

文章编号: 1001-6112(2010)01-0064-03

沟鞭藻: 24-降胆甾烷的重要生源

王广利^{1,2}, 李 姝³

(1. 油气资源与探测国家重点实验室(中国石油大学), 北京 102249; 2. 中国石油大学
资源与信息学院, 北京 102249; 3. 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要: 24-降胆甾烷是出现在原油和沉积有机质中的一类重要分子化石, 其在地层中的分布与地质时代、古气候和沉积相等有关。国内外研究表明, 硅藻是 24-降胆甾烷的重要生源。通过研究发现, 在缺少硅藻化石的渤海湾盆地济阳坳陷古近系沙河街组湖相沉积中, 发育丰富的 24-降胆甾烷, 且与地层中的沟鞭藻分子化石(三芳甲藻甾烷)和生物化石(囊孢)存在明显相关性。因此可以推测, 沟鞭藻是 24-降胆甾烷的另一重要生源。由于沟鞭藻和硅藻分布的差异, 不同盆地中 24-降胆甾烷的来源存在区别。济阳坳陷古近纪气候温暖湿润, 沟鞭藻极度繁盛, 是 24-降胆甾烷的主要贡献者。

关键词: 24-降胆甾烷; 三芳甲藻甾烷; 沟鞭藻; 古气候; 渤海湾盆地

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

DINOFLAGELLATES AS POTENTIAL PRECURSORS OF 24-NORCHOLESTANES

Wang Guangli^{1,2}, Li Shu³

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
2. School of Natural Resources and Information Technology, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
3. Research Institute of Petroleum Exploration and Production, SINOPEC, Beijing 100083, China)

Abstract: Occurring widely in oils and ancient sediments, 24-norcholestanes are useful to oil-source correlation and petroleum age evaluation. 24-norcholestanes mainly derive from diatoms; however, they are also identified unambiguously from dinoflagellates. Abundant 24-norcholestanes occur in oils and source rocks of the Shahejie Formation, but no diatom fossils have been distinguished from the Shahejie Formation. Thus, other potential precursors might be responsible for these 24-norcholestanes. A correlative relationship between 24-norcholestanes and dinocysts or triaromatic dinosteroids has been observed, revealing that dinoflagellates should be potential precursors of 24-norcholestanes. It seems that 24-norcholestanes come from dinoflagellates and diatoms, respectively, for different basins. Notwithstanding the fact that 24-norsterols have low concentrations in contemporary dinoflagella test, it is concluded that dinoflagellates are key contributors to 24-norcholestanes within subtropical lacustrine sediments of the Eocene-Oligocene Jiyang Depression.

Key words: 24-norcholestane; triaromatic dinosteroid hydrocarbon; dinoflagellates; palaeoclimate; Bohai Bay Basin

具有非常规侧链的甾烷较规则甾烷生源更为专一, 从而能够将原油、古代沉积物和生物种属更为紧密地联系起来, 是近年来分子地球化学研究的热点, C_{26} 甾烷即其中一类^[1-4]。近年来, 国内外在前寒武系—中新统原油和沉积有机质中检测到了该系列化合物, 并且在硅藻中分离出了与其结构类似的前驱物, 即 24-降胆甾醇^[5-11]。因此, 硅藻是

24-降胆甾烷的重要生源。与此同时, GOAD 等^[12]则从沟鞭藻中提取到了 24-降胆甾醇, 王新洲等^[13]在沟鞭藻的热模拟产物中检测到了 24-降胆甾烷, 但并没有足够重视。最近的研究证实, 不仅硅藻中含有丰富的 24-降胆甾醇, 沟鞭藻体内也产出 24-降胆甾醇, 只是后者浓度要低^[14]。可见, 除硅藻外, 沟鞭藻也是古代沉积物中

收稿日期: 2009-02-25; 修订日期: 2009-12-08。

作者简介: 王广利(1973—), 男, 博士, 讲师, 主要从事有机地球化学研究。E-mail: sydxwgl@yahoo.cn。

基金项目: 国家自然科学基金项目(40703011)。

24-降胆甾烷可能的提供者。

本次研究在渤海湾盆地济阳拗陷古近系沙河街组检测到了丰富的 24-降胆甾烷,但地层中未见硅藻化石^[15-16]。通过对 24-降胆甾烷赋存环境及其与地层中沟鞭藻生物化石和分子化石记录的对比研究,证实沟鞭藻是 24-降胆甾烷的另一重要来源。

