

南沙海洋沉积物中生物标志化合物的组成及地化意义*

段毅 罗斌杰 徐雁前[†] 马兰花^{††}

(中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

[†](长庆石油勘探局勘探开发研究院, 庆阳 745101)

^{††}(国家地震局兰州地震研究所, 兰州 730000)

提要 对1990年取自南沙海域102站位岩芯柱样中饱和烃进行色谱-质谱分析, 研究沉积物中生物标志化合物组成和地球化学意义。结果表明, 正构烷烃、类异戊二烯烷烃、甾烷和藿烷组成特征指示了其先质主要为海洋浮游生物和细菌, 部分为陆源高等植物, 反映了南沙海洋沉积有机质起源于这些生物; 较丰富的胡萝卜烷存在和Pr/Ph比值低, 说明沉积环境具强还原性; 随沉积物埋藏深度增加, 藿烯和藿烷以及藿烷异构体之间, 均存在明显的成岩转化关系。

关键词 南沙海洋沉积物 生物标志化合物 生物源 沉积环境 成岩变化

南沙海区位于南海南部, 对其深水沉积物的有机地球化学研究不多。为了探索南沙海区的环境和资源, 近几年中国科学院南沙综合科学考察队先后几次出海考察和进行水下样品采集, 并对1987年采集的NS87-8号站(7° 11'N, 116° 32'E)柱状样品进行了较系统地有机地球化学研究(中国科学院南沙综合科学考察队, 1989)。本文对1990年采集的NS90-102号站(12° 02'N, 111° 00'E)深水柱状样品, 进行可溶有机质抽提、分离和色谱-质谱(GC-MS)分析, 研究生物标志化合物的组成和分布特征, 探讨沉积有机质的物源性质、沉积环境条件和有机质的成岩变化, 以期从有机地球化学方面为南沙综合科学考察提供有益的资料。

1 样品采集和处理方法

样品是1990年由中国科学院南沙综合科学考察队采集, 岩芯柱长3.82m, 水深2884m, 为黑灰色淤泥, 采集后冷冻保存。

样品自然凉干后粉碎到100目, 用二氯甲烷和甲醇(2:1)混合溶剂在索氏萃取器中连续抽提。抽提物经氧化铝/硅胶柱色谱分离获得饱和烃馏分。对饱和烃馏分进行GC-MS分析。所用仪器为Finnigan-MAT COS50台式四极矩质谱仪, 配备Varian 3400气相色谱仪。色谱条件: 柱长30m, 固定液为SE54, 程序升温80—300℃, 3℃/min。

* 国家自然科学基金资助项目, 48970119号; 中国科学院南沙综合考察项目: 85-927-02-02。段毅, 男, 出生于1956年5月, 副研究员。

参加该研究工作的还有宋之光同志, 谨志谢忱。

收稿日期: 1993年9月20日, 接受日期: 1995年12月8日。

质谱条件:用电子轰击源(EI),电离电压70eV,离子源温度200℃。

2 研究结果

2.1 正构烷烃和类异戊二烯烷烃 其分析结果列于表1。正构烷烃碳数分布范围为 C_{14} — C_{35} ,呈明显的双峰群分布,前主峰碳数为 C_{17} , C_{18} 和 C_{19} ;后主峰碳数为 C_{29} 和 C_{31} 。CPI值为1.10—1.81;轻烃/重烃比值为0.33—1.58。随着埋深,CPI值和轻烃/重烃比值都具有减小的趋势。

检出的类异戊二烯烷烃包括降姥鲨烷(iC_{18})、姥鲨烷(Pr)和植烷(Ph),其中姥鲨烷和植烷最丰富。Pr/Ph比值为0.52—0.87,显示了植烷优势。随着埋藏深度增加,Pr/Ph比值具有减小的趋势。

表1 正构烷烃分析数据

Tab.1 Analytical data of n-alkanes in the samples

样品号	深度(cm)	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈	主峰碳数	CPI ¹⁾	C ₂₁ ⁻ /C ₂₁ ⁺
N-1	35—65	0.78	0.40	0.51	C ₁₇ , C ₃₁	1.39	1.58
N-2	100—132	0.87	0.42	0.45	C ₁₈ , C ₂₉	1.81	0.86
N-3	210—240	0.62	0.31	0.38	C ₁₈ , C ₂₉	1.16	0.42
N-4	241—351	0.52	0.31	0.38	C ₁₉ , C ₂₉	1.10	0.33

$$1) CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum C_{25} - C_{33} \text{ 奇碳数丰度}}{\sum C_{24} - C_{32} \text{ 偶碳数丰度}} + \frac{\sum C_{25} - C_{33} \text{ 奇碳数丰度}}{\sum C_{26} - C_{34} \text{ 偶碳数丰度}} \right]$$

