

伽马蜡烷——水体分层的地球化学标志

张立平 黄第藩 廖志勤

(石油勘探开发科学研究院 北京 100083)

摘要 密执安盆地等海相蒸发环境伽马蜡烷的分布表明,伽马蜡烷作为咸水环境的生物标志化合物与高盐度环境并没有绝对的对立关系;松辽盆地淡水—微咸水环境较高含量的伽马蜡烷表明其形成与湖海沟通引起的水体分层事件有关。伽马蜡烷重碳同位素值及微生物学证据均表明了伽马蜡烷的形成与水体分层有关,由于高盐环境往往伴随着密度分层,从而解释了伽马蜡烷经常与高盐环境伴生,但并不仅仅局限于高盐环境的现象。

关键词 伽马蜡烷 水体分层 碳同位素 微生物

作者简介 张立平 女 31岁 博士 油气地球化学

1 引言

伽马蜡烷是 C_{30} 的三萜类,首次发现于绿河页岩的沥青中^[1]。它经常出现在高盐度的海相和非海相沉积物中。因而一般认为伽马蜡烷是高盐度的指标^[2]。其前身物四膜虫醇,广泛分布于原生动物^[3]、光合硫细菌^[4] 以及其它生物体中^[2]。Ten Haven 等提出了伽马蜡烷是通过四膜虫醇的脱水和加氢作用而形成,其证据是中间产物伽马-二烯发现于 Nordlinger Rites 沉积物中^[5]。在伽马蜡烷的研究中存在两个重要问题:首先,既然伽马蜡烷的生物前身物广泛存在于淡水和海相环境中,为什么仅仅作为高盐度的指标;其二,这种假定的中间产物伽玛-二烯,只发现于一种沉积物中,也就是说,这种伽马蜡烷的形成途径不能代表所有的情况^[6]。Sinninghe Damste 等通过热模拟实验提出了伽马蜡烷形成的新途径,并给出了伽马蜡烷与水体分层有关的证据^[6]。Schoell 根据单体烃同位素的证据,也证实了伽马蜡烷是水体分层的标志^[7]。本文将通过研究不同环境伽马蜡烷的分布,对伽马蜡烷作为水体分层的地球化学标志进行讨论。

2 样品及实验

密执安盆地志留系岩心样品是 1994 年在美国 Amoco 岩心库采集的,包括膏岩、灰云岩、白云岩。海相原油样品来自 1994 年黄第藩教授主持的由中国石油天然气总公司与美国 Amoco 石油公司的合

作研究项目“中美海陆相原油的比较地球化学研究”,包括海相蒸发体系碳酸盐岩油源油、海相硅质/磷质/钙质页岩混合型、海相页岩油源油及生源类型特殊的奥陶系原油。湖相原油样品取自松辽、二连、渤海湾(包括辽河、胜利、大港、冀中等地区)、江汉、酒东及柴达木盆地,既有淡水—微咸水湖相原油,又有半咸水、咸水湖相原油。

岩样饱和烃色质分析是在 Fison Md 800 GC/MS 下完成,毛细管柱为 Carlo-Erba 8000,柱体 $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$;程序升温 $70\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 5 分钟, $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 $300\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 20 min,进样温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$,传输线温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$;以 He 气为载气,柱前压 15 psi,电离电压 70 eV ;离子源温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$;扫描方式全扫描,扫描速率 1 次/2 s。

原油饱和烃色质分析是在 Finnigan-MAT, TSQ 700 GC/MS/MS 上完成的。色谱柱 Varian 3400,柱体 $60\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$;程序升温 $100\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 5 min; $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 到 $325\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 15 min;进样温度 $310\text{ }^\circ\text{C}$,接口温度 $310\text{ }^\circ\text{C}$;以 He 气为载气,分馏比 30 :1,柱前压 30 psi;电离电压 70 eV ,离子源温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$;以全扫描为主,扫描速率 1 次/2 s。

3 海相环境伽马蜡烷的分布特征

虽然伽马蜡烷作为咸水环境的生物标志化合物,广泛分布于与海相蒸发岩以及与蒸发岩伴生的碳酸盐岩环境^[2],但很多学者已发现并不是所有的高盐环境中都含有丰富的伽马蜡烷,下面通过一些

