

柴达木盆地大柴旦盐湖现代沉积物中的 生物标志化合物分布特征^{*}

妥进才 邵宏舜 黄杏珍

(中国科学院兰州地质研究所)

提要 大柴旦盐湖现代沉积中正构烷烃的分布具明显的奇偶优势。链状类异戊二烯型烷烃呈植烷优势。二环倍半萜烷中以补身烷和高补身烷为主。长键三环二萜系列中 C₃₀ 三环二萜烷含量最高。甾烷中 C₂₇ 甾烷高于 C₂₇ 甾烷的含量。重排甾烷含量低而孕甾烷系列丰富。这是由盐湖相中特殊的生物构成和沉积环境所决定的。

关键词 大柴旦盐湖 植烷优势 成熟度

第一作者简介 妥进才 男 29 岁 硕士 有机地球化学

大柴旦湖位于柴达木盆地东北缘,汇水面积 2130km²,山麓范围以内的面积为 830km²,湖区面积约为 240km²。盐湖属卤水湖类型,盐类沉积为石膏、石盐、芒硝和硼酸盐。固液相并存,液相卤水中锂、硼、钾、镁含量较高。卤水水化学类型属硫酸盐型硫酸镁亚型,卤水相对密度 1.174,矿化度为 274.438g/l,pH 值为 7.95。1987 年 10 月笔者在该湖东面接近湖心部位采到一灰黑色含盐砂质淤泥样,烘干抽提后,对其可溶抽提物饱和烃馏份进行了分析。为对比起见,还选取了沉积条件与其相似的南翼山南 4 井 1242.26~1250m N₂ 层段的一块不成熟生油岩样,岩性为灰黑色泥岩,系第三系干燥气候半咸水—咸水湖盆条件下沉积的产物。对比结果表明,上述样品的有机质分布特征有许多相似之处。

1 实验与分析

淤泥样品在 40℃ 下的烘箱中烘干后,同岩样一起粉碎至 100 目,各取 500g,用氯仿抽提 72 小时,沉淀沥青质后用硅胶-氧化铝层柱分离。

饱和烃色质分析是在美国产的 HP5988A 型 GC/MS 四极矩质谱仪上进行的,SE-54 弹性石英毛细管色谱柱,内径 0.32mm,柱长 50m,氮作载气;柱箱起始温度 80℃,以 6℃/min 程序升温至 200℃,再以 3℃/min 程序升温至 300℃,恒温。EI 离子源,离子源电压 70eV。质谱离子源温度为 200℃。

2 结果和讨论

* 国家自然科学基金资助项目,项目编号 49070105

2.1 链烷烃

图 1 为大柴旦现代泥样(简称泥样)及南 4 井 N_2 岩样(简称岩样)的抽提物饱和烃总离子流图。显然,两个样品的成熟度都很低,图 1 泥样的 OEP 为 4.5, CPI 为 4.4。岩样分别为 0.924 和 1.743。泥样自 C_{21} 开始奇偶优势非常明显, C_{27} 为主峰。岩样自 C_{17} 以后开始出现较明显的奇偶优势。两个样品都呈植烷对姥鲛烷的优势,泥样的 Pr/Ph 为 0.66,岩样为 0.309。岩样中植烷甚至成为主峰,并且具有较强的 nC_{22} 优势分布。

高碳数正构烷烃偶数超过奇数的优势及植烷对姥鲛烷的优势被认为是蒸发岩系及碳酸盐岩系有机质的特征之一,并且认为这是由于高盐度形成的强还原环境造成的。图 1 中两个样品虽然都呈植烷优势,但正构烷烃都呈奇偶优势分布。表明正构烷烃偶碳优势和植烷优势的形成过程并不同步。植烷优势的形成先于正构烷烃的偶数碳优势。这说明盐湖相中植烷优势的形成具有继承性的特点,而正构烷烃则经历了由奇偶优势到偶奇优势的形成过程。即在盐湖相中,有由诸如古细菌等生物体中继承下来的原生烃类,其正构烷烃具奇数碳优势,而异戊二烯型烷烃则具有植烷优势(如泥样)。随着成岩作用的进行,由强还原作用形成的新生烃类则具有偶数碳优势及植烷优势,从而使原生烃中的正构烷烃奇数碳优势减弱甚至消失并使原有的植烷优势更加突出(如岩样)。

