quaternary sediments in Chaidamu Basin may play an important part in formation of biogas in this region.