

贵州三都早奥陶世同高组下燕高页岩段的生物标志化合物^①

许玩宏¹ 张忠英¹ 沈平² 孟仟祥²

1(南京大学地球科学系,南京 210093) 2(中国科学院兰州地质研究所,兰州 730000)

提 要 本文着重报道了贵州三都早奥陶世同高组下燕高页岩段生物标志化合物特征,首次在采自该层位的样品中检出丰富的正烷烃、链状类异戊二烯烷烃、萜类化合物及甾类化合物。测试结果显示:正烷烃图谱呈双驼峰形,碳数分布为 $nC_{15} \sim nC_{35}$,以 nC_{28} 为主峰碳, nC_{29} 为次主峰碳, C_{21}/C_{22} 为 0.77~1.02, OEP 为 0.94~1.04。植烷占优势, Pr/Ph 为 0.40~0.46;藿烷碳数为 $C_{27} \sim C_{35}$,以 C_{30} 占优势, $C_{27} + C_{29} < C_{31}$;仅见碳数分布为 $C_{20} \sim C_{29}$ 的长链三环二萜烷,以 C_{28} 为主峰碳;甾烷丰度顺序为 C_{27} 甾烷 > C_{27} 甾烷 > C_{28} 甾烷,同时检出了孕甾烷和 4-甲基甾烷。生物标志化合物显示出还原环境特点,且可能主要来自藻类。

关键词 生物标志化合物 早奥陶世 同高组下燕高页岩段 贵州三都

分类号 P 593

第一作者简介 许玩宏 男 33岁 博士 古生物学及沉积学

位于江南地层区黔东南分区的贵州三都地区是世界下奥陶统阿仑尼格阶下部笔石带发育最完整的地区之一,前人曾对该区阿仑尼格期大化石及地层作过深入研究,但从未对微体化石及生物标志化合物特征作研究。作者在研究三都地区阿仑尼格期同高组下燕高页岩段微古生物时,对采自这套地层的4个岩样进行可溶有机质抽提并对其中三个样品的饱和烃馏分进行色-质联用(GC-MS)分析,首次在该层位检出丰富的生物标志化合物。根据测试结果结合最新的古生物资料,本文着重报道了下燕高页岩段的生物标志化合物特征,并初步探讨生物标志化合物的来源及沉积成岩环境。

1 样品和方法

本文研究所用的4个岩样采自三都地区下燕高剖面同高组下燕高页岩段新鲜露头,该剖面同高组厚度为606.4m,由下而上分为25层,1~18层为下燕高页岩段,厚352.8m;样品X_{t015}采自第1层,岩性为蓝灰色粘土页岩,产笔石如 *Etagraptus sanduensis*、*Dendrograptus* sp、*Dictyonema* sp.等,腕足类、三叶虫及大量疑源类化石;样品X_{t019}采自第2层,岩性为灰色、蓝灰色页岩,产笔石如 *Etagraptus*

sp 腕足类、三叶虫及大量疑源类化石;样品X_{t034}采自第4层,岩性为黄绿色、暗紫色粉砂质泥岩,产笔石如 *Didymograptus filiformis* 三叶虫、腕足类、腹足类等及丰富的疑源类化石;样品X_{t054}采自第11层,岩性为灰绿色泥岩,未见大化石,仅见丰富的疑源类化石。可见,测试的所有样品均见丰富的疑源类化石,有的样品仅见丰富的疑源类化石,而一些样品中还见丰富的大化石。这些古生物类群无疑构成了三都地区同高组下燕高页岩段生物标志化合物的基本来源。

所有样品取样、包装和运输过程及测试时特别注意防止人为污染。样品藿烷 T_s/T_m 值接近1, $C_{31}\alpha\beta-S/(S+R)$ 值为0.59~0.61,达到演化终点值,表明样品热演化程度很高(见下),这和样品的时代较古老相吻合,故作者认为本次分析测试结果是可信的。

样品有机质抽提按常规有机地球化学方法进行。具体步骤是:选择新鲜岩样,剥离表面,留下新鲜部分,粉碎至100目,称已粉碎样品约750g,用氯仿进行索氏抽提78小时,族组分分离用硅胶、氧化铝层柱,正己烷、苯、无水乙醇作冲洗剂,得饱和烃、芳烃和非烃,然后用GC-MS对饱和烃作测试分析。

