

柴达木盆地西部新生代盐湖相烃源岩中脱羟基维生素 E 类化合物碳同位素组成及其指示意义

张永东^{①③}, 蒋爱珠^{①③}, 孙永革^{①②*}, 谢柳娟^②, 柴平霞^①

① 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

② 浙江大学地球科学系, 杭州 310027;

③ 中国科学院研究生院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: ygsun@zju.edu.cn

2011-09-29 收稿, 2011-11-04 接受

国家自然科学基金(40972093)、国家油气重大专项(2011ZX05008-002)、浙江省自然科学基金(R5080124)和中央高校基本科研业务费专项资金资助

摘要 脱羟基维生素 E 类(MTTC)化合物的分布模式已被广泛地应用于水体盐度的判别, 然而, 对于该类化合物的来源及其成因机制在国际上仍存在着较大的争议. 本文以富含 MTTC 化合物的柴达木西部盐湖相烃源岩为研究对象, 采用二步柱色谱层析技术, 分离富集 MTTC 化合物, 使其能够进行准确的分子碳同位素测定. 实验结果表明, 在同一个样品中, 不同碳数的 MTTC 化合物具有相近的稳定碳同位素组成特征, 反映了 MTTC 化合物在生源上可能具有一致性. 与指示初级生产者的其他生物标志物的稳定碳同位素组成比较发现, 虽然 MTTC 化合物的碳同位素组成与姥鲛烷和植烷的碳同位素组成相一致, 但与 C₂₇ 和 C₂₉ 甾烷的碳同位素组成仍具有明显的差异性. 综合水体的生物地球化学过程, 提出 MTTC 化合物可能与特殊生境的微藻输入有关, 并且沉积有机质中 MTTC 化合物的分布模式主要受控于微藻的生态位, 特别是下层高盐卤水对微藻发育的影响.

关键词

盐湖相烃源岩
脱羟基维生素 E
分子碳同位素
微藻
柴达木盆地

芳香烃类化合物虽然是沉积有机质中可溶组分的重要组成部分, 但由于该类化合物来源、成岩过程、以及次生变化非常复杂, 其研究利用程度远低于可溶有机质中的饱和烃馏分. 尽管如此, 一些具有明确生源意义或受热演化控制的芳烃化合物, 例如芳构化陆源萜类、芳构化甾类、甲基菲、烷基萘和芳基类异戊二烯烃等, 广泛应用于判断沉积有机质的来源、沉积环境和热演化程度. 其中脱羟基维生素 E 类化合物由于其能有效地判断水体盐度而引起了有机地球化学家的浓厚兴趣, 相关的研究不断深入^[1-10].

脱羟基维生素 E 类化合物从结构上可认为是维生素 E (tocopherol) 脱去一个羟基而产生的系列化合物, 其基本碳架结构是 2-甲基-2-(4,8,12-三甲基十三

烷基)-色瞞 (2-methyl-2-(4,8,12-trimethyl tridecyl)-chromans, 简称 MTTC). 根据其芳环上甲基取代基的个数, 主要有 3 类化合物, 即 8-甲基取代 MTTC (δ -MTTC), 7,8-二甲基取代 MTTC (γ -MTTC) 和 5,7,8-三甲基取代 MTTC (α -MTTC). 不同取代基 MTTC 化合物的相对丰度现已广泛用于判断源岩沉积时水体的盐度, 即高盐度环境以 δ -MTTC 化合物为主, 而低盐度环境下则以 α -MTTC 化合物为主^[4-7]. 利用不同取代基 MTTC 化合物的相对丰度判断水体盐度虽然与其他地球化学指标有较好的符合性, 但事实上这种判断仍基于经验获得, 对于 MTTC 化合物的生源及其成岩演化过程的了解仍十分有限^[6].

虽然从化学结构角度, 维生素 E 与 MTTC 化合

物存在相似性,但从化学反应角度,已有的证据表明在沉积成岩过程中该化合物难以转化为 MTTC 化合物^[2]. Sinninghe Damsté 等人^[2]早期的研究发现相对高丰度的 δ -MTTC 出现于底层高盐度的分层水体环境,因此提出 δ -MTTC 可能由非光合细菌直接生物合成.但在随后的研究中 Sinninghe Damsté 等人^[6]通过对米卢斯(Mulhouse)盆地渐新统泥灰岩样品沉积有机质的分子地球化学研究修正了早期的认识,推测 MTTC 化合物可由水体上层的光合初级生产者直接生物合成,并通过比较 MTTC 与其他初级生产者生物标志物的碳同位素值来证明其结论. MTTC 化合物来自于初级生产者的结论也得到了 Grice 等人^[11,12]和 Lu 等人^[13]的支持.然而 Van Kaam-Peters 和 Sinninghe Damsté^[14]进一步研究发现,MTTC 化合物的生源并不像先前推测的那么简单,详细的生物标志化合物和分子碳同位素对比研究揭示,MTTC 类化合物可能起源于营卡尔文循环的光合细菌.与 Sinninghe Damsté 研究小组不同的是, Li 等人^[8]强调了 MTTC 化合物的地质合成成因机制.他们从 MTTC 类化合物的人工合成途径中得到启发,指出 MTTC 化合物可在早期成岩阶段由烷基酚类和叶绿素来源的植醇缩聚产生,但这与地质体中该类化合物有限异构体的检出相矛盾,遭到了 Sinninghe Damsté 等人^[9]的质疑.因此,沉积有机质中的 MTTC 化合物来源仍是一个没有得到解决、有着较大争议的问题.

柴达木盆地西部新生代烃源岩是典型的盐湖相沉积,检出了非常丰富的 MTTC 化合物^[15].早期的研究表明,该套烃源岩的沉积环境和生源输入总体上具有盐湖相沉积特征^[15,16],剖面上沉积有机质中生物标志物组合和分子碳同位素组成跃变显著,并且具有较为独特的生物标志物组合,如高支链类异戊二烯烃,清晰地指示了水体中硅藻的高生产力和

较好的保存环境^[16].本研究以该套烃源岩中丰富的 MTTC 化合物为研究对象,对该类化合物的来源以及分布模式和碳同位素组成的控制因素进行了初步的探讨.