1 样品与实验方法

1.1 地质背景

济阳拗陷位于渤海湾盆地南缘,是华北地台之上形成的中、新生代陆相断陷盆地,发育沙河街组烃源层。沙河街组自下而上分为四段(E_s^4)、三段(E_s^3)、二段(E_s^2)和一段(E_s^1)。沙四段为咸水一半咸水的闭流湖,水体较浅,下部为红层和岩盐、膏盐沉积,上部以灰褐色钙质纹层泥页岩沉积为主,暗色泥岩厚度 40~120 m。沙三段为深湖一半深湖,水体已经淡化,沉积巨厚的暗色泥岩。其中, $E_s^{3(F)}$ 亚段以泥岩、灰褐色油页岩及页岩为主; $E_s^{3(M)}$ 亚段以灰色、深灰色厚层块状泥岩为主; $E_s^{3(L)}$ — E_s^2 段为三角洲—河流相沉积,形成本区最重要的储集层系。 E_s^1 时期盆地重新开始沉降,为半咸水沉积,岩性为含颗石藻纹层泥页岩,厚度 50~120 m。勘探实践和研究表明, $E_s^{4(L)}$ 、 $E_s^{3(F)}$ 、 E_s^1 为 3 套有机质富集层十分发育的优质烃源岩,是济阳拗陷的主要烃源层^[17-20]。

1.2 样品与实验方法

研究样品采自济阳拗陷古近系沙河街组,共 46 件。所取泥岩和页岩样品粉碎后用氯仿抽提,得到的氯仿沥青经脱沥青质之后,在硅胶—氧化铝层柱上,依次淋洗出饱和烃、芳烃和非烃。

在 GC6890—MS5973N 型气相色谱/质谱联用仪上,配置 DB-5 型毛细色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μ m),进行色谱—质谱(GC—MS)分析。饱和烃升温程序的初始温度为 100 $^{\circ}$ C,以 4 $^{\circ}$ C/min 的速率,升至 320 $^{\circ}$ C,再恒温 20 min;芳烃升温程序的初始温度为 80 $^{\circ}$ C,以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率迅速升至 100 $^{\circ}$ C,然后以 3 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 320 $^{\circ}$ C,恒温 20 min。以氦作载气,分流比 20:1,流量 1 mL/min。采用 EI 源,电子轰击能量 70 eV;作全扫描采集,质量数 50~500 aum。

在 Quattro—II 型色谱/质谱/质谱系统上进行甾烷的串联质谱(GC—MS—MS)分析,色谱条件同饱和烃 GC—MS 分析,质谱系统为四极杆分析器,碰撞室气体采用氩气;母离子—子离子方式