① 中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室和高等学校博士学科点专项科研基金资助
收稿日期:1995-09-25

GC分析用美国 HP公司 5890A 气相色谱仪;毛细柱:美国 HP公司 SE54, 50 m \times 0.2 mm弹性石英毛细柱。色谱气化室温度 300 $^{\circ}$ C, 色谱程序升温 80 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{3^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300 $^{\circ}$ C, 恒温 15 min。质谱用美国 HP5988 四极矩质谱仪, EI 离子源, 离子源电离能 70 eV, 离子源温度 250 $^{\circ}$ C, 载气为高纯氮。本次测试采用气相色谱无分流进样, 多离子检测技术。

藿烷均以 C₃₀藿烷成分占优势, 藿烷 C₂₇₊ C₂₉ < C₃₁

2 生物标志化合物特征

作者从 4 个饱和烃馏样中选取 3 个 (编号分别为 X_{t015} X_{t019}和 X_{t054}) 进行 GC-MS 分析, 检出了丰富的正烷烃、链状类异戊二烯烷烃、萜类化合物和甾类化合物。现将这次分析检测的生物标志化合物特征分述如下:

2.1 正烷烃

X_{t015} X_{t019}和 X_{t054}均检出具极其相似分布特征的正烷烃系列 (图 1), 碳数分布为 nC₁₅~ nC₃₅, 整个峰形以双驼峰形式出现, 主峰碳分别为 nC₁₈和 nC₂₉, 其中又以 nC₁₈为最高峰, $\Sigma_{21} \sim \Sigma_{C_{22}}$ 为 0.77~ 1.02, 说明低碳数的轻烃组分占相当比例, 前峰 OEP 为 1.00~ 1.04, 没有明显奇碳优势, 成熟度较高, 后峰 OEP 为 1.43~ 1.71, 具较明显的奇碳优势 (表 1)。

2.2 链状类异戊二烯烷烃

三个样品均检出丰富的链状类异戊二烯烷烃, 其中含量最丰富且最重要的是姥鲛烷 (Pr) 和植烷 (Ph) (图 1)。Pr/nC₁₇ 为 0.39~ 0.44, Ph/nC₁₈ 为 0.67~ 0.75, 表现出演化程度很高的特征。Pr/Ph 为 0.40~ 0.46, 即植烷相对姥鲛烷占优势 (表 1)。

2.3 萜类化合物

本次实验检出明显的藿烷系列 (五环三萜类化合物), 8, 14 断藿烷系列及三环二萜烷 (图 2 图 3) m/z 191 质量色谱图展示了五环三萜烷 (C₂₇~ C₃₅) 和三环二萜烷 (C₂₀~ C₂₉) 的分布特征。三个样品的