1 样品和实验

6 个含钙泥岩样品采自柴达木盆地西部跃进地区跃灰 103 井 2831~3056 m 处,采样层位属于渐新统下干柴沟组上段,从上到下样品依次编号为 CDM1~CDM6 (表 1). 采样井的详细地理位置见 Pan 等人^[17]文. 样品经粉碎后取适量进行 TOC 测定和 Rock-Eval 分析,约 100 g 碎后源岩样以二氯甲烷和甲醇混合溶剂(97:3)进行索氏抽提,抽提物经石油醚沉淀沥青质后通过硅胶氧化铝柱色谱分离得到饱和烃、芳烃和非烃组分.为了准确获得 MTTC 化合物分子的碳同位素值,本研究采用二步柱色谱层析法对芳烃组分进行了分离,即以氧化铝柱为固定相,以正己烷和二氯甲烷配比做洗脱剂,通过逐渐增加洗脱剂极性的方法将芳烃分离为单芳(A1),二芳(A2)和三芳(A3)组分^[18],MTTC 化合物富集于 A2 组分中.由于经二步柱色谱层析法分离富集后,A2 组分 UCM 明显减弱,使得能够实现 MTTC 化合物分子碳同位素值的准确测定.为了验证 A2 组分中残余的 UCM 化合物对 MTTC 分子碳同位素测定结果的影响,将已知碳同位素值的正构烷烃标准物质加入 A2 组分进行共注单体碳同位素在线测定, n -C₂₅ 化合物与 MTTC 化合物出峰时间接近,且测得的 n -C₂₅ 碳同位素值与该化合物的标准值差距小于 0.5‰,这就表明 A2 组分的 UCM 化合物不影响这一区间的化合物碳同位素测定结果.

色谱-质谱(GC-MS)分析:芳香烃各组分以及总的芳烃组分通过连有 Thermo Scientific TRACE GC ULTRA 气相色谱的 Thermo Scientific DSQ II 质谱进

表 1 本次研究样品的有机质丰度与矿物组成特征^{a)}

样品号	深度 (m)	TOC (%)	蒙脱石 (%)	伊利石 (%)	石英 (%)	长石 (%)	方解石 (%)	白云石 (%)	绿泥石 (%)	黄铁矿 (%)	方沸石 (%)	其他
CDM 1	2831.6	1.07	13.7	17.2	12.7	11.8	22.5	12.3	4.2	2.7	1	石膏 2
CDM 2	2845.32	3.52	19.9	20	16.8	13	7.8	7.2	6.7	4.9	2.2	石膏 1.6
CDM 3	3018.14	2.69	16.3	20.3	15.9	14.7	6.1	12.2	9.3	3.3	1.8	
CDM 4	3022.16	2.13	13.3	21.7	14.9	15.1	7.3	13.6	9.6	3.5	1	
CDM 5	3043.77	2.37	10.6	14.5	11.3	12.5	16.5	14	9.6		1	硬石膏 10.1
CDM 6	3053.83	1.11	2.9	21.7	14	12.3	26	8.7	11.7	2.3	0.3	

a) 矿物含量由 X 射线衍射法测定

行测定. 气相色谱分离通过 DB-1 毛细管柱(60 m × 0.32 mm × 0.25 μm)进行. 升温程序为 80℃始温, 恒温 2 min, 然后以 3℃/min 升到 310℃, 保留 30 min. 氦气为载气, 流速为 1.2 mL/min. 离子源温度为 250℃, EI 模式, 70 eV. 扫描方式为全扫描.

色谱-同位素质谱(GC-IR-MS)分析: 芳香烃 A2 单组分通过连有 Hewlett-Packard 6890 气相色谱的 GV IsoPrime 系统进行单体烃碳同位素测定. 色谱柱为 DB-1 柱(60 m × 0.32 mm × 0.25 μm). 升温程序如下: 80℃始温, 恒温 2 min, 然后以 3℃/min 升到 310℃, 保留 10 min. 氦气为载气. 样品重复测量 3~4 次, 采用 VPDB 标准. 仪器精度±0.5‰, 仪器稳定性采用美国印第安纳大学研制的正构烷烃标样进行监控, 每 24 h 对仪器标定 2~3 次.

2 结果和讨论

2.1 样品的基本地球化学特征以及 MTTC 化合物的检出

样品基本的地球化学特征在先前已有详细论述^[16,17], 简言之, 6 个含钙泥岩和泥灰岩样品采自于柴达木盆地西部第三系下干柴沟组上段, 其成熟度较低, T_{\max} 均小于 435℃, C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R) 异构化参数小于 0.3, 表明热成熟作用对有机质的改变较小. 样品的 TOC 和 HI 较高, 主要由 II 型有机质构成, 相对而言, 中间层 4 个样品有机质类型较好. 样品的生物标志物参数组合表现出典型的盐湖相沉积有机质特征, 例如相对高丰度的植烷、伽马蜡烷、和甾类化合物, 藿类化合物相对含量很低; 正构烷烃以 $n-C_{22}$ 或 $n-C_{20}$ 为主峰且偶碳优势明显; 同时, 中间层 3 个样品中检出了非常丰富的、指示了硅藻输入的高支链类异戊二烯烃化合物^[16].

沉积有机质氯仿沥青 A 常规柱色谱分离中, MTTC 化合物总是出现在芳烃馏分中^[19]. 采用二步柱色谱层析法对沉积有机质芳烃组分进一步分离, MTTC 化合物主要与萘系物富集于 A2 馏分中^[18], 如图 1 所示. A2 组分总离子流图(TIC)揭示, 在 DB-1 固定相上, 萘系列化合物色谱流出时间要大大前于 MTTC 化合物, 而三芳甾类化合物色谱出峰时间则稍晚于 MTTC 化合物, 因此, MTTC 化合物在 A2 组分中相对有较好的色谱分离效果. 同时, 二步柱色谱层析法也大大降低了 A2 组分中 UCM 的相对丰度,

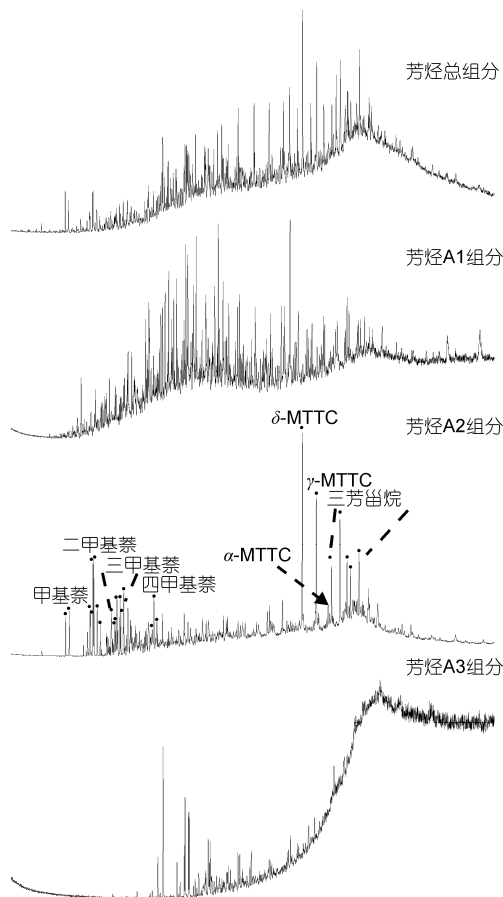


图 1 样品 CDM1 中总的芳烃组分和分离后芳烃 A1, A2 及 A3 组分的总离子流(TIC)图

UCM 主要富集于 A1 组分中, 为准确测定 MTTC 化合物分子碳同位素值提供了保障. MTTC 化合物的质谱特征如图 2 所示, 各个化合物的确认通过与文献对比获得^[2,19]. δ -MTTC 的主要碎片离子为 m/z 121, 161, 386(M^+), 371(M^+-15), 以及 343(M^+-43). γ -MTTC 的主要碎片离子为 m/z 135, 175, 400(M^+), 385(M^+-15)和 357(M^+-43). α -MTTC 的主要碎片离子为 m/z 149, 189, 414(M^+), 399(M^+-15)和 371(M^+-43). 如图 1 所示, 在 A2 组分的 TIC 图上, δ -MTTC 的含量最高, γ -MTTC 其次, 而 α -MTTC 的相对丰度最低. 6 个样品 α -MTTC/ δ -MTTC 比值均小于 0.3 (表 2), 主要反映了高盐环境特征^[2,5-7].