值得注意的是,两个样品正构烷烃的偶数碳中,均以 C_{22} 为最高峰,岩样中 C_{22} 成为仅次于植烷的次高峰。这显然是与盐湖相中的某种生源物质有关。胜利油田廖永胜(1989)用渤海藻所做的模拟试验表明,生成的液态烃中正构烷烃 C_{22} 含量很高,而柴达木盆地盐湖相低等水生生物中渤海藻占了很大的比例,无疑是上述样品中 C_{22} 高含量的直接原因所在。国内外许多膏盐相盆地中都存在正构烷烃 C_{22} 高含量分布的现象,可能也与此有关。

2.2 萜烷

萜烷中以 $m/e123$ 为基峰的二环倍半萜含量较低,且比较单一,仅有几个 C_{15} 的倍半萜和两个 C_{16} 的倍半萜。其中 $8\beta(H)$ 高补身烷含量最高,其次为 $8\beta(H)$ 补身烷。这可能与膏盐相中某些喜盐细菌的细菌萜烷类化合物有关。

萜烷中以 $m/e191$ 为基峰的长链三环二萜烷类在泥样和岩样中的含量都很丰富,系列也比较完整(图 2)。两个样品中都以 $C_{20}13\beta14\alpha$ 型三环二萜烷含量最高,其次为 $C_{21}13\beta14\alpha$ 和 $C_{22}13\beta14\alpha$ 三环萜烷。此外,在岩样长链三环二萜烷的分布系列中,除了正常出现的 $13\beta14\alpha$ 型的三

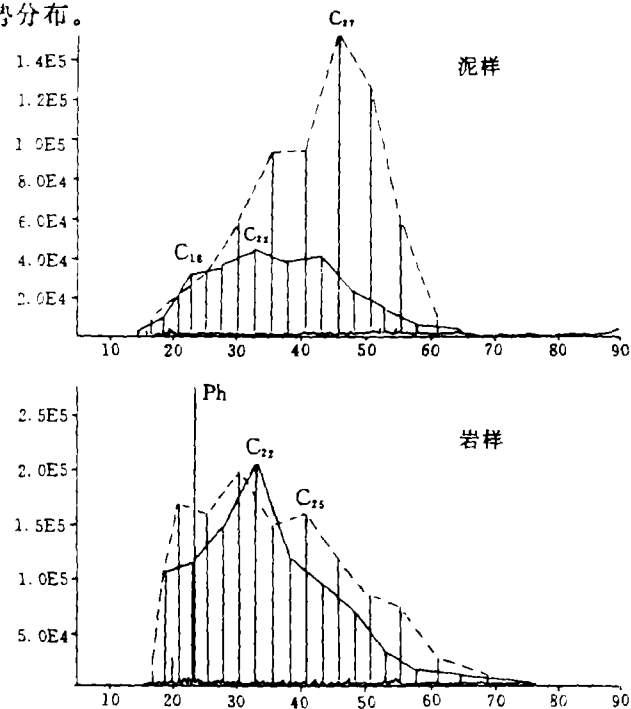


图 1 m/e 83 质量色谱图

Fig. 1 The m/e 83 mass chromatograms

环二萜外,在每个峰的后面都伴有一个 $13\beta 14\beta$ 型的三环二萜烷(图 2)。其含量约为相同碳数的 $13\beta 14\alpha$ 型三环二萜烷的一半。史继扬等(1986)认为可以利用三环二萜烷的这个演化序列来评价早期成岩阶段生成石油的成熟程度。