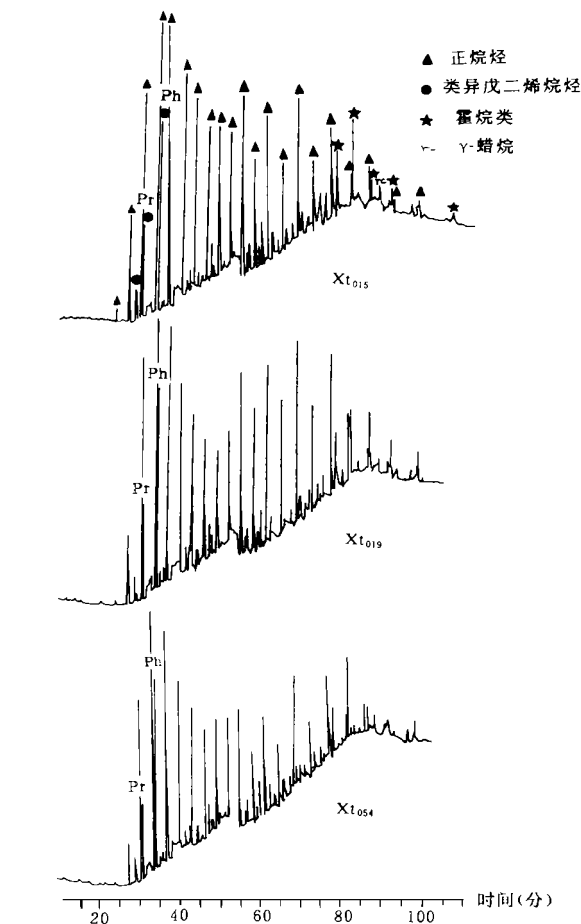


图 1 三都同高组下燕高页岩段饱和烃总离子流图

Fig. 1 TIC of saturated hydrocarbon of the samples from the Xiayangao Member of the Tonggao Formation in the Sandu area

(C₃₁为 C₃₁以后各峰总和), 且普遍存在 γ 蜡烷; 三环二萜烷仅见长链三环二萜烷, 碳数分布较宽, 为 C₂₀~ C₂₉, 以 C₂₃ 为主峰碳。m/z 123 质量色谱图检出较

表 1 三都同高组下燕高页岩段正烷烃及类异戊二烯烷烃参数表

Table. 1 Normal and isoprenoid alkane parameters from the Xiayangao Member of Tonggao Formation in the Sandu area

样品	碳数分布	主峰碳	OEP [†]	OEP ^{†*}	Pr/Ph	Pr/n C ₁₇	Ph/n C ₁₈	$\Sigma_{C_{21}} \bar{\Sigma}_{C_{22}}$
X _{t015}	nC ₁₅ ~ nC ₃₅	n C ₁₈ , n C ₂₉	1.04	1.52	0.46	0.39	0.67	0.97
X _{t019}	nC ₁₅ ~ nC ₃₅	n C ₁₈ , n C ₂₉	1.02	1.43	0.46	0.41	0.73	0.77
X _{t054}	nC ₁₅ ~ nC ₃₅	n C ₁₈ , n C ₂₉	1.00	1.71	0.40	0.44	0.75	1.02

* OEP = $\frac{C_{19} + 6C_{21} + C_{23}}{4(C_{20} + C_{22})}$

** OEP = $\frac{C_{27} + 6C_{29} + C_{31}}{4(C_{28} + C_{30})}$

丰富的 C_{27} 、 C_{29} 和 $C_{30}-8,14$ 断藿烷系列(图 2),该图后半部分(78~100 min)检出的峰为藿烷系列,这是由于藿烷骨架在质谱离子源中受电子轰击而断裂出 m/z 123碎片,因而该图谱中也出现了藿烷系列化合物。