2.2 MTTC 类化合物的组成分布特征及地球化学意义

族组成定量分析揭示, 芳烃组分约占可溶有机质的 4%~10%, 检出的主要系列化合物包括: 长链烷

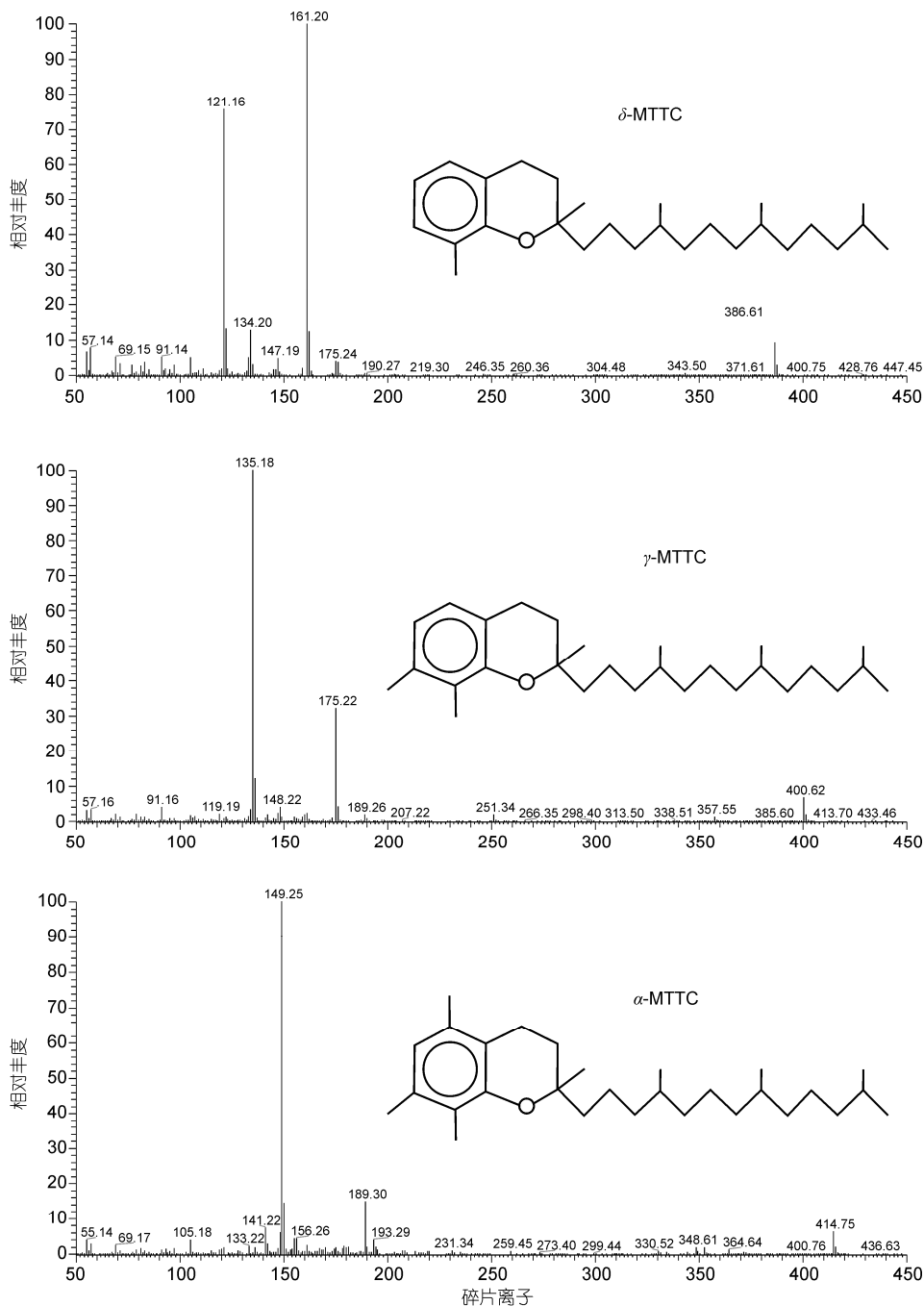


图 2 3 种主要 MTTC 化合物的结构和质谱图

基苯(包括长链烷基甲苯)、芳基类异戊二烯烃、萘系列、菲系列、芳香甾烷、以及 MTTC 等. 样品之间各类芳烃化合物的相对丰度变化明显, 反映了沉积环境和生物来源的动态变迁(图 3). 例如长链烷基苯相对含量的变化可能主要指示了嗜盐菌^[6]以及其他咸水藻类^[20]对沉积有机质贡献的差异; 芳基类异戊二烯化合物的检出, 表明光合硫细菌的发育和水体透

光区域静滞分层的建立^[21-24]. CDM1 中含有异常丰富的长链烷基苯化合物; CDM3 和 CDM5 中 MTTC 化合物, 长链烷基苯和芳基类异戊二烯化合物均较为丰富; CDM4 中除具有丰富的 MTTC、长链烷基苯和芳基类异戊二烯化合物外, 还具有较高丰度的萘和菲系列化合物; CDM2 和 CDM6 中以萘系列和菲系列化合物为主, 并含有丰富的 MTTC 化合物, 而长链烷基