表 1 密执安盆地志留系烃源岩 X 射线衍射分析结果

Table 1 Diffracted X-ray analysis of Silurian source rock of Michigan basin

样号	岩性	石英	方解石	白云石	硬石膏	粘土矿物	$G_a/C_{30}H$
M-1	膏岩	6			92		0.136
M-2	白云岩	1		97	1		0.163
M-3	灰云岩	8	43	45	1	1	0.222
M-7	膏岩			12	88		0.175

实例对伽马蜡烷与盐度的关系进行探讨。

密执安盆地同一口井不同盐度环境下的样品中伽马蜡烷的分布十分有特色, 伽马蜡烷丰度最高的样品恰恰是沉积于正常环境下的灰云岩样品, 膏岩环境下的伽马蜡烷含量并不高(表 1, 图 1)。另外, 墨西哥湾沿岸斯马科弗走向带侏罗系原油硫化芳烃含量高, 二苯并噻吩/菲高达 3.69, 其源岩形成于缺氧和高盐度的潮下环境^[8~9], 但伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷

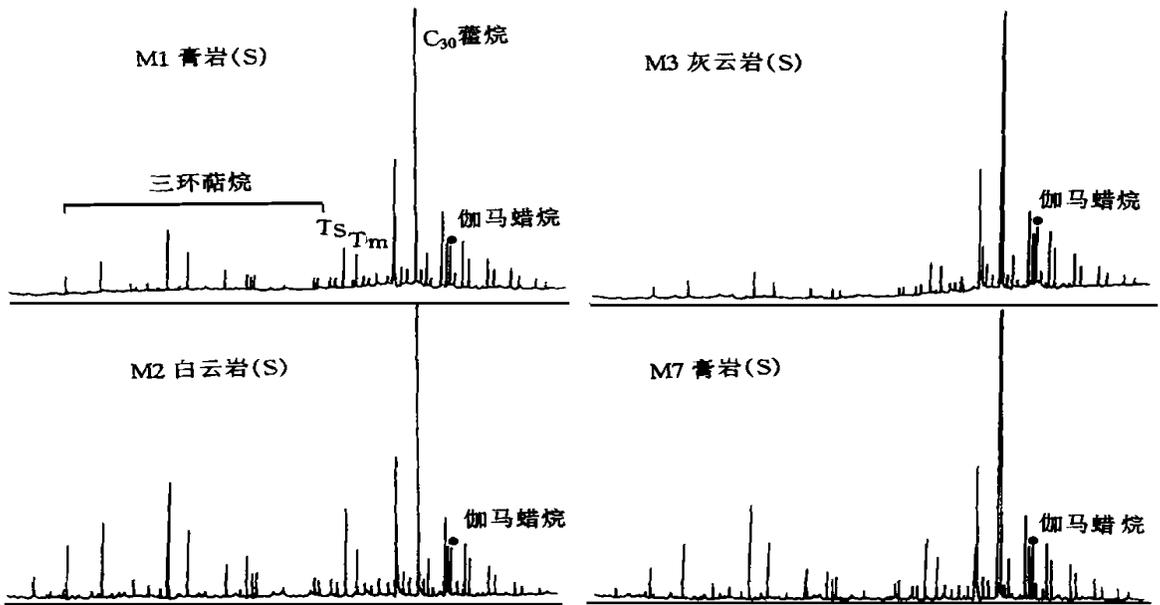


图 1 密执安盆地志留系烃源岩萜烷 m/z 191 质量色谱图

Fig. 1 Mass chromatograms of terpanes (m/z 191) in Silurian source rock of Michigan basin

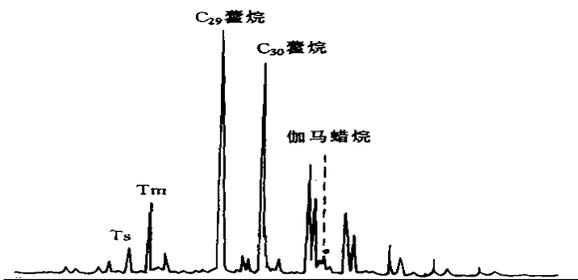


图 2 南佛罗里达下桑尼兰德组原油萜烷 m/z 191 质量色谱图

Fig. 2 Mass chromatograms of terpanes (m/z 191) in Sunniland oil^[10]