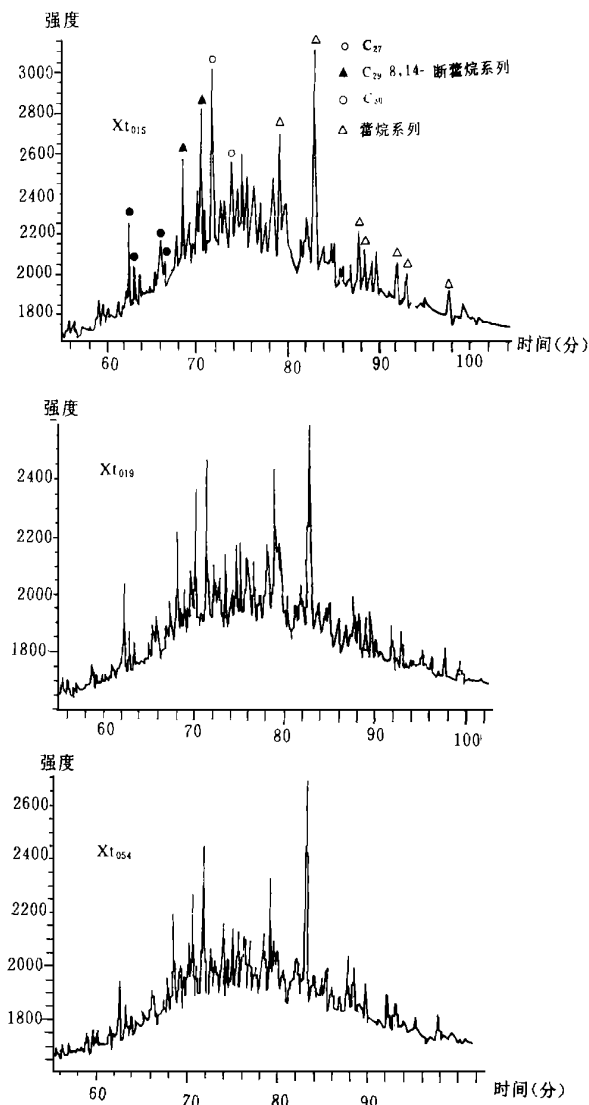


图 2 三都同高组下燕高页岩段
 m/z 123质量色谱图

Fig. 2 m/z 123 Mass chromatograms of the samples from the Xiayangao Member of the Tonggao Formation in the Sandu area

2.4 甾类化合物

三个样品检出的甾类化合物主要成分为规则甾烷($C_{27}\sim C_{29}$)及重排甾烷($C_{27}\sim C_{29}$)(图 4),而孕甾烷(出现 2个)、高孕甾烷(出现 2个)和 4-甲基甾烷

虽均有检出,但含量较低。规则甾烷包括 $\alpha\alpha\alpha$ (20R-20S)胆甾烷和 $\alpha\beta\beta$ (20R-20S)异胆甾烷,以 C_{29} 甾烷占优势, C_{29} 甾烷 > C_{27} 甾烷 > C_{28} 甾烷,且胆甾烷含量高于异胆甾烷含量。

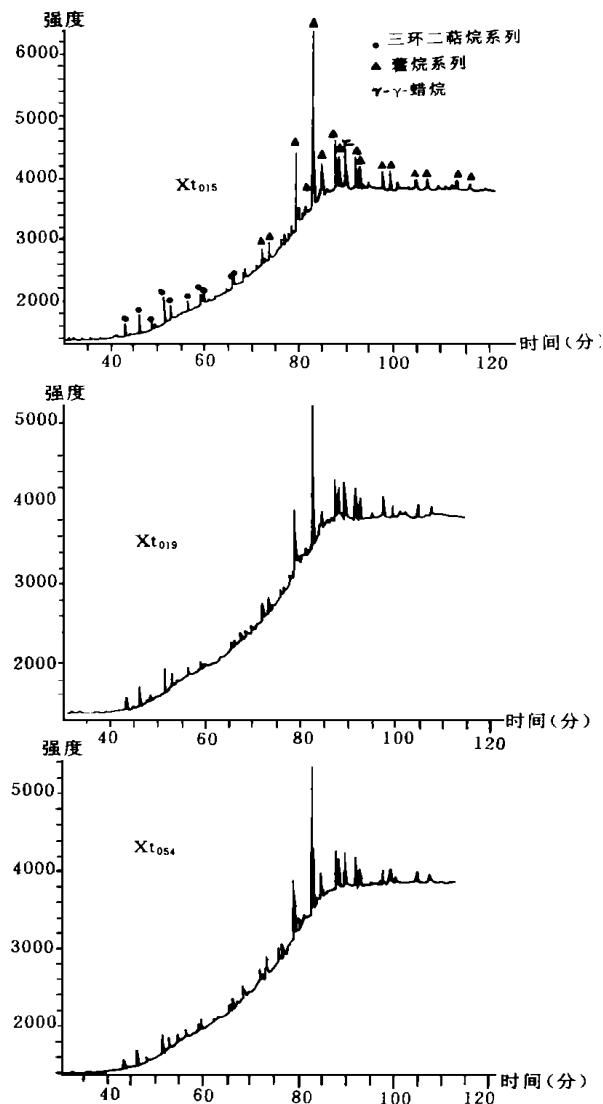


图 3 三都同高组下燕页岩段
 m/z 191质量色谱图

Fig. 3 m/z 191 Mass chromatograms of the samples from the Xiayangao Member of the Tonggao Formation in the Sandu area