表2 本次研究样品的分子地球化学参数

样品号	Pr/Ph ^{a)}	GI ^{b)}	C ₂₉ S/S+R ^{c)}	藿烷/甾烷 ^{d)}	α/δ -MTTC ^{e)}	α/γ -MTTC	γ/δ -MTTC
CDM1	0.29	0.54	0.22	0.18	0.15	0.21	0.71
CDM2	0.37	0.88	0.17	0.15	0.18	0.27	0.65
CDM3	0.23	0.90	0.19	0.11	0.21	0.46	0.46
CDM4	0.24	1.40	0.16	0.08	0.23	0.48	0.48
CDM5	0.29	0.64	0.29	0.25	0.27	0.58	0.46
CDM6	0.22	0.67	0.15	0.11	0.14	0.32	0.44

a) Pr/Ph: 姥鲛烷/植烷; b) GI: 伽马蜡烷指数=伽马蜡烷/C₃₀ 藿烷; c) C₂₉S/S+R: C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ 20S 甾烷/(C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ 20S 甾烷+C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ 20R 甾烷); d) 藿烷/甾烷: 即 C₂₉~C₃₅ 的藿烷丰度之和与 C₂₇~C₂₉ 4 个主要构型的规则甾烷丰度之比, (C₂₉+C₃₀+C₃₁ $\alpha\beta$ 22S+C₃₁ $\alpha\beta$ 22R+C₃₂ $\alpha\beta$ 22S+C₃₂ $\alpha\beta$ 22R+C₃₃ $\alpha\beta$ 22S+C₃₃ $\alpha\beta$ 22R+C₃₄ $\alpha\beta$ 22S+C₃₄ $\alpha\beta$ 22R+C₃₅ $\alpha\beta$ 22S+C₃₅ $\alpha\beta$ 22R)藿烷/(C₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ 20R+C₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ 20S+C₂₇ $\alpha\beta\beta$ 20R+ C₂₇ $\alpha\beta\beta$ 20S+C₂₈ $\alpha\alpha\alpha$ 20R+C₂₈ $\alpha\alpha\alpha$ 20S+C₂₈ $\alpha\beta\beta$ 20R+C₂₈ $\alpha\beta\beta$ 20S+C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ 20R+C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ 20S+C₂₉ $\alpha\beta\beta$ 20R+C₂₉ $\alpha\beta\beta$ 20S) 甾烷; e) α/δ -MTTC: 即 α -MTTC/ δ -MTTC 值; α/γ -MTTC: 即 α -MTTC/ γ -MTTC 值; γ/δ -MTTC: 即 γ -MTTC/ δ -MTTC 值

苯和芳基类异戊二烯烃化合物很少, 这就表明该层位沉积时的水体环境不适宜嗜盐菌、咸水藻类(如颗石藻)以及光合硫细菌的发育, 同时, CDM2 和 CDM6 中相对高含量 MTTC 化合物的检出表明 MTTC 化合物来自于这几类生物贡献的可能性较低。

在所研究的沉积剖面上, MTTC 化合物不仅在芳烃组分中的相对含量有较明显的变化, 而且 MTTC 化合物分子之间的分布也有显著的差异性。比较经典的指示水体盐度的 α -MTTC/ δ -MTTC 参数揭示, CDM3, CDM4 和 CDM5 源岩沉积有机质中该比值明显高于其他 3 个样品(表 2), 可能反映了整个沉积时期水体环境的动态过程。一个显著的特征是, 除一个样品外(CDM5), α -MTTC/ δ -MTTC 值与伽马蜡烷指数具有非常好的相关性($R^2=0.83$)(图 4)。伽马蜡烷指数被认为是反映水体分层的一个有效分子地球化学指标^[25-27]。 α -MTTC/ δ -MTTC 值与伽马蜡烷指数良好的相关性表明水体分层对 MTTC 化合物的分布具有控制作用。水体分层良好, 下部卤水对上层水体影响较小, 导致上层水体淡化, 从而导致生物体合成更多的 α -MTTC。这与前人提出的 MTTC 化合物在分层水体上部产生的结论相一致^[6]。意大利墨西拿(Messinian)阶蒸发岩沉积于超盐环境, MTTC 化合物却以 α -MTTC 化合物为主, 被解释为底层水体的高盐度卤水并未对上层水体产生影响, 在水柱中存在着极大的盐度分层从而保证了上部水体的淡化特征^[26]。本研究再次证实了水体分层对 MTTC 化合物分布具有控制作用。CDM5 中具有最高的 α -MTTC/ δ -MTTC 值, 但该样品伽马蜡烷指数并不高。矿物学研究发现, 该样品具有异常高含量的硬石膏(表 1), 指示出底层水体进一步咸化, 由于伽马蜡烷主要由食细菌的纤毛虫产生^[25],

而极度咸化的水体可能不利于纤毛虫的发育。

2.3 MTTC 化合物与其他生物标志化合物分子碳同位素值的比较研究

MTTC 化合物和其他饱和烃生物标志物的碳同位素值见表 3。如图 5 所示, 在同一样品中 3 种不同碳数的 MTTC 化合物具有近似的碳同位素值(差值<1‰)。不同碳数 MTTC 化合物碳同位素值的一致性在其他地区也有报道, 例如中国江汉盆地的岩样和冀中凹陷的油样^[11,13]、法国南汝拉(Jura)地区的石灰岩样品^[14]、意大利北亚平宁(Appenines)地区中新统泥灰岩^[28]以及以色列死海多玛(Sdom)组中新统/上新统沉积物^[29]。不同碳数 MTTC 化合物相似的分子碳同位素组成可能指示了该系列化合物具有统一的生物源。

虽然姥鲛烷和植烷可以分别来自维生素 E 和古生菌^[30,31], 但是光合初级生产者的叶绿素植基侧链是这两类化合物最主要的来源^[27]。本研究源岩沉积有机质中姥鲛烷和植烷的碳同位素值十分接近, 碳同位素组成差异不超过 1‰。相比而言, 植烷显示出稍重的碳同位素组成特征(表 3 和图 6(a)), 可能与盐湖相环境中嗜盐古生菌对植烷的部分贡献有关^[11], 嗜盐菌可能以光合初级生产者者为食, 随着营养级的升高, 可能产生了相对于姥鲛烷碳同位素值略微偏重的植烷, 但总体上姥鲛烷和植烷的碳同位素组成显示出典型的光合初级生产者生源特点。由图 6(c)和(e)可见, MTTC 化合物与姥鲛烷、植烷具有一致的碳同位素组成特征, 这一现象在前人研究中也揭示^[11,13,14,28,29]。例如, 意大利北亚平宁泥灰岩样品中出现了碳同位素值异常偏重的 MTTC 化合物, 同时, 姥鲛烷、植烷和其他来自初级生产者的生物标志物也