检测,采集 M^+ —217, M^+ —231, 414—98, 其中分子离子 M^+ 分别为 m/z 358, 372, 386, 400, 414。

2 结果与讨论

济阳拗陷古近系成熟烃源岩中 C_{26} 甾烷的组成包括 24-降胆甾烷的 4 个构型 14 α , 17 α , 20S, 14 β , 17 β , 20R, 14 β , 17 β , 20S, 14 α , 17 α , 20R 及其重排产物, 27-降胆甾烷的 4 个构型 14 α , 17 α , 20S, 14 β , 17 β , 20R, 14 β , 17 β , 20S, 14 α , 17 α , 20R 及其重排产物, 以及 21-降胆甾烷。笔者运用 NCR 或 NDR 来表征 24-降胆甾烷的丰度变化, 其中 $NCR = 24\text{-降胆甾烷} / (24\text{-降胆甾烷} + 27\text{-降胆甾烷})$, $NDR = 24\text{-降重排胆甾烷} / (24\text{-降重排胆甾烷} + 27\text{-降重排胆甾烷})$ 。24-降胆甾烷和 24-降重排胆甾烷是 24-降胆甾醇在成岩作用早期不同演化途径的产物, 两者之间存在正相关性。济阳拗陷古近系 NCR 分布在 0.28~0.93 之间, 平均值为 0.65; NDR 分布在 0.25~0.75 之间, 平均值为 0.52。在未成熟的沙一段样品中, C_{26} 甾烷的主要存在形式为 24-降胆甾烷, 其 NCR 高达 0.93~0.98, 27-降胆甾烷和 21-降胆甾烷极不发育。分子力学的计算结果表明, 27-降胆甾烷位能与 24-降胆甾烷仅相差 0.5~0.6 kcal/mol, 热稳定性前者稍强, 但两者十分接近^[5]。因此, 随着成熟度增加, NCR 会有所降低, 但成熟度不是控制 NCR 和 NDR 的最主要因素。本次研究发现, 24-降胆甾烷的发育与湖盆沉积相的变化存在密切关系。在深湖相沉积的 $E_s^{3(F)}$ 烃源岩中 NCR 为 0.67~0.88; 在三角洲—深湖相沉积的 $E_s^{3(M)}$ 烃源岩中 NCR 为 0.50~0.75; 在 $E_s^{4(L)}$ 半深湖—深湖相中 NCR 为 0.69~0.86; 而在 $E_s^{4(L)}$ 盐湖相中 NCR 仅为 0.28~0.34, 在粘土矿物大量输入的近物源相中 NCR 为 0.46~0.47, 在浅湖相中 NCR 为 0.51~0.55。表明 24-降胆甾烷主要赋存于浪基面以下的半深湖—深湖相中, 而盐湖相、滨浅湖相以及粘土矿物大量输入的近物源相中 NCR 最低。当 $NCR > 0.6$ 时, 为半深湖—深湖相; 当 $NCR < 0.5$ 时, 为盐湖相、滨浅湖相、近物源相等。进一步分析发现, 24-降胆甾烷的发育与伽马蜡烷指数、Pr/Ph 等反映水介质条件的地球化学参数没有明显相关性(图 1)。在半深湖—深湖相中, 伽马蜡烷指数从 0.03~1.08, 水体经历了淡水、微咸水、半咸水和咸水; Pr/Ph 从 0.45~2.36, 水体经历了强还原、还原、弱还原、弱氧化, NCR 则始终稳定分布在 0.55~0.94 之间。在盐湖相、近物源相、滨浅湖相中, 同样经历了水体盐度和含氧

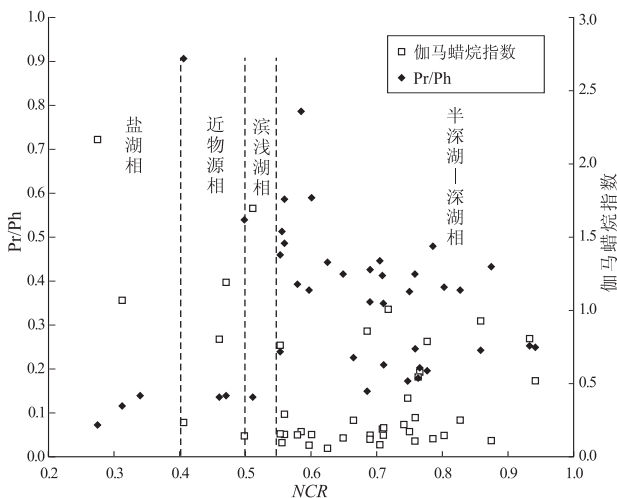


图 1 NCR 与 Pr/Ph 比值和伽马蜡烷指数的关系

Fig. 1 NCR vs. Pr/Ph ratios and gammacerane index

量的巨大变化, NCR 则稳定分布在 0.28~0.50 之间。这种变化规律与本区沟鞭藻的赋存环境相一致, 沟鞭藻的不同种属广泛分布于半深湖—深湖相中, 近物源相、滨浅湖相中以绿藻类为主, 沟鞭藻较少, 盐湖相中藻类不发育, 表明在 24-降胆甾烷与沟鞭藻之间可能存在亲缘关系。

24-降胆甾烷在沙河街组地层中的分布与沟鞭藻化石十分吻合。从 24-降胆甾烷的垂向分布来看, 取自 $Es^{4(上)}$ 底部的营斜 94、王 130 等 3 个盐间或盐岩附近的泥岩样品含量较低, NCR 为 0.28~0.34, 至 $Es^{4(上)}$ 中上部开始迅速增加为 0.46~0.86, $Es^{3(下)}$ 为 0.56~0.88, $Es^{3(中)}$ 为 0.50~0.75, $Es^{3(上)}$ 为 0.63~0.65, Es^1 为 0.93~0.98。这与沟鞭藻囊胞化石在古近系地层中的出现和繁盛期一致(图 2)。