3 讨论

3.1 有机质成熟度

藿烷结构具 22S和 22R两种对映异构体,在地质历程中两者可相互转化并达到动态平衡^[1]。一般

来说,生物体内的藿烷系列前身为 R 型,随热演化程度增加,R 标型向 S 标型转变,S/R 或 S/(R+S) 值也增加,但达到平衡后,其值就保持不变,前者为 1.2~1.5,后者为 0.45~0.6^[2]。本次测试样品 X_{t015}、X_{t019} 和 X_{t054} 的 S/(R+S) 值分别为 0.61、0.59 和 0.59,说明已达到动态平衡,从而说明样品有机质成熟度较高。T_s/T_m (T_s 代表 18α-H-22, 29, 30-三降藿烷, T_m 代表 17α-H-22, 29, 30-三降藿烷) 也可反映有机质成熟度^[1]。三个样品的 T_s/T_m 分别为 1.09 (X_{t015})、0.98 (X_{t019}) 和 0.98 (X_{t054}), 也反映出样品有机质成熟度较高。C₂₉ 甾烷 20S/(20S+20R) 被

认为是较好的有机质成熟度指标^[3],本次所测样品该值分别为 0.42 (X_{t015})、0.42 (X_{t019}) 和 0.44 (054), 属成熟范围。样品中还检测到较丰富的 8, 14-断藿烷系列,而 8, 14-断藿烷系列是热演化程度较高时藿烷骨架上最弱的 8, 14-键断裂而成的产物。可见本次检测到的有机质热演化程度较高。

3.2 生物标志化合物的指相意义

地层中的姥鲛烷及植烷的前身物是植醇,植醇通过氧化形成姥鲛烷,而植醇通过还原形成植烷,姥鲛烷/植烷 (Pr/Ph) 可很好地反映成岩环境的氧化还原条件^[1,4], Pr/Ph > 1 为陆相环境, Pr/Ph < 1 为海相环境,还原性增强该值随之减小。有人还指出随埋藏深度的增大及热演化程度的增高该值会逐渐变大^[5]。本次检测到的 Pr/Ph 值为 0.40~0.46, 均值为 0.44, 考虑到有机质热演化程度较高,成岩过程形成的 Pr/Ph 初始值应小于测试分析结果,表明成岩环境处于很强的还原状态,这和样品所在层位普遍存在黄铁矿、笔石等化石普遍黄铁矿化等地质现象相吻合。据研究,强烈的植烷优势即植烷含量大大超过姥鲛烷和 nC₁₈ 高含量的 γ-蜡烷, nC₂₂ (正二十二烷) 优势是高盐环境的标志,且氧化还原条件对 γ-蜡烷的分布特征并没有重大的影响^[4]。尽管本次检测到的 Pr/Ph 值为 0.40~0.46, 显示出一定的植烷优势,但是, Pr/nC₁₈ 为 0.67~0.75, 即植烷含量低于 nC₁₈ 含量,普遍存在的 γ-蜡烷含量不高,正烷烃不具 nC₂₂ 优势,故本次测得的植烷优势仅指示还原环境。

3.3 生物标志化合物的来源

地层中的生物标志化合物来源于地史时期生物体,生物亲缘关系越远,其生物化学组成差异就越大,这些信息即使经历漫长地质作用改造,仍有部分信息保存在生物标志化合物中,故生物标志化合物能在一定程度上反映作为其母质来源的生物类群特征。

3.3.1 正烷烃

本次测得的正烷烃呈双峰分布,主峰碳为 nC₁₈, 低碳数峰群占相当比例,其分布特征与被认为来源于菌藻类的蓟县前寒武纪白云岩^[3]、安徽寿县前寒武纪页岩^①、云南第四纪硅藻土^[6]及西南地区震旦纪叠层石白云岩^[7]的正烷烃分布特征颇相似。一般