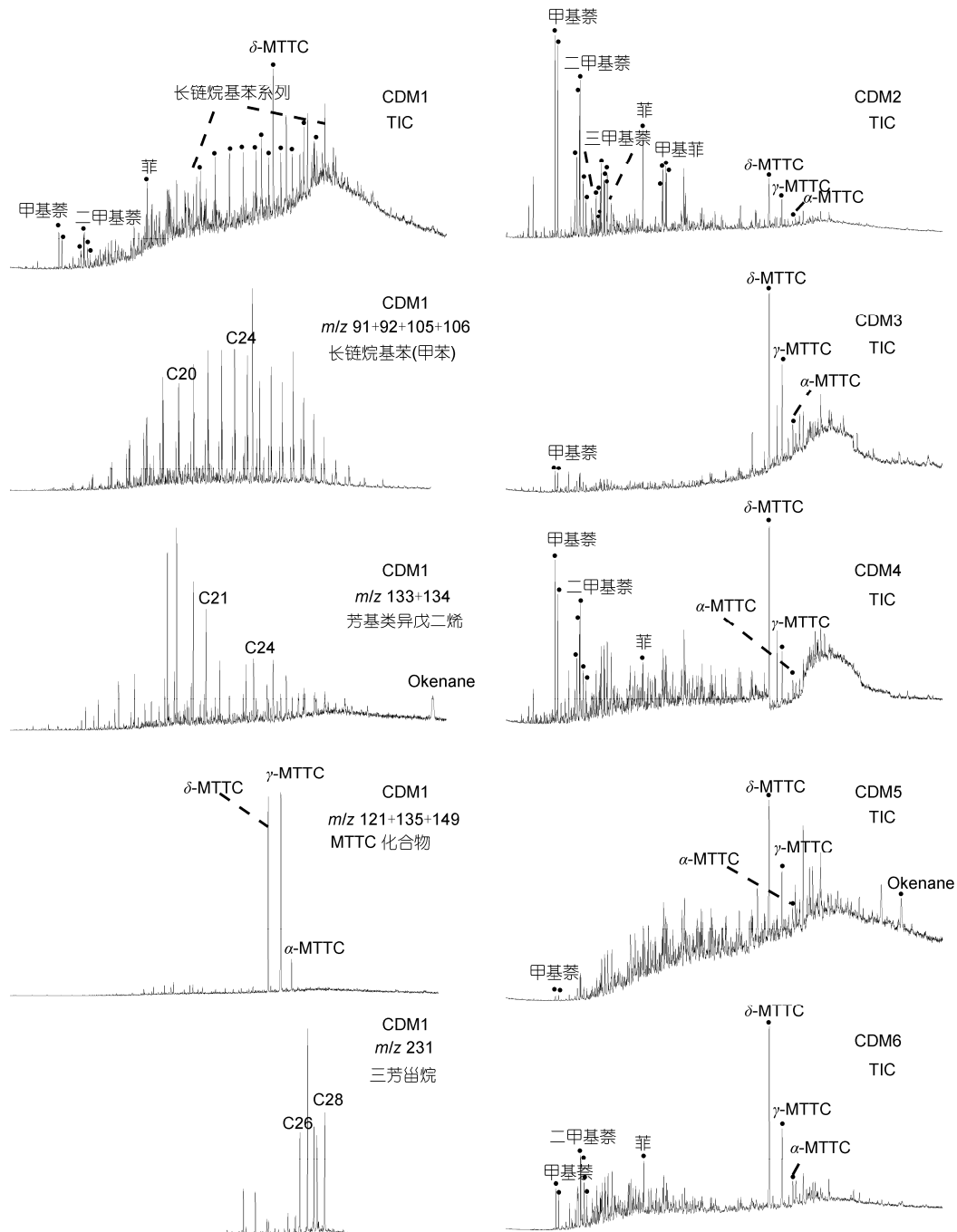


图3 CDM1 芳香组分中各类化合物的分布以及不同样品中芳烃组分的总体特征

表3 源岩沉积有机质中 MTTC 化合物和其他生物标志化合物分子碳同位素组成(‰, VPDB)

样品号	姥鲛烷	植烷	C ₂₇ 甾烷 ^{a)}	C ₂₈ 甾烷	C ₂₉ 甾烷	δ-MTTC	γ-MTTC	α-MTTC
CDM1	-26.6±0.6	-25.3±0.3	-25.0±0.3	-26.7±0.1	-23.9±0.3	-26.0±0.1	-27.0±0.1	
CDM2	-26.6±0.2	-25.7±0.2	-23.5±0.1	-26.2±0.1	-24.8±0.0	-25.8±0.2	-26.1±0.2	
CDM3	-26.8±0.3	-26.8±0.3	-24.8±0.3	-27.4±0.1	-25.7±0.6	-27.9±0.2	-28.2±0.0	-27.9±0.2
CDM4	-26.7±0.4	-25.7±0.3	-25.4±0.4	-27.1±0.2	-25.5±0.1	-27.5±0.1	-27.7±0.2	-27.0±0.1
CDM5	-26.4±0.2	-26.3±0.0	-25.0±0.1	-26.9±0.3	-25.8±0.1	-27.2±0.0	-27.1±0.5	-27.1±0.5
CDM6	-24.5±0.3	-23.6±0.3	-23.8±0.1	-26.6±0.4	-23.7±0.3	-25.1±0.3	-25.5±0.2	

a) C₂₇ 甾烷的构型为 C₂₇ααα20R 甾烷, 其他碳数甾烷均为此构型

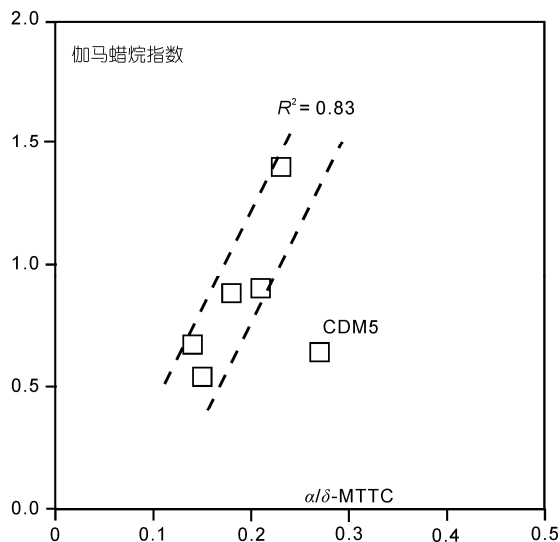


图4 α/δ -MTTC 参数与伽马蜡烷指数的相关关系

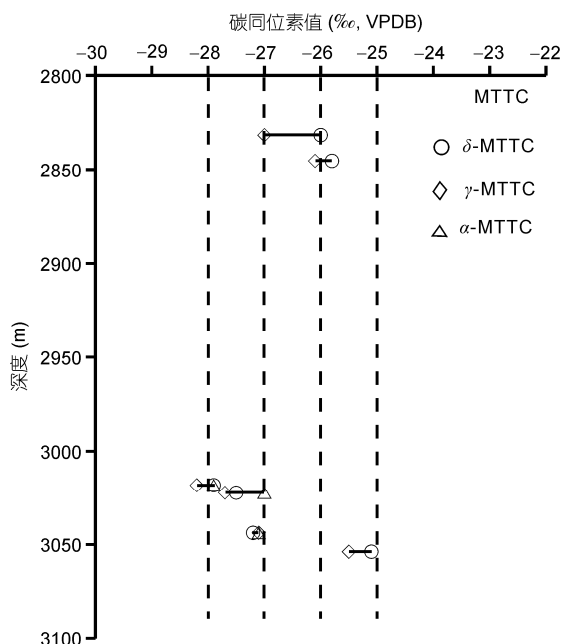


图5 剖面上 MTTC 化合物的碳同位素值

表现为异常富集 ^{13}C 。研究表明, 该样品沉积于 CO_2 受限的水体环境, 低的 CO_2 浓度导致了初级生产者碳同位素分馏作用的减弱^[28], 因此, MTTC 化合物可能与光合初级生产者的输入有关。