Trafford 组和 Punta Gorda 不渗透的硬石膏层所封闭, 据 Palacas 资料, 碳酸盐岩沉积时水体很咸, 溶解盐量达 $230\ 000 \times 10^{-6}$, 甚至高达 $260\ 000 \times 10^{-6}$, 碳酸盐岩沉积于高盐度的海水中^[10], 但这种高盐度的水体中, 伽马蜡烷的含量却很低(图 2)。与之相对应, 桑尼兰德原油的含硫量为 2.0% ~ 4.5%, 具有强烈的植烷优势和 $C_{22} \sim C_{30}$ 之间的正构烷烃的偶碳优势, 和世界其它地区碳酸盐岩—蒸发盐形成的原油特征相似。高盐度环境中伽马蜡烷的含量并不高, 其它地区也有报导^[11]。

4 湖相环境伽马蜡烷的分布特征

伽马蜡烷也是盐湖环境的主要标志物^[12~14], 我国湖相原油中伽马蜡烷含量高的代表性样品有济阳拗陷板 820 井, 胜利油田面-7 井及南襄盆地的双-

仅为 0.08。与蒸发岩伴生的碳酸盐岩烃源岩的例子还有美国南佛罗里达下桑尼兰德组的烃源岩及其原油, 这套烃源岩的特点是其顶底板分别被 Lake-

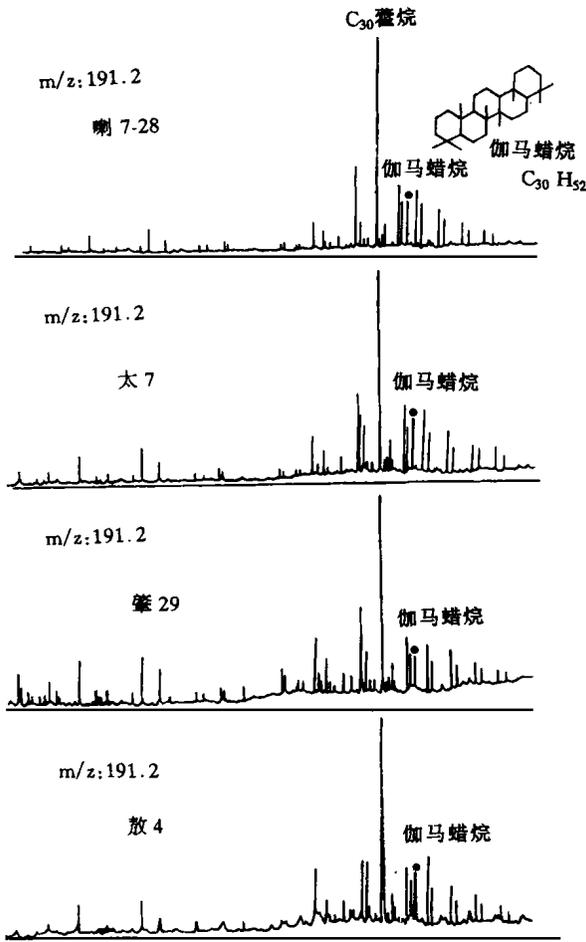


图3 松辽盆地湖相原油伽马蜡烷的分布

Fig. 3 Distribution of gammacerane in lacustrine oils of Songliao basin

8-128井。这些原油伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷值在0.7~0.9之间,江汉盆地盐湖相原油伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷在0.81~0.97之间,柴达木盆地的原油伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷在0.50~0.49之间,各种地质、地球化学证据表明这种高含量的伽马蜡烷和高盐度有关。

松辽盆地为淡水—微咸水湖盆,但是松辽盆地的原油样品也含有较高含量的伽马蜡烷(图3),伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷变化在0.15~0.30之间(图4)。北海启莫里阶的原油、尼日尔河三角洲的原油及Antelope组海相页岩油源油的伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷比值分别为0.09、0.07和0.02^[9]。与这些海相页岩原油相比,松辽盆地原油伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷比值是较高的,通过将40个代表性湖相原油样品(包括松辽、二连、渤海湾、江汉、柴达木、酒西等盆地)与42个不同环境的海相原油样品的对比研究发现,尽管伽马