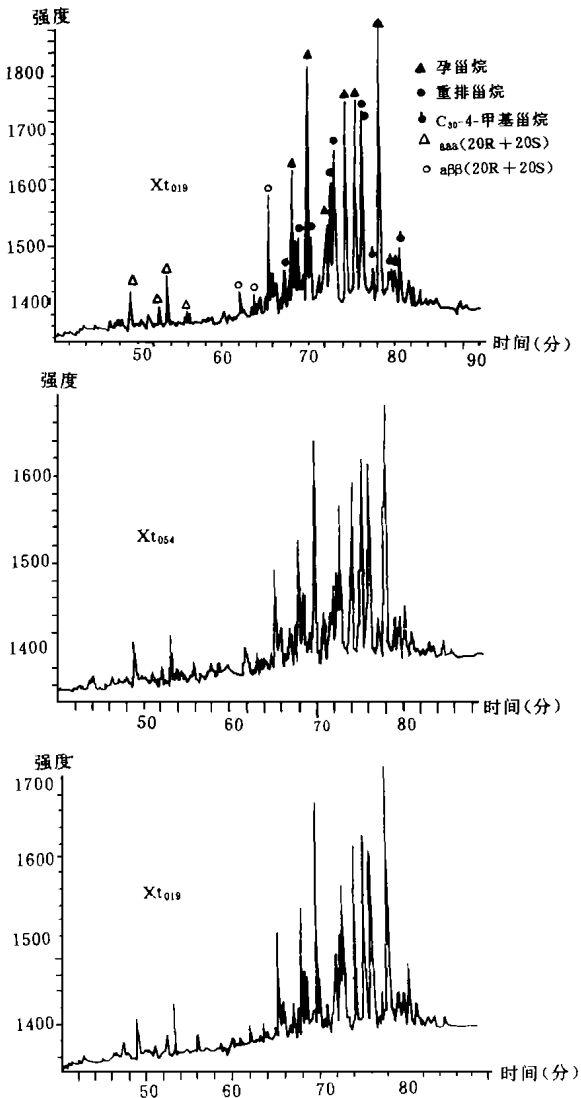


图 4 三都同高组下燕高页岩段 m/z 217 质量色谱图

Fig. 4 m/z 217 Mass chromatograms of the samples from the Xiayangao Member of the Sandu Formation in the Sandu area

① 熊传武,安徽寿县刘老碑组 *Chuar* 类化石及地层有机地球化学研究, 1993, 南京大学硕士论文。

认为低碳数正烷烃来源于低等水生生物,模拟实验及地层或原油样品分析结果表明,来源于藻类的正烷烃以低碳数峰群占绝对优势,且常以 $n_{C_{17}}$ 或 $n_{C_{15}}$ 为主峰碳^[8,9]。但某些细菌不仅有利于偶碳数正烷烃的形成,而且同时消耗正十七烷^[3]。故同高组下燕高页岩段以 $n_{C_{18}}$ 为主峰碳, $n_{C_{17}}$ 也占较大比例的低碳数正烷烃可能来自菌藻类等低等水生生物

过去认为正烷烃高碳数峰群来源于陆生生物^[10],但近年来模拟实验及古老地层或原油样品测试结果证实菌藻类也可作为高碳数正烷烃的前身物^[7,8-11]。可见低等水生生物也存在潜在的正烷烃双峰来源

考察同高组下燕高页岩段样品正烷烃分布特征与古生物类群关系发现,产三叶虫,腕足类,笔石的样品与未见这类化石的样品所测得的正烷烃轻重组分比 ($\sum C_{21} / \sum C_{22}$), Pr/Ph , $Pr/n_{C_{17}}$, $Ph/n_{C_{18}}$ 略有变化,前者分别为 0.77~0.97, 0.46~0.39, 0.41 和 0.67~0.73,后者分别为 1.02, 0.40, 0.44 和 0.75,但这种差异较微小,很有可能是分析误差造成的,且其他特征参数如碳数分布,主峰碳相同, OEP 及 CPI 也基本一致,图谱均呈双驼峰形,可见,不论三叶虫,笔石,腕足类存在与否,正烷烃分布特征变化并不明显。这可能意味着三叶虫,笔石及腕足类对正烷烃的贡献并不大。