沉积有机质中甾类化合物的分布可较好地指示沉积有机质中初级生产者的贡献特征。其中 C_{27} 甾烷主要来自于藻类等浮游生物, C_{29} 甾烷既可以来自于藻类, 也可以来自于高等植物, 而 C_{28} 甾烷可能与某些特定的藻类输入有关, 例如硅藻、颗石藻、沟鞭藻

等^[27,32-35]。研究样品中 C_{29} 和 C_{27} 甾烷具有非常一致的碳同位素值, 且陆源有机质输入很低^[16], 由此可推断这两种甾烷主要来自于藻类初级生产者。比较 MTTC 化合物与 C_{27} , C_{28} , C_{29} 甾烷碳同位素值的相互关系, 发现 MTTC 化合物与 C_{28} 甾烷具有非常相近的碳同位素组成(图 6(d))。但 C_{27} 和 C_{29} 甾烷的碳同位素值却比 MTTC 化合物碳同位素值偏重 2‰左右(图 6(b)和(f))。抚顺油页岩中 C_{27} 甾烷相对于 C_{28} 甾烷碳同位素值偏重 3‰, 前者被认为来自于甲藻的输入, 而后者来自于其他的藻类^[35]。 C_{28} 甾烷相对于 C_{27} 和 C_{29} 甾烷碳同位素值偏轻 0.5‰~3.1‰的现象在现代的半对流盐湖环境中也有发现, 被认为与某些特殊的藻类输入有关^[36]。因此, 推测 MTTC 化合物可能与某些特殊生境的藻类输入有关。

2.4 MTTC 化合物的生源探讨和古沉积环境启示

大量研究揭示, 藻类和细菌是盐湖相沉积有机质的主要生源^[13], 而陆源生物贡献较少^[37]。前期研究表明, 本研究源岩沉积有机质中陆源有机质输入很低, 而藻类是沉积有机质的主要贡献者^[16]。自养光合细菌虽然也可以产生 MTTC 化合物^[14], 但考虑到 MTTC 化合物与 C_{28} 甾烷碳同位素值的一致性、样品中 MTTC 化合物的相对高含量、以及极低的藿/甾比(藿/甾比<0.25), 基本可排除自养细菌对 MTTC 化合物的贡献。

理论上水体中初级生产者的碳同位素值主要受控于水体中 CO_2 的碳同位素值以及生物体固碳时的碳同位素分馏效应^[38,39]。生物源对沉积有机质中类脂物碳同位素组成的控制作用先前已有揭示^[40,41]。而对于盐湖相沉积环境, 水体盐度对沉积有机质的碳同位素组成也有重要影响^[42,43]。藻类作为盐湖相环境的一个主要初级生产者, 是沉积有机质中甾类化合物的主要生源。因此, 不同碳数甾烷化合物碳同位素组成的差异不仅与藻类种属有关, 而且与藻类在水体中的生境差异有关。如抚顺油页岩中 C_{27} 和 C_{28} 甾烷碳同位素组成的差异被认为由藻类生源的差异引起。Schouten 等人^[36]在解释半对流盐湖环境中 C_{28} 甾烷与其他甾烷碳同位素值的差异时认为, 微藻在湖泊水体中表现为鲜明的带状分布特征, 并且微藻往往发育于不同的生境, 具有不同的光照和生长速率, 因此合成的有机质显示出显著的碳同位素差异性。本研究源岩沉积有机质中 C_{28} 甾烷相对于其他