蜡烷/ C_{30} 藿烷高的样品有海相蒸发环境形成的原油、与上升洋流作用有关的硅质/钙质/磷质页岩油源油以及柴达木、江汉等盐湖相环境形成的原油,

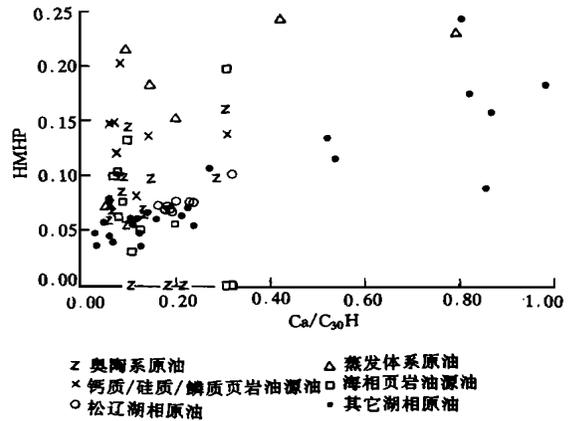


图4 海陆相原油中Ca/ $C_{30}H$ 与升藿烷指数(HMHP)

Fig. 4 Ca/ $C_{30}H$ ratio and homohopane index of marine and terrestrial oils

但松辽盆地原油伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷高于奥陶系原油、海相页岩油源油以及部分蒸发环境形成的原油(图4)。青山口组沉积时期松辽盆地与外海有沟通现象已为越来越多的地质学家所承认^[15-19],白垩纪松辽湖盆是一个大型陆缘近海湖泊,大量证据表明,在青山口组和嫩江组沉积时期,通过东面的伊兰伊通地堑与海相连通,各种地质地球化学证据已证明了这一点^[15-19]。

在青山口组和嫩江组沉积时期,气候潮湿,湖中陆地水流补给相当充足,湖海之间的水交换形式通常是海水咸而密度大,从湖口由下层贯入湖中,从而导致水体化学分层现象。当时松辽湖的北部和西部有大量的河水补给,水质较淡,应为淡水—微咸水,而东部受海水的影响较明显,水质和微咸—半咸,但可能不超过5‰。据黄第藩提出的天然水与盐度的划分标准(淡水盐度为0.5‰~1.0‰;微咸水盐度为1‰~5‰;半咸水盐度为5‰~15‰;咸水为15‰~50‰;高盐水盐度>50‰^[19]),青山口组沉积时期是湖泊发展的全盛期,湖水盐度充其量为半咸水。青山口组沉积时期海水的入侵导致了松辽盆地水体的密度分层,上部为淡水,而下部为盐度稍高的水体,稳定的密度分层不仅为松辽盆地优质烃源岩的发育提供了有利条件,而且原油中较高含量的伽马蜡烷也与这种密度分层有关。

5 伽马蜡烷作为水体分层标志的证据与讨论

在世界其它地区伽马蜡烷作为水体分层的标志也得到了证实, Sinninghe Damste 等通过热模拟实验提出了伽马蜡烷形成的新途径, 并给出了伽马蜡烷与水体分层有关的证据^[6]。Schoell 根据单体烃同位素的证据也指出了伽马蜡烷是水体分层的标志^[7]。

5.1 微生物学证据

微生物学研究表明 Bacterivorous 纤毛虫以绿硫细菌、紫硫细菌和硫氧化细菌为食物源并生活于厌氧环境中^[6]; 如在黑海化跃面 (Chemocline, 循环水体与非循环水体的界面) 及其底部分层的水体中 Bacterivorous 纤毛虫的主要食物源为硫氧化细菌, 在 Priest pot 缺氧的淡水分层湖中, 厌氧的纤毛虫 *Caenomorphia medusulw* 以光和紫硫细菌为食物源, 在 Niwa 湾纤毛虫的部分食物源为紫硫细菌^[6]。只有在食物源缺乏甾醇的情况下, 厌氧的 Bacterivorous 纤毛虫才生物合成四膜虫醇^[20], 即只有在 Bacterivorous 纤毛虫的食物源全部为原核生物时, 才合成四膜虫醇。这种以细菌为主, 特别是不含甾醇的沉积物, 只出现于化跃面及其底部厌氧的环境, 那里化学自养细菌可以生存, 因而其是水体分层的标志^[7]。