值得注意的是,本次测得的正烷烃前峰无明显奇碳优势,后峰却具一定奇碳优势,这可能意味着有多种不同的生物来源对正烷烃的形成作贡献

3.3.2 链状类异戊二烯烷烃

本次实验检出的链状类异戊二烯烷烃以植烷及姥鲛烷含量最高。通常认为,地层中的植烷及姥鲛烷来自植醇,而植醇则由叶绿素的侧链断裂形成^[1],可见,样品中丰富的植烷及姥鲛烷来自具叶绿素的自养生物,而奥陶纪具叶绿素的生物主要为藻类,故样品检出的植烷及姥鲛烷的前身物可能为藻类

3.3.3 萜类化合物

属五环三萜类化合物的藿烷,其碳数分布特点可反映物源性^[2]。本次实验检出的藿烷类以 C_{30} 占优势, $C_{27} + C_{29} < C_{31}$, 反映出低等水生生物输入的特点。 γ 蜡烷也是一类重要的五环三萜类化合物,样品普遍检出低丰度的 γ 蜡烷, γ 蜡烷 / C_{30} 藿烷在 0.18~0.24 之间,均值为 0.20 左右。一般认为, γ 蜡烷可由低等生物的某些化学成分演化而来,而高等陆生生物不大可能为 γ 蜡烷提供物源^[12]。三环二萜烷

按结构可分为三种类型, I 型: 具海松酸基本骨架, 基峰为 m/z 109, 有强的 m/z 123, 163 和明显的 m/z 233 碎片峰; II 型: 具松香烷骨架, 质谱特征与 I 型相似, 但没有 m/z 233 碎片峰, 却有 m/z 219 碎片峰; III 型: 长链三环二萜烷, 基峰为 m/z 191^[13]。一般认为 I、II 型的前身物为高等植物, III 型是多源的, 但来自高等植物或高盐环境的 III 型三环二萜烷以 C_{19} 或 C_{20} 为主峰碳, 碳数分布较窄。本次仅检出 III 型三环二萜烷 ($C_{20} \sim C_{29}$), 以 C_{23} 为主峰碳, 反映出低等水生生物输入

在 m/z 191 图谱上未见羽扇烷及奥利烷, 在 m/z 123 图谱上未见 I 型或 II 型三环二萜烷, 也反映出样品的萜类并非来自高等植物

3.3.4 甾类化合物

规则甾烷是用来判别母质输入的重要指标。过去曾认为 C_{29} 甾烷占优势反映了以陆源植物为主要母源的有机质输入特征 (见宋振亚等, 1998)。尽管本次测得的甾烷以 C_{29} 甾烷占优势, 但测试所用的样品均采自早奥陶世地层, 且仅见疑源类, 三叶虫, 腕足类和笔石等水生生物化石。据目前所知, 从生物进化看, 早奥陶世尚未出现陆源高等植物, 显然样品中甾烷 C_{29} 占优势并非代表陆源高等植物的母质输入, 上述生物类群也可能是 C_{29} 甾烷占优势的甾烷母质来源即低等水生生物也可以是 C_{29} 甾烷占优势的母源, 这一结论与近年来模拟实验及前寒武纪原油或岩样分析测试所得推论相吻合^[3,10,11,15]。

样品中 4-甲基甾烷含量虽较低, 但普遍存在。通常认为 4-甲基甾烷与藻类 (特别是甲藻) 有关。在成岩过程中, 由于热演化效应, 部分规则甾烷甲基转移而生成重排甾烷, 因而本次实验也检出 $C_{27} \sim C_{29}$ 重排甾烷

样品测试时得到中国科学院兰州地质研究所陈践发研究员, 丁万仁同志的指导和帮助, 初稿完成时, 南京大学地球科学系张景荣教授提出了宝贵意见和建议, 在此深表感谢!

参 考 文 献

- [1] 中国科学地球化学研究所, 有机地球化学. 北京: 科学出版社, 1982.
- [2] 史继扬, 向明菊. 五环三萜烷的物源和演化. 沉积学报, 1991, 9 (增刊): 26~33.
- [3] 华阿新, 黄第藩, 华北中. 上元古界有机质成烃作用及生物标志物特征. 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室研究年报 (1988-1989). 北京: 科学出版社,