2.2 甾烷和萘烯 检出的甾烷有 $\alpha\alpha\alpha C_{27}$ — C_{29} 甾烷(S+R)、 $\alpha\beta\beta C_{27}$ — C_{29} 甾烷(S+R)及4-甲基甾烷;同时,还检出了含量较低的 C_{27} — C_{29} 甾烯。4个样品中甾烷分布很相似,以 $\alpha\alpha\alpha$ 甾烷为主; C_{29} 甾烷相对含量最高,占48.1%—50.4%;其次为 C_{27} 甾烷,占28.2—32.0%; C_{28} 甾烷仅占18.0%—22.0%(表2)。

表2 甾烷和萘烯组成

Tab.2 Composition of steranes and hopanes in the samples

样品号	深度(cm)	$\alpha\alpha\alpha$ 甾烷(%)			萘烯与萘烷(%)		不同碳数萘烷(%)		
		C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	萘烯	萘烷	C ₂₇ +C ₂₉	C ₃₀	≥C ₃₁
N-1	35—65	29.9	20.7	50.4	6.4	93.6	16.9	43.9	39.2
N-2	100—132	28.2	22.0	49.8	2.1	97.9	18.0	43.5	38.5
N-3	210—240	30.1	21.8	48.1	1.5	98.5	17.9	44.7	37.4
N-4	241—351	32.0	18.0	50.0	1.2	98.8	16.3	44.7	39.0

2.3 藿烷和藿烯 藿烷由 C_{27} , C_{30} 和 $C_{31}\beta\beta$ 型藿烷, C_{29} — $C_{31}\beta\alpha$ 型藿烷,以及 C_{27} , C_{29} — $C_{34}\alpha\beta$ 型藿烷组成。 C_{31} — $C_{34}\alpha\beta$ 型藿烷还存22S和22R构型。样品中均含17(21)— C_{30} 藿烯和30— C_{31} 藿烯(图1)。由表2可见,藿烷的分布很相似,其特征是 C_{30} 藿烷相对含量最高,≥ C_{31} 的次之, C_{27} + C_{29} 最低; $\beta\beta$ 型藿烷占有较高的比例。

2.4 其它化合物 样品中还检出较丰富的 β -胡萝卜烷和 γ -蜡烷(图1)。

3 讨论

3.1 物源输入 在N-1样品中,正构烷烃分布是以轻烃为主,主峰碳数为 C_{17} 。这

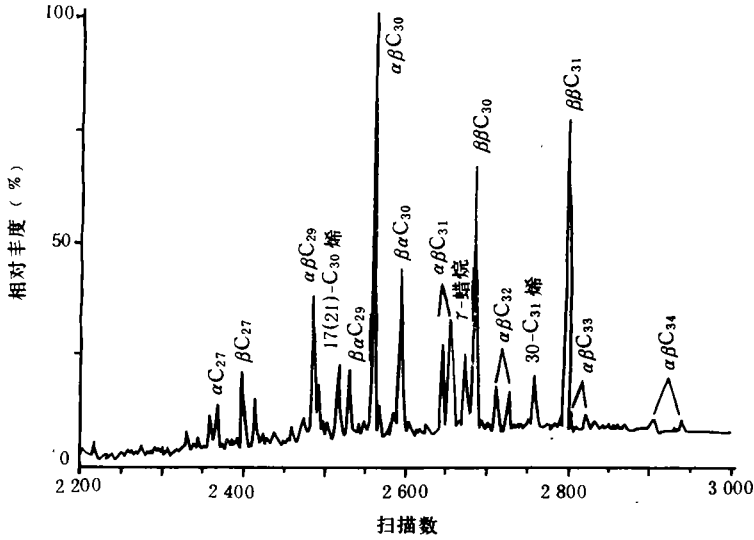


图1 N-1样品中藿烷 m/z 191 质量色谱图

Fig.1 Hopane m/z 191 mass chromatogram of sample N-1

种分布特征反映了沉积有机质来源主要为海洋浮游生物(Gelp et al., 1970)。N-2样品中正构烷烃呈双峰群分布,前峰主峰碳数为 C_{18} ,后峰为 C_{29} ;在 C_{24} — C_{35} 之间存在明显的奇碳数优势(CPI为1.81)。这些特征反映了海洋有机质和陆源有机质的双重贡献(Bjorøy et al., 1981; Simoneit., 1978)。N-3和N-4样品中正构烷烃也呈双峰群分布,但其轻重比值低,可能与微生物优先降解低分子正构烷烃有关(Bjorøy et al., 1981; Johnson et al., 1973; Teschner et al., 1986);而奇偶优势不明显,可能是由于细菌有机质的输入或者是微生物对高碳数烷烃的改造所致(Grimalt et al., 1988)。