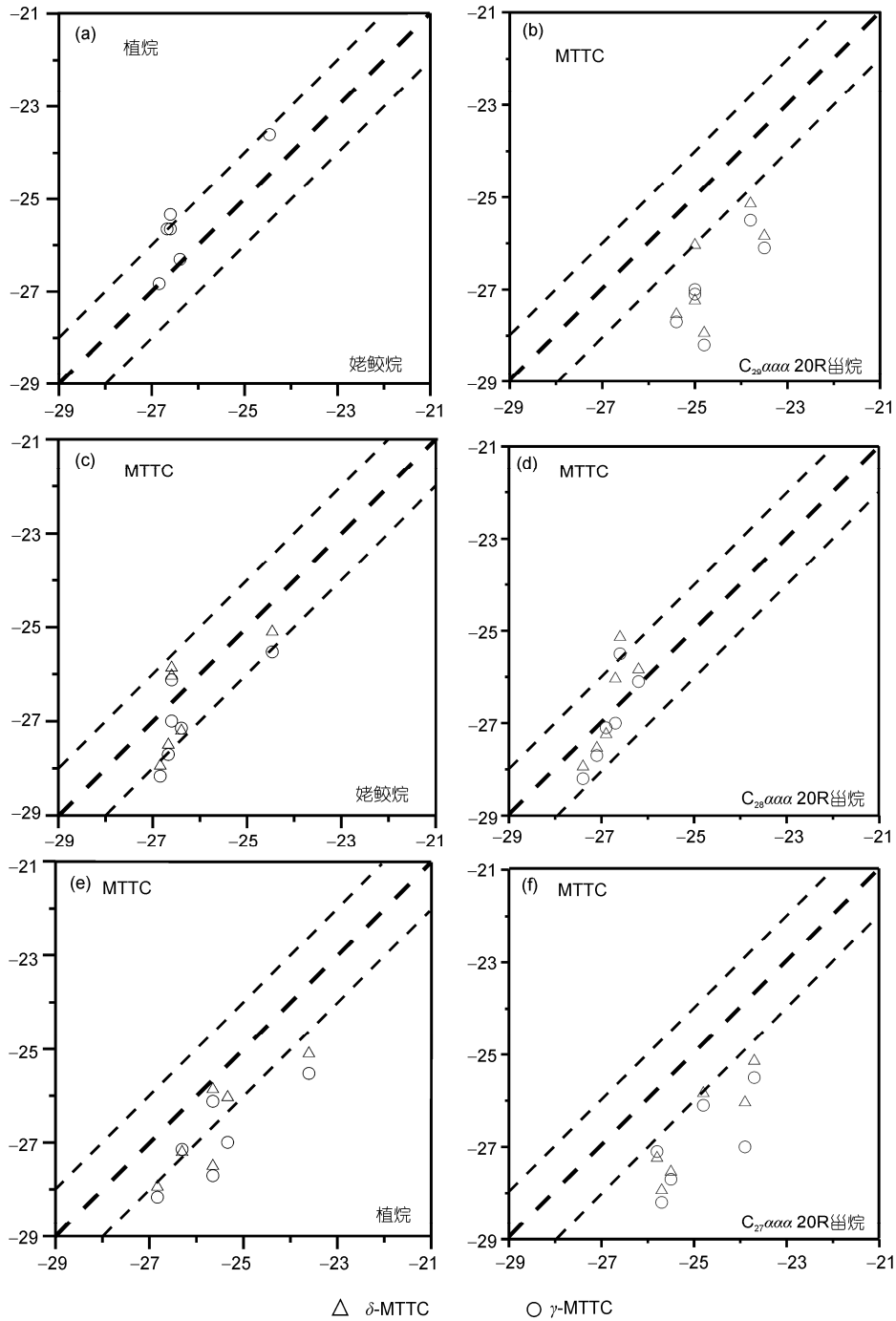


图 6 姥鲛烷和植烷以及 MTTC 化合物(纵坐标)与姥鲛烷、植烷和各类甾烷(横坐标)碳同位素值(‰, VPDB)的相关关系
 (a) 姥鲛烷和植烷; (b) MTTC 化合物与 C₂₉ 甾烷; (c) MTTC 化合物与姥鲛烷; (d) MTTC 化合物与 C₂₈ 甾烷; (e) MTTC 化合物与植烷;
 (f) MTTC 化合物与 C₂₇ 甾烷

甾烷碳同位素值的偏轻可能与它们藻类来源差异有关, 并且这些藻类在水体中有着不同的生境, 不同生境中 CO₂ 浓度、营养物质、光照等都可能存在差异, 导致生化合成过程中碳同位素分馏程度不同, 最终

表现为合成的有机质显示出碳同位素差异. MTTC 化合物来源于初级生产者, 其分子碳同位素组成与 C₂₈ 甾烷的高度一致性, 很可能指示 MTTC 化合物与某种特殊生境发育的微藻有关, 并且这一特殊生境很

可能位于水体透光区域的底层^[44,45], 这一层位往往具有较高浓度的 CO₂^[45]. 从区域范围来看, 研究区烃源岩沉积时气候炎热干燥^[15], 导致表层水体和下部水体存在较大的温差, 水体透光区域下部冷的水体溶解的 CO₂ 浓度较高^[46], 使得利用该 CO₂ 的微藻碳同位素分馏加强, 因此产生了碳同位素值偏轻的 MTTC 化合物. Sinninghe Damsté 等人^[2]最初的研究也表明, 产 δ -MTTC 的生物体位于受底部盐层影响的水体下层, 并认为这类生物是非光合细菌. 如图 4 所示, α -MTTC/ δ -MTTC 值与伽马蜡烷指数具有很好的相关性, 表明水体分层对于不同种类 MTTC 化合物合成的控制作用. 当水体分层变差, 分层水体下部高盐卤水严重影响上部水体时, 产 MTTC 化合物的生物以合成 δ -MTTC 和 γ -MTTC 为主; 当水体分层良好, 上部水体较少受到分层水体下部高盐卤水影响时, α -MTTC 的产率有所上升. 由于分层水体上部的透光区域底层(相对于表层水体)更容易受分层水体下部高盐卤水的影响, 因此 MTTC 类化合物可能来自于水体透光区域底层的微藻初级生产者, 该类微藻的发育受底部高盐度水体的影响, 从而产生分布模式迥异的 MTTC 化合物.

在所研究的沉积剖面上, CDM5~CDM3 源岩沉

积期间, 伽马蜡烷指数相对较高, 反映了水体分层良好, 下部卤水层对上部水体影响较小, 上部水体相对淡化的特征, 沉积有机质中有相对较高的 α -MTTC/ δ -MTTC 值. 同时, 该沉积期沉积有机质中姥鲛烷、植烷、MTTC 化合物以及 C₂₇ 和 C₂₉ 甾烷等藻类生物标志物表现为相对偏轻的分子碳同位素组成特征, 与前人研究所发现的水体低盐度有利于生物体相对富集 ¹²C 的结论相一致^[43], 反应了盐湖相水体中盐度对沉积有机质碳同位素组成的控制作用.

3 结论

利用二步柱色谱层析技术, 从芳烃组分中较好地分离、富集了 MTTC 化合物, 并且大大降低了 UCM 化合物的相对含量, 从而保证了 MTTC 化合物稳定碳同位素值的准确测定. 通过比较一系列样品中 MTTC 化合物与姥鲛烷、植烷、甾烷分子碳同位素值的变化特征, 初步确定藻类自养生物是 MTTC 化合物的主要生源. 结合文献中 MTTC 化合物的碳同位素数据与本研究结果, 提出 δ -MTTC, γ -MTTC 和 α -MTTC 化合物可能具有相同的生物源, 并且主要与特定的微藻输入有关, 而不同种类 MTTC 化合物分子的分布主要受控于水体盐度等因素.

致谢 感谢中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心张晓宝研究员提供了柴达木盆地源岩样品; 感谢南京大学边立曾教授在藻类生态学方面给予的指导.

参考文献

- 1 Sinninghe Damsté J S, Ten Haven H L, De Leeuw J W, et al. Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy). II: Isoprenoid and *n*-alkyl thiophenes and thiolanes. *Org Geochem*, 1986, 10: 791–805
- 2 Sinninghe Damsté J S, Kock-van Dalen A C, De Leeuw J W, et al. The identification of mono-, di- and trimethyl 2-methyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl) chromans and their occurrence in the geosphere. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 2393–2400
- 3 张水昌, 黄汝昌, 于心科. 盐湖盆地沉积有机质中的脱羟基维生素 E. *沉积学报*, 1990, 8: 57–64
- 4 Zhu Y, Weng H, Su A, et al. Geochemical characteristics of Tertiary saline lacustrine oils in the Western Qaidam Basin, northwest China. *Appl Geochem*, 2005, 20: 1875–1889
- 5 De Leeuw J W, Sinninghe Damsté J S. Organic sulfur compounds and other biomarkers as indicators of palaeosalinity. In: Orr W L, White C M, eds. *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*. Washington DC: American Chemical Society, 1990. 417–443
- 6 Sinninghe Damsté J S, Keely B J, Betts S E, et al. Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse Basin: A molecular sedimentary record of palaeosalinity. *Org Geochem*, 1993, 20: 1201–1215
- 7 Schwark L, Vliex M, Schaeffer P. Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II). *Org Geochem*, 1998, 29: 1921–1952
- 8 Li M, Larter S R, Taylor P, et al. Biomarkers or not biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols. *Org Geochem*, 1995, 23: 159–167