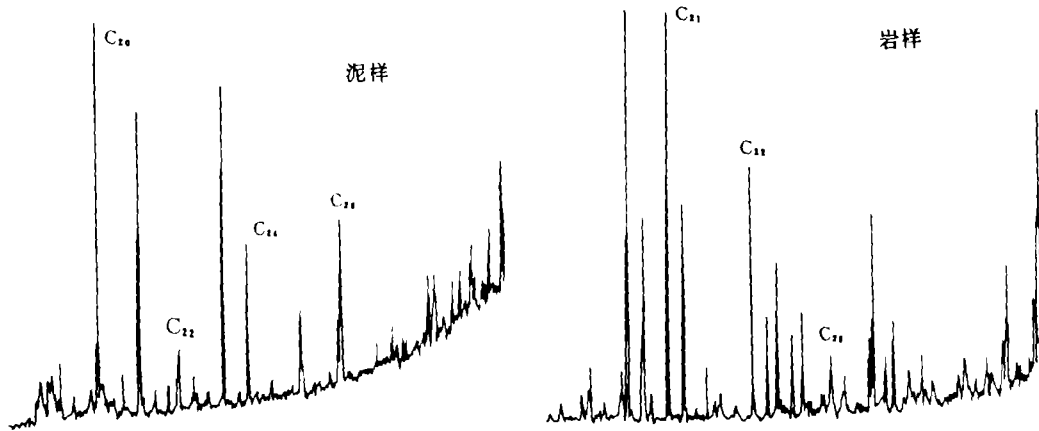


图 2 m/e 191 长链三环二萜烷质量色谱图

Fig. 2 The m/e 191 mass chromatograms of longchain tricyclic diterpane series

以 $m/e 191$ 为基峰的五环三萜烷在泥样和岩样中的分布基本相似,两者都以 $C_{30}\alpha\beta$ 型藿烷含量最高,其次为 $C_{29}\alpha\beta$ 型藿烷。泥样的 T_s/T_m 比值为 0.741,岩样为 1.609,两者的差异值说明除了其演化程度不同外,环境的差异对 T_s/T_m 比值也会产生很大的影响。此外,在一般盐湖相沉积环境中含量很高的 γ -蜡烷,在这两个样品中含量都比较低(图 3)。泥样的 γ -蜡烷/ C_{30}^{H+M} 为 0.203,岩样为 0.113,低于一般盐湖相沉积环境中 γ -蜡烷的相对含量。这或许是硫酸盐型盐湖同一般氯化物型盐湖在沉积环境及有机质输入上的差异造成的。

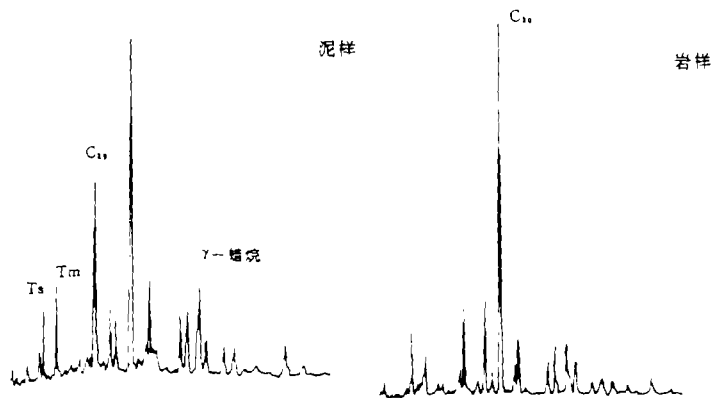


图 3 m/e 191 五环三萜烷质量色谱图

Fig. 3 The m/e 191 mass chromatograms of hopanes

值得注意的是,在泥样及未成熟岩样中均未检测到 $\beta\beta$ 型生物藿烷的存在。另外,从成熟度指标看,泥样藿烷成熟度指标 $C_{31}^H/S/R$ 为 0.890,甾烷成熟度指标 $C_{29}22S/(S+R)$ 为 0.455。岩样的 $C_{31}^H/S/R=0.693$, $C_{29}22S/(S+R)=0.121$ 。两者都具一定的成熟度,且泥样的热成熟度值高于岩样的值。这显然与实际地质情况不符。这种情况在柴达木盆地南翼山地区也很普遍,如

表1中南8井3115.6~3121.4m岩样甾烷成熟度指标 $C_{31}S/R$ 及 $C_{32}S/R$ 比值仅为0.346和0.875。而同一口井中2605.49~2613.5m岩样上述两项比值均已达到1.216及1.528。表1中许多样品的甾烷成熟度指标都存在类似的现象。不仅如此,这种现象在我国其它盆地中也有报道。例如青海湖现代沉积物中经检测得 $C_{31}S/R$ 值为0.50, $\alpha\alpha C_{29}S/(S+R)$ 为0.46(张柏生,1987,未发表资料)。这种现象一方面是由于处于游离状态的生物标志化合物和滞留在干酪根网络中的生物标志化合物在热演化过程中的演化机理不同。从而造成其演化程度不同。另一方面样品中矿物基质尤其是碳酸盐的存在对甾烷、萜烷成熟度参数的变化也会有一定的影响,如图4中甾烷和萜烷的成熟度参数均随岩石中碳酸盐含量的增加而减小,说明碳酸钙的存在对甾烷和萜烷的差向异构化反应会产生迟缓效应。