表 2 意大利侏罗系 Allgau 组泥灰岩生物标志化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布^[6]

Table 2 Stable carbon isotopic compositions of biomarkers of Allgau formation^[6]

化合物	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
Pr	-34.3
Ph	-33.7
正构烷烃(平均值)	-33.8
C ₃₁ ~C ₃₃ 藿烷	-33.6
C ₄₀ -4-甲基三芳甾烷	-34.9
伽马蜡烷	-29.1
异-胡萝卜素	-19.0

5.2 碳同位素

Sinninghe Damste 等通过研究意大利中新世 Gessoso-solfifera 组蒸发环境的泥灰岩和侏罗系 Allgau 组泥灰岩表明, 伽马蜡烷的碳同位素比来自藻类和细菌的甾烷、藿烷的碳同位素值重 5‰~

12‰^[6](表 2), 得出伽马蜡烷的生物前身物纤毛虫生存于分层的水体中, 以绿硫细菌、紫硫细菌和硫氧化细菌为食物源。绿硫细菌等微生物通过逆-TCA 旋回固定 CO₂, 导致了其生物质常富集¹³C^[21], 其色素成分二芳异- φ , χ 胡萝卜素的成岩产物, 异- φ , χ -胡萝卜素 (isorenieratane) 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较重 (-14‰~-11.7‰) 就是直接的证据。这种微生物的重碳同位素值导致了纤毛虫及其类脂化合物四膜虫醇的重碳同位素, 因此, 伽马蜡烷的重碳同位素值表明了其是水体分层的标志, 与 Schoell 得出的结论一致^[7]。在高盐环境中水体常常是密度分层, 这就解释了伽马蜡烷和高盐环境伴生, 而且伽马蜡烷并不仅仅局限于高盐度水体中的现象。

董爱正, 张林畔对德南洼陷德 1 井原油单体烃化合物的碳同位素研究得出伽马蜡烷的碳同位素值为 -23.55‰, 甾烷的碳同位素平均值 (C₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ 20S + 20R 和 C₂₈ $\alpha\alpha\alpha$ 20R) 为 -26.71‰, 藿烷碳同位素平均值 (C₃₀ 藿烷 ~ C₃₅ 藿烷) 为 -35.54‰, 伽马蜡烷的碳同位素值也表现出比甾烷和藿烷的碳同位素值重^[22], 这一结果与 Schoell 的观点相一致。

6 结论

1、密执安盆地等海相高盐环境伽马蜡烷的含量并不高, 结合世界其它地区的资料表明伽马蜡烷与盐度并没有绝对的对对应关系。

2、松辽盆地淡水—微咸水湖相含有较高含量的伽马蜡烷和湖海沟通引起的水体分层事件有关, 与其它的地质地球化学证据可相互印证。

3、伽马蜡烷的重碳同位素值及微生物学均表明生活于化跃面及其底部厌氧环境中的纤毛虫是伽马蜡烷的重要来源, 由于以绿硫细菌等微生物为食物源的纤毛虫生活于分层的水体中, 因而伽马蜡烷是水体分层的标志。在高盐环境中水体常常是密度分层, 这就解释了伽马蜡烷和高盐环境伴生但并不仅仅局限于高盐度水体中的现象。

参 考 文 献

- Hills I R, Whitehead E V, Anders D E, *et al.* An optically active triterpane gammacerane in Green River, Colorado, oil shale bitumen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1966, 752 ~ 754
- Peters K E, Moldowan J M. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments.* Prentice Hall Inc, 1993, 1 ~ 347
- Ouinsson G, Rohmer M, Poralla K. Prokaryotic hopanoids and other