- 9 Sinninghe Damsté J S, De Leeuw J W. Comments on “Biomarkers or not biomarkers. A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols” from M. Li, S. R. Larter, P. Taylor, D. M. Jones, B. Bowler and M. Bjorøy. *Org Geochem*, 1995, 23: 1085–1087
- 10 Barakat A O, Rullkötter J. A comparative study of molecular paleosalinity indicators: Chromans, tocopherols and C₂₀ isoprenoid thiophenes in Miocene lake sediments (Nordlinger Ries, Southern German). *Aquat Geochem*, 1997, 3: 169–190
- 11 Grice K, Schouten S, Peters K E, et al. Molecular isotopic characterisation of hydrocarbon biomarkers in Palaeocene-Eocene evaporitic, lacustrine source rocks from the Jiangnan Basin, China. *Org Geochem*, 1998, 29: 1745–1764
- 12 Grice K, Schouten S, Nissenbaum A. A remarkable paradox: Sulfurised freshwater algal (*Botryococcus braunii*) lipids in an ancient hypersaline euxinic ecosystem. *Org Geochem*, 1998, 28: 195–216
- 13 Lu H, Hou L, Chen T, et al. Stable carbon isotopic compositions of methylated-MTTC in crude oils from saline lacustrine depositional environment: Source implications. *Acta Geol Sin*, 2007, 81: 1041–1048
- 14 Van Kaam-Peters H M E, Sinninghe Damsté J S. Characterisation of an extremely organic sulphur-rich, 150 Ma old carbonaceous rock: Palaeoenvironmental implications. *Org Geochem*, 1997, 27: 371–397
- 15 彭德华. 柴达木盆地西部第三系咸化湖泊烃源岩地质地球化学特征与生烃机理. 博士学位论文. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2004. 1–77
- 16 张永东, 孙永革, 谢柳娟, 等. 柴达木盆地西部新生代盐湖相烃源岩中高支链类异戊二烯炔(C₂₅HBI)的检出及其地质地球化学意义. *科学通报*, 2011, 56: 1032–1041
- 17 Pan C, Zhang M, Peng D, et al. Confined pyrolysis of Tertiary lacustrine source rocks in the Western Qaidam Basin, Northwest China: Implications for generative potential and oil maturity evaluation. *Appl Geochem*, 2010, 25: 276–287
- 18 周佩瑜, 孙永革. 原油中萘系物柱色谱快速分离技术及其初步应用. *地球化学*, 2008, 37: 512–518
- 19 盛国英, 傅家谟, 江继纲, 等. 原油与生油岩中脱羟基维生素 E 的发现及意义. *中国科学 B 辑*, 1987, 17: 423–428
- 20 周文, 吴庆余, 王睿勇, 等. 颗石藻热模拟产物中芳烃生物标志物分布. *科学通报*, 2000, 45: 2438–2446
- 21 Zhang C, Zhang Y, Cai C. Aromatic isoprenoids from the 25–65 Ma saline lacustrine formations in the western Qaidam Basin, NW China. *Org Geochem*, 2011, 42: 851–855
- 22 Brocks J J, Schaeffer P. Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640 Ma Barney Creek Formation. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72: 1396–1414
- 23 Sun Y, Xu S, Lu H, et al. Source facies of the Paleozoic petroleum systems in the Tabei uplift, Tarim Basin, NW China: Implications from aryl isoprenoids in crude oils. *Org Geochem*, 2003, 34: 629–634
- 24 Summons R E, Powell T G. Chlorobiaceae in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology. *Nature*, 1986, 319: 763–765
- 25 Sinninghe Damsté J S, Kenig F, Koopmans M P, et al. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 1895–1900
- 26 Kenig F, Sinninghe Damsté J S, Frewin N L, et al. Molecular indicators for palaeoenvironmental change in a Messinian evaporitic sequence (Vena del Gesso, Italy). II: High-resolution variations in abundances and ¹³C contents of free and sulphur-bound carbon skeletons in a single marl bed. *Org Geochem*, 1995, 23: 485–526
- 27 Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. *The Biomarker Guide*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 1–1155
- 28 Schouten S, Hartgers W A, López J F, et al. A molecular isotopic study of ¹³C-enriched organic matter in evaporitic deposits: Recognition of CO₂-limited ecosystems. *Org Geochem*, 2001, 32: 277–286
- 29 Grice K, Schouten S, Nissenbaum A. Isotopically heavy carbon in the C₂₁ to C₂₅ regular isoprenoids in halite-rich deposits from the Sdom Formation, Dead Sea Basin, Israel. *Org Geochem*, 1998, 28: 349–359
- 30 Goossens H, De Leeuw J W, Schenck L, et al. Tocopherols as likely precursor of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature*, 1984, 312: 440–442
- 31 Ten Haven H L, De Leeuw J W, Rullkötter J, et al. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature*, 1987, 330: 641–643
- 32 段毅, 文启彬, 郑国东, 等. 南沙海洋现代沉积物中单体醇化合物碳同位素研究. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 1997, 27: 164–167
- 33 段毅, 王智平. 南沙海洋沉积单体长链正构烷烃成因的碳同位素证据. *科学通报*, 2001, 46: 2003–2006
- 34 Grantham P J, Wakefield L L. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. *Org Geochem*, 1988, 12: 61–73
- 35 段毅, 吴保祥, 郑国东, 等. 沉积物的单体异构和环烷烃碳同位素研究. *科学通报*, 2004, 49: 199–202
- 36 Schouten S, Rijpstra W I C, Kok M, et al. Molecular organic tracers of biogeochemical processes in a saline meromictic lake. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 1629–1640

- 37 包建平, 朱翠山, 马安来. 江汉盆地烃源岩中甲基化烷基色藓系列的分布及其与成熟度的关系. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2008, 38(增刊 II): 31–37
- 38 Hayes J M. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. *Mar Geol*, 1993, 113: 111–125
- 39 Hayes J M, Freeman K H, Popp B N, et al. Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Org Geochem*, 1990, 16: 1115–1128
- 40 段毅, 宋金明, 张辉. 南沙海区生物单体脂类碳同位素研究. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2003, 33: 889–894
- 41 段毅, 张辉, 郑朝阳, 等. 沼泽沉积环境中植物和沉积脂类单体碳同位素组成特征及其成因关系研究. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2004, 34: 1151–1156
- 42 段毅, 张辉, 吴保祥, 等. 柴达木盆地原油单体正构烷烃碳同位素研究. *矿物岩石*, 2003, 23: 91–94
- 43 段毅, 彭德华, 张晓宝, 等. 柴达木盆地原油碳同位素组成的主控因素与成因类型. *沉积学报*, 2003, 21: 355–359
- 44 Schoell M, Hwang R J, Carlson R M K, et al. Carbon isotopic composition of individual biomarkers in gilsonites. *Org Geochem*, 1994, 21: 673–683
- 45 Collister J W, Summons R E, Lichtfouse E, et al. An isotopic biogeochemical study of the Green River oil shale. *Org Geochem*, 1992, 19: 265–276
- 46 Schoell M, Schouten S, Sinninghe Damsté J S. A molecular organic carbon isotope record of Miocene climate changes. *Science*, 1994, 263: 1122–1125