海洋沉积物中类异戊二烯烷烃和 β -胡萝卜烷主要来源于海洋浮游植物中的光合色素。降姥鲛烷、姥鲛烷和植烷主要是叶绿素植醇的成岩产物(Ikan et al., 1975),而 β -胡萝卜烷起源于胡萝卜素。因此,南沙海洋沉积物中存在这些生物标志化合物,反映了海洋浮游植物对沉积有机质的重要贡献。

4个样品中, $\alpha\alpha\alpha$ 甾烷的百分组成很相近(表2),说明它们具有相似的物质来源,即主要起源于海洋浮游生物(Volkman et al., 1987)。较高含量的 C_{29} 甾烷,除了来源于陆源高等植物有机质外,还可能与硅藻输入有关(Nichols et al., 1990; Volkman, 1986)。南沙海洋沉积物中含有丰富的硅藻微体化石(中国科学院南沙综合科学考察队, 1989),表明硅藻是南沙海洋沉积有机质的重要来源之一,为此提供了佐证。所研究样品中均含4-甲基甾烷,它起源于甲藻(De Leeuw et al., 1983)。藿烷的组成特征反映了它们主要起源于细菌和藻类,特别是较高含量的 C_{30} 以上的藿烷,是原核生物的重要成分(Ourisson et al., 1979)。17(21)- C_{30} 藿烯和30- C_{31} 藿烯也起源于细菌有机质(De Rosa et al., 1971)。 γ -蜡烷一般认为来自四膜虫醇。因此,藿烷的组成特征也指示了藻类和细菌是南沙海洋沉积有机质的重要来源。

总之,南沙海洋柱状沉积物中生物标志化合物的组成和分布特征,反映了其沉积有

机质主要来自浮游生物和细菌,部分起源于陆源高等植物。

3.2 沉积环境 氧化还原条件是评价沉积古环境的重要指标之一。样品中含有较丰富的胡萝卜烷,这与氧化还原条件有关。胡萝卜烷的前身胡萝卜素,很容易受到氧化作用破坏,只有在强还原环境中,才有可能保存和富集。因此,样品中胡萝卜烷的存在反映了沉积环境的强还原性。Pr/Ph比值通常作为氧化—还原条件的指标。样品中Pr/Ph比值为0.52—0.78,同样指示了强还原沉积环境。随着埋深,Pr/Ph比值减小,反映了还原性增强。

3.3 成岩变化 南沙海洋沉积物中正构烷烃存在奇偶优势、甾烷以 $\alpha\alpha\alpha$ 甾烷占优势以及藿烯和 $\beta\beta$ 型藿烷的存在,都说明了沉积有机质的不成熟。

随着埋藏深度增加,沉积介质的还原性和细菌对烃类的改造作用均增强,这表现为Pr/Ph比值、CPI比值和 C_{21}^-/C_{21}^+ 比值减小,藿烯的相对含量降低(表2)。图2是一些藿烷异构体比值与平均深度关系图。从中可见,藿烷 $\frac{\beta\alpha C_{29}}{\alpha\beta C_{29}}$ 和 $\frac{\beta\alpha C_{30}}{\alpha\beta C_{30}}$ 比值(图2a)以及 $\frac{\beta\beta C_{30}}{\beta\alpha C_{30}}$ 和 $\frac{\beta\beta C_{31}}{\alpha\beta C_{31}}$ 比值(图2b)都是随埋深有规律的减小,显示了在海洋深处的早期成岩阶段,存在着藿烷不稳定构型向稳定构型的转化。