三芳甲藻甾烷和甲藻甾烷是沟鞭藻的分子化石, 并且它们几乎专一性地由沟鞭藻提供。三芳甲藻甾烷指数[三芳甲藻甾烷/(三芳甲藻甾烷+3-甲基-24-乙基三芳甾烷)]是表征沟鞭藻输入和贡献的有效指针, 很好地反映了沟鞭藻输入的变化^[21]。从 NCR 与三芳甲藻甾烷指数的关系来看, 随着三芳甲藻甾烷指数由 0.35 增至 0.95, NCR 相应地由 0.28 增至 0.93(图 3), 两者之间表现出良好的相关性。

HOLBA 等曾经研究了全球除南极洲外所有大洲的 109 个沉积盆地中 24-降胆甾烷的分布^[6-7], 样品跨越前寒武系—第三系, 分布在古纬度 N 80°至 S 60°的地区, 包括海相灰岩、泥灰岩、页岩、三角洲页岩、三角洲煤和湖相源岩。结果表明, 24-降胆甾烷的发育与所处的古气候和古纬度存在密切关系, $NDR > 0.5$ 或 $NCR > 0.6$ 的样品主

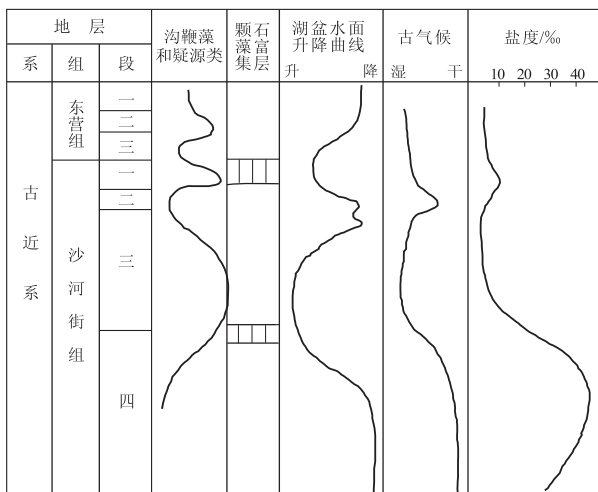


图 2 渤海湾盆地济阳坳陷古近系沟鞭藻纵向分布

Fig. 2 Abundance of dinocysts in Eocene-Oligocene strata of Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

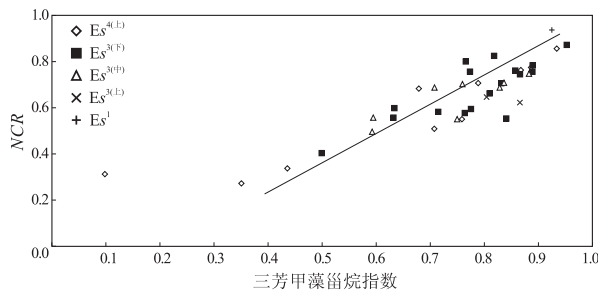


图 3 NCR 与三芳甲藻甾烷指数的关系

Fig. 3 NCR vs. triaromatic dinosteroid hydrocarbon index

要分布在纬度高于 30°的寒冷地区, 低于 30°的地区 NDR 或 NCR 一般较低, 仅在古洋流上涌的地区存在。与 HOLBA 等的结论不同, 济阳坳陷沙河街组半深湖—深湖相沉积时期 $NCR > 0.6$, 但当时为温暖的亚热带型气候, 类似于我国南岭一带^[15], 其古纬度较低。尽管如此, 本区丰富的 24-降胆甾烷并非来源于硅藻, 而主要是古近纪极度繁盛的沟鞭藻的贡献。

3 结论

在济阳坳陷古近系沉积中普遍富含 24-降胆甾烷, 主要赋存于半深湖—深湖相中, 盐湖相和近物源相中不发育。24-降胆甾烷与地层中沟鞭藻生物化石和分子化石存在明显的相关性, 表明沟鞭藻是本区 24-降胆甾烷的主要贡献者。

参考文献:

[1] MOLDOWAN J M, FAGO F J, LEE C Y, et al. Sedimentary 24-n-propylcholestanes, molecular fossils diagnostic of marine algae[J]. Science, 1990, 247: 309-312.

Applied Geochemistry, 2001, 16(4): 451-473.

[7] GEORGE S C, AHMED M, LIU KEYU, et al. The analysis of oil trapped during secondary migration[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(11/12): 1489-1511.

[8] GEORGE S C, LISK M, EADINGTON P J. Fluid inclusion evidence for an early, marine-sourced oil charge prior to gas-condensate migration, Bayu-1, Timor Sea, Australia[J]. Marine and Petroleum Geology, 2004, 21(9): 1107-1128.