表1 柴达木盆地岩样甾烷、萜烷成熟度参数表

Table 1 Maturity parameters of sterane and hopane of rock samples' Qaidam Basin

地区或井号	井深(m)	甾烷		萜烷		地区或井号	井深(m)	甾烷		萜烷	
		$C_{31}S/R$	$C_{32}S/R$	$\frac{S}{C_{29}S+R}$	$\frac{\beta\beta}{\beta\beta+\alpha\alpha}$			$C_{31}S/R$	$C_{32}S/R$	$\frac{S}{C_{29}S+R}$	$\frac{\beta\beta}{\beta\beta+\alpha\alpha}$
大柴旦	0	0.890	1.120	0.455	0.425	南8井	2605.49 2813.5	1.216	1.528	0.474	0.540
南4井	158.5 164.5	1.095	1.314	0.423	0.474	南7井	2971.55 2977.75	0.905	1.316	0.537	0.573
南4井	230.7 239.75	1.220	1.436	0.348	0.292	南5井	3019.25 3025.75	0.923	1.410	0.536	0.589
南4井	800 807.25	1.105	1.383	0.300	0.291	南6井	3045 3052	0.731	1.176	0.499	0.614
南4井	844.75 853.75	1.111	1.200	0.164	0.272	南5井	3048.25 3055	0.766	1.259	0.509	0.617
南4井	1157.09 1166.5	1.06	1.327	0.374	0.457	南8井	3068.8 3075	0.695	1.200	0.461	0.532
南4井	1242.16 1250	0.693	1.125	0.121	0.245	南8井	3115.6 3121.4	0.346	0.875	0.484	0.571

注:上下行数字表示岩心顶底深度。

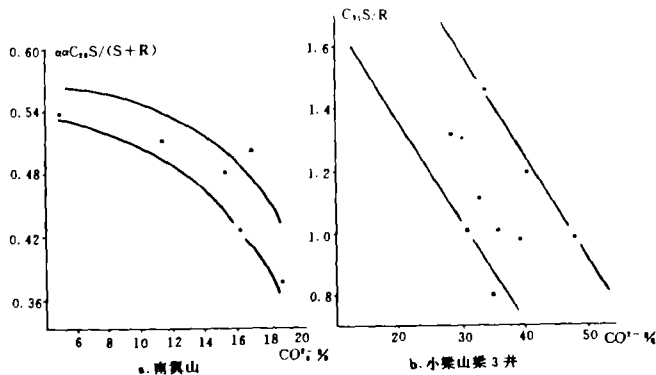


图4 甾烷、萜烷成熟度参数与岩石中碳酸盐含量关系图 a. 南翼山, b. 小梁山梁3井

Fig. 4 The relationship between maturity parameters and carbonate contents

2.3 甾烷

在甾烷的分布上,泥样和岩样均以 C_{29} 甾烷含量最高,其次为 C_{27} ,含量最低的为 C_{28} 甾烷

(图5)。泥样 22α(R) $C_{27}/(C_{28}+C_{29})$ 比值为 0.469, 岩样为 0.528。目前比较流行的观点认为, C_{29} 甾烷主要来源于高等植物, C_{27} 甾烷主要来源于低等水生生物, 而 C_{28} 甾烷既可来源于陆源高等植物, 又可来源于低等水生生物。现今的大柴旦盐湖, 除发育一些喜盐性的菌藻外, 其周围仅分布有一些零星的草本植物, 汇水区内均呈荒漠景观, 未见其它类型的高等植物分布的痕迹, 因此, 大柴旦现代湖泥中的有机质输入中高等植物的成分应当很少或者基本缺失。上新统在南翼山地区也基本呈此景观。显然, 上述样品的甾烷分布中, C_{29} 甾烷的较高含量不是因高等植物的输入造成的, 而应与盐湖相中某种喜盐性的菌、藻例如硅藻等有关。此外, 两个样品中重排甾烷的含量都很低。重排甾/规则甾比值泥样为 0.0997, 而岩样仅为 0.0402, 显然与其低的热演化程度及缺乏粘土矿物的催化有关。