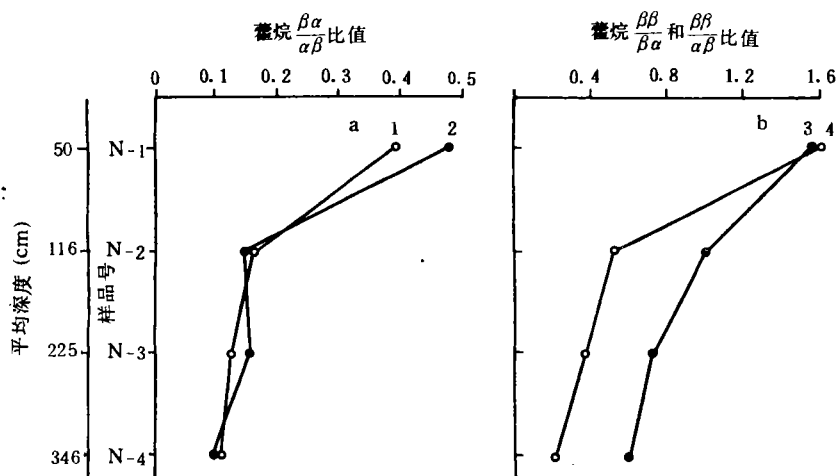


图2 藿烷异构体比值与样品平均深度的关系

Fig.2 Relationship between hopane isomer ratio and average depth of the samples

1. $\frac{\beta\alpha C_{29}}{\alpha\beta C_{29}}$; 2. $\frac{\beta\alpha C_{30}}{\alpha\beta C_{30}}$; 3. $\frac{\beta\beta C_{30}}{\beta\alpha C_{30}}$; 4. $\frac{\beta\beta C_{31}}{\alpha\beta C_{31}}$.

4 结论

南沙海洋柱状沉积物中含有丰富的正构烷烃、类异戊二烯烷烃、 β -胡萝卜烷、甾烷、藿烷和藿烯。这些生物标志化合物的组成和分布特征表明,沉积物中有机质主要来自海洋浮游生物和细菌,部分来源陆生高等植物;沉积有机质仍处于未成熟阶段;沉积环境具强还原性;在海洋深处的早期成岩阶段,正构烷烃可能经历了轻烃的生物降解和

重烃的生物改造, 藿类经历了藿烯还原为藿烷和藿烷的不稳定构型向较稳定到稳定构型的转化。

参 考 文 献

- 中国科学院南沙综合科学考察队, 1989, 南沙群岛及其邻近海区综合调查研究报告(一), 科学出版社(北京), 511—530, 606—621.
- Bjorøy, M. et al., 1981, *Advances in Organic Geochemistry*, Wiley (Chichester), pp. 477—484, 684—697.
- De Rosa, M. et al., 1971, *Chem. Commun.*, **12**: 619—620.
- De Leeuw, J. W. et al., 1983, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**: 455—465.
- Grimalt, J. O. et al., 1988, *Org. Geochem.*, **13**: 741—746.
- Gelpi, E. H. et al., 1970, *Phytochemistry*, **8**: 603—612.
- Ikan, B. et al., 1975, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**: 187—194.
- Johnson, R. W. and Calder, J. A. 1973, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**: 1943—1955.
- Nichols, P. D. et al., 1990, *Org. Geochem.*, **15**: 503—508.
- Ourisson, G. et al., 1979, *Pure Appl. Chem.*, **51**: 709—729.
- Simoneit, B. R. J., 1978, *Chem. Oceanog.*, **7**: 233—311.
- Teschner, M. and Bosecker, K., 1986, *Org. Geochem.*, **10**: 463—471.
- Volkman, J. K. 1986, *Org. Geochem.*, **9**: 83—99.
- Volkman, J. K. et al., 1987, *Org. Geochem.*, **11**: 463—477.

**COMPOSITION AND GEOCHEMICAL SIGNIFICANCE
OF BIOMARKERS IN MARINE SEDIMENTS
FROM NANSHA ISLANDS WATERS,
THE SOUTH CHINA SEA**

Duan Yi, Luo Binjie, Xu Yanqian[†], Ma Lanhua^{**}

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

[†] (Research Institute of Petroleum and Development of Changqing Oilfield, Qingyang 745101)

^{**} (Earthquake Research Institute of Lanzhou, SSB, Lanzhou 730000)

Abstract The saturated hydrocarbon in core samples collected from Leg NS90—102 (12° 02'N, 111° 00'E) From Nansha islands waters, the South China Sea in 1990 were analysed by GC—MS. Composition and distribution of biomarker compounds in the samples were studied. As a result, compositional characteristics of n—alkanes, isoprenoid alkanes, steranes and hopanes indicate that they come from marine planktons and bacteria as well as small amounts of land-higher plants, which reflect that the sedimentary organic matter From Nansha islands waters, the South China Sea is derived from these organisms. The existence of more abundant carotanes and lower Pr /Ph ratios show that depositional environment is anoxic. With increasing burial depth, the relationship of diagenetic transformation between hopenes and hopanes and those between hopane isomers are found.

Key words Nansha islands waters sediments Biomarker compounds Biological source Sedimentary environment Diagenetic evolution.