[9] GEORGE S C, VOLK H, AHMED M. Oil-bearing fluid inclusions; geochemical analysis and geological application[J]. Acta Petrologica Sinica, 2004, 20(6): 1319-1332.

[10] VOLK H, GEORGE S C, MIDDLETON H, et al. Geochemical comparison of fluid inclusion and present-day oil accumulations in the Papuan Foreland—evidence for previously unrecognized petroleum source rocks[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(1): 29-51.

(编辑 韩 或)



(上接第 66 页)

[2] MOLDOWAN J M, DAHL J, JACOBSON S R, et al. Chemostratigraphic reconstruction of biofacies: Molecular evidence linking cyst-forming dinoflagellates with pre-Triassic ancestors[J]. Geology, 1996, 24: 159-162.

[3] MOLDOWAN J M, TALYZINA N M. Biogeochemical evidence for dinoflagellate ancestors in the early Cambrian[J]. Science, 1998, 281: 1168-1170.

[4] HOU DUJIE, WANG TIEGUAN. Dinosteranes in terrestrial deposits and crude oils[J]. Chinese Science Bulletin, 1995, 40(22): 1903-1906.

[5] MOLDOWAN J M, LEE C Y, WATT D S, et al. Analysis and occurrence of C₂₆ sterane in petroleum and source rocks[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55: 1065-1081.

[6] HOLBA A G, DZOU L I P, MASTERTON W D, et al. Application of 24-norcholeatane for constraining source age of petroleum[J]. Organic Geochemistry, 1998, 29(5/7): 1269-1283.

[7] HOLBA A G, TEGELAAR E W, HUIZINGA B J, et al. 24-Norcholestanes as age-sensitive molecular fossils[J]. Geology, 1998, 26(9): 783-786.

[8] NICHOLS P D, PALMISANO A C, RAYNER M S, et al. Occurrence of novel C₃₀ sterols in Antarctic sea-ice diatom communities during a spring bloom[J]. Organic Geochemistry, 1990, 15(5): 503-508.

[9] SUZUKI N, SAMPEI Y, KOGA O. Norcholestane in Miocene Onnagawa siliceous sediments, Japan[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57: 4539-4545.

[10] MOLDOWAN J M, SEIFERT W K, GALLEGOS E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks[J]. AAPG Bulletin,

1985, 69: 1255-1268.

[11] ZHANG SHUICHANG, MOLDOWAN J M, BIAN LIZENG, et al. Biological and molecular geochemical evidence for dinoflagellate ancestors in the upper Sinian-Cambrian[J]. Acta Geologica Sinica, 2000, 74(4): 740-747.

[12] GOAD L J, WITHERS N. Identification of 27-nor (24R) 24-methylcholesta-5, 22-dien-3β-ol and brassicasterol as the major sterols of the marine dinoflagellate Gymnodinium simplex[J]. Lipids, 1982, 17: 853-858.

[13] 王新洲, 宋一涛, 王学军. 石油成因与排油物理模拟: 方法、机理及应用[M]. 东营: 石油大学出版社, 1996: 14-32.

[14] RAMPEN S W, SCHOUTEN S, PANOTO F E, et al. On the origin of 24-norcholestanes and their use as age-diagnostic biomarkers[J]. Geology, 2007, 35: 419-422.

[15] 王秉海, 钱凯. 胜利油区地质研究与勘探实践[M]. 东营: 石油大学出版社, 1992: 34-48.

[16] 徐金鲤, 潘昭仁, 杨育梅, 等. 山东胜利油区早第三纪沟鞭藻类和疑源类[M]. 东营: 石油大学出版社, 1997: 5-40.

[17] 张林晔, 刘庆, 张春荣. 东营凹陷成烃与成藏关系研究[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 8-34.

[18] 张林晔, 孔祥星, 张春荣, 等. 济阳拗陷下第三系优质烃源岩的发育及其意义[J]. 地球化学, 2003, 32(1): 35-42.

[19] 王广利, 张林晔, 陈致林, 等. 渤海湾盆地梁家楼地区油气充注的分子示踪[J]. 石油实验地质, 2008, 30(2): 169-173.

[20] 邓宏文, 钱凯. 沉积地球化学与环境分析[M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1993: 18-28.

[21] 王广利, 王铁冠, 陈致林, 等. 济阳拗陷古近纪沟鞭藻分子化石的分布与控制因素[J]. 沉积学报, 2008, 26(1): 100-104.

(编辑 韩 或)