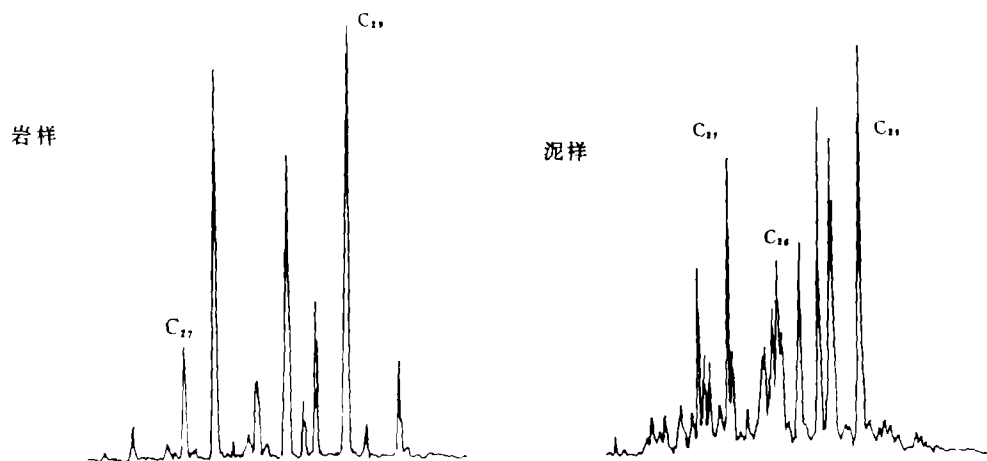


图5 m/e217 甾烷质量色谱图

Fig. 5 The m/e 217 mass chromatograms of steranes

两个样品中都含有较丰富的孕甾烷系列, 其中以 C_{21} 孕甾烷含量最高, 往后依次降低, 岩样可延续至 C_{25} 。孕甾烷系列含量较高可以作为膏盐相沉积环境的指标之一。

结论

大柴旦现代湖泥及南翼山上新统灰黑色泥岩均系干旱条件下盐湖相沉积的产物。样品提取物饱和烃正构烷烃具明显的奇偶优势, 链状类异戊二烯型烷烃呈植烷优势。二环倍半萜烷中以补身烷和高补身烷为主。长链三环二萜烷系列中 C_{20} 三环二萜烷含量最高。甾烷中 C_{29} 甾烷高于 C_{27} 甾烷的含量。重排甾烷含量低而孕甾烷系列丰富。甾烷、萜烷成熟度参数在深度上的异常变化除了与处于不同赋存状态的生物标志化合物在演化程度上的差异性有关外, 样品中碳酸盐矿物的存在对其也会产生一定的迟缓效应。

收稿日期: 1991年5月22日

参 考 文 献

- [1] 史继扬等, 1986. 岩石有机质成岩作用模拟实验研究, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室, 研究年报, 贵州人民出版社。
- [2] 曾宪章、刘淑珍、马顺平, 1989. 沉积学报, 7卷3期, 91~97, 页。

[3] 张彭薰等, 1987, 柴达木盆地盐湖, 科学出版社.

Distributive Characteristics of Bio-markers in Modern Sediments of Dachaidan Lake, Qaidam Basin

Tuo Jincai Shao Hongshui Huang Xingzhen

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

Modern mud of Dachaidan Lake and the mudstone of the Pliocene sampled from Well Nan-4 both were formed under drought climate. GC and GC-MS had been used to the saturated fraction of hydrocarbons of the samples and the results revealed that, the distribution of bio-markers of the two types sediments are very similar, revealed the similarity of sedimentary environment of them. From the view point of the distribution of saturated hydrocarbon, the maturity parameter of the samples are all very low, OEP and CPI value of mudstone are 4.5 and 4.4 respectively, and those of rock samples are 0.924 and 1.743 correspondingly.

Preference of phytane over prethane are seen in the two sorts of samples also, whereas the Pr/Ph value of mudstone is 0.66 and that of rock profile is 0.309, and both of them shows the predominance of C₂₂.

Diterpanes are simple and featured by m/e 123, predominated by drrimane and homodrrimane while long chain triterpanes that characterized by m/e 191 are abundant in the two samples and show a comparatively complete homologues that predominated by C₂₁ and C₂₃. Moreover, except for the triterpane of 13β14α type that normally occurred, there is an iso-13β14β triterpane after each peak, the content of which is about half of its hemologue of the same carbon number.

Gamacerane that occurrences ordinarily with high concentration is low in the two samples and the value of Gamacerane over C₃₀^{H+M} ratio of mud and rock is 0.203 and 0.113 respectively.

To the distribution of steroid, regular C₂₉ sterane predominance are shown in the samples, this phenomenon is probably resulted from the halophilic bacteria and alga such as diatom under the saline lake facies, rather than the input of higher plants.

The innomal variation of the maturational parameters of sterane and terpane, such as that of modern mud can even higher than rock, is related with two reasons, i. e., the difference of existing form of bio-markers in the samples; the contents and sorts of mineral matrix can also effect the maturational evolution process of organic matters, for instance, carbonate minerals can postpone the maturational evolution process.