- 1991: 10~ 43.
- [4] 李任伟, 李哲, 王志珍, 林大兴. 分子化石指标在中国东部盆地古环境分析中的应用. 沉积学报, 1988, 6(4): 108~ 118.
- [5] 范善发, 徐芬芳. 沉积岩和原油中的 C_{15} ~ C_{20} 类异戊二烯烃的分布与成熟的关系. 有机地球化学论文集. 北京: 科学出版社, 1986 68~ 73.
- [6] 宋振亚, 陈庸勋. 硅藻土有机地球化学特征及其意义. 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室研究年报 (1986). 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1987 61~ 77.
- [7] Fan pu, Li Jinggui, Meng Qianxiang, Yu Xinke, Li Zhenxi. Biomarkers and Other Hydrocarbons in Upper Sinian Stromatolitic Dolostones from Southwest China. In: schidlowski et al. (Eds): Early Organic Evolution Implication for Mineral and Energy Resources. Springer Varlay. 1992 228~ 239.
- [8] Clark, R. C& Blumer, M. , Distribution of n -paraffins in marine organisms and sediment. Limnology and Oceanography, 1967, 12(12): 79~ 87.
- [9] Han J& Calvin M. Hydrocarbon distribution of algae and bacterial and microbiological activity in sediments. Nat. Acad. Sci. Proc., 1969, 64 436~ 443.
- [10] 黄第藩, 李晋超, 周翥虹等. 陆相有机质和成烃原理. 北京: 石油工业出版社, 1984.
- [11] 吴庆余, 刘志礼, 盛国英等. 前寒武纪富藻燧石层中的生物标志化合物. 中国科学院地球化学研究所地球化学开放研究实验室研究年 (1986), 贵阳: 贵州人民出版社, 1987 111~ 121.
- [12] 史继扬. 陆相沉积物和原油中的 β 胡萝卜素和伽马蜡烷. 有机地球化学论文集. 北京: 科学出版社, 1986.
- [13] 范璞, 孟仟祥, 程学惠, 李景贵. 指示沉积古环境的生物标记化合物. 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室研究年 (1987), 兰州: 甘肃科学技术出版社 1988 48~ 78.
- [14] 宋振亚, 陈庸勋, 高玲, 沈平. 硅藻土沉积物、萜类生物标志化合物特征. 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室研究年 (1987), 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1988 228~ 239.
- [15] Grantham, P. J. , The occurrence of unusual C_{27} and C_{29} Sterane predominances in Two Types Omn crude oil. Org. Geoch, 1986, 9(1): 1~ 10.

Biomarkers From the Xiayangao Member of the Early Ordovician Tonggao Formation in the Sandu Area, Guizhou Province

Xu Wanhong¹ Zhang Zhongying¹ Sheng ping² and Meng Qianxiang²

¹ (Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093)

² (Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

Abstract

Abundant biomarkers (including n -alkanes, acyclic isoprenoid, steranes and terpanes etc.) have been detected by GC-MS from the Xiayangao Member of the Early Ordovician Tonggao Formation in the Sandu area of the Guizhou Province. The carbon numbers of n -alkanes range from nC_{15} to nC_{35} , nC_{18} as the highest peak and nC_{29} as the second, nC_{21}/nC_{22} ratios are up to 0.77~ 1.02, and OEP= 0.94~ 1.04. Phytane is predominant over pristane with a Pr/Ph of 0.40~ 0.46 (average 0.44). Hopane series consist mainly of C_{27} ~ C_{35} -hopanes, among which C_{30} -hopane is the most abundant one, and hopane C_{27} ~ C_{29} < C_{31} . Tricyclic terpanes are only composed of long-chain ones their carbon numbers ranging from C_{20} to C_{29} , and strong predominance of C_{23} is detected. Steranes consist mainly of C_{27} -sterane, C_{23} sterane and C_{29} sterane. According to abundance, C_{29} -sterane > C_{27} -sterane > C_{28} -sterane, pregnane and 4-methyl steranes are also identified. The composition and distribution of n -alkanes, acyclic isoprenoid, terpanes and steranes, combining with the biota occurring in the same rock samples, seem to show the characteristics of a reduction environment, and the biomarkers detected from the rock samples might mainly originate from algae.

Key Words biomarkers early ordovician the Xiayangao member of the Tonggao formation the Sandu area of Guizhou province