- polyterpenoid sterol surrogates. *Annual Review of Microbiology*, 1987, 41; 301~333
- 4 Kleemann G, Poralla K, Englert G, *et al.* Tetrahymanol from the phototrophic bacterium *Rhodospseudomonas palustris*; First report of a gammacerane triterpene from a prokaryote. *J. Gen. Microbiol.*, 1990, 136; 2 551~2 553
 - 5 Ten Haven H L, Rohmer M, Rullkotter J. Tetrahymanol, the most-likely precursor of gammacerane occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1989, 53; 3 073~3 079
 - 6 Sinninghe, Damste J S, Kenig F, Koopmans M P, *et al.* Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995; 59; 1 895~1 900
 - 7 Schoell M, Hwang R J, Carlson R M K, *et al.* Carbon isotopic composition of individual biomarkers in gilsonites (Utah). In: Schoell M, Hayes J M, eds. In Compound-Specific Analysis in Biogeochemistry and Petroleum Research Org. *Geochem.*, 1994, 21; 673~683
 - 8 Oehler J H. Carbonate Source rocks in the Jurassic Smackover trend of Mississippi, Alabama and Florida. In: Palacas J G, ed. *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. AAPG Studies in Geology, 1984, 18; 63~70
 - 9 Hughes W B, Holba A G, Dzou L I P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59(17); 3 581~3 598
 - 10 Palacas J G, Anders D E, King J D. South Florida Basin: A prime example of carbonate source rocks in petroleum. In: Palacas J G, ed. *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. AAPG Studies in Geology, 1984, 8; 71~96
 - 11 Dahl J, Moblowan J M, Sundararaman P. Relationship of biomarker distribution to depositional environment; Phosphria Formation, Montana U. S. A *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 20; 1 001~1 007
 - 12 Fu Jiamo, Sheng Guoying, Peng Pingan, *et al.* Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China. *Organic Geochemistry*, 1986, 10; 119~126
 - 13 Brassell S C, Sheng Guoying, Fu Jiamo, *et al.* Biological markers in lacustrine Chinese oil shales. In: Fleet A J, Kelts K, Talbot M R, eds. *Lacustrine Petroleum Source Rocks* Blackwell, 1988, 299~308
 - 14 Wang Tieguan, Fan Pu, Swain F M. Geochemical characteristics of crude oils and source beds in different continental facies of four oil bearing basins, China. In: Keltsk, Fleet A, Talbot M, eds. *Lacustrine Petroleum Source Rocks* Blackwell, Oxford, 1988, 299~308
 - 15 顾知微. 中国瓣鳃类化石. 北京: 科学出版社, 1976. 1~271
 - 16 高瑞祺, 何承全, 乔秀云. 松辽盆地两次海侵的沟鞭藻类型新品种. *古生物学报*, 1992, 9(2); 111~126.
 - 17 叶淑芳, 魏魁生. 松辽盆地白垩系的密集段及海水进侵的新证. *地球科学*, 1996, 21(3); 267~271.
 - 18 黄第藩. 关于松辽和华北中、新生代沉积相的某些问题. *地质论评*, 1982, 28(3); 217~227
 - 19 王东坡, 刘立, 张立平. 松辽盆地白垩纪古气候、沉积旋回、层序地层. 长春: 吉林大学出版社, 1995. 1~202
 - 20 Harvey H R, McManus G B. Marine ciliates as a widespread source of tetrahymanol and hopan-3 β -ol in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55; 3 387~3 390.
 - 21 Quandt I, Gottshalk G, Ziegler H, Stichler W. Isotope discrimination by photosynthetic bacteria. *FEMS Microbiol. Lett*, 1997, 1; 125~128.
 - 22 董爱正, 张林晔, 黄第藩. 饱和烃单体化合物碳稳定同位素测定方法. *石油勘探与开发*, 1996, 23(2); 98~102.

Gammacerane—Geochemical Indicator of Water Column Stratification

Zhang Liping Huang Difan Liao Zhiqin

(Institute of Petroleum Exploration and Development Beijing 100083)

Abstract

Distribution of gammacerane in some marine evaporitic environments such as Michigan basin shows that gammacerane, a hypersaline biomarker, is not absolutely associated with hypersaline environment; Relative higher concentration of gammacerane in Songliao fresh-brackish lacustrine environment is connected with water column stratification caused by event of linking between lacustrine and sea. Both stable carbon isotopic compositions of gammacerane and microbiology indicate that the formation of gammacerane is related to water column stratification. Since water columns in hypersaline depositional environments are often density stratified, it explains why gammacerane is often found in sediments deposited under hypersaline conditions but is not necessarily restricted in this type of deposits.

Key words gammacerane water column stratification carbon isotope microbiology