

广饶盐田有机地球化学的初步研究*

吴生才 刘志礼[†]

(盐城师范专科学校, 盐城 224002)

[†](南京大学生物系, 南京 210008)

提要 样品于1992年采自山东广饶盐场,用气相色谱和气质联用等方法对样品进行有机分析。结果表明,盐田表层土(包括藻席)中存在大量的烷烃和芳烃类生物标志物,低 Pr / Ph 比值 (< 0.25)反映植烷存在于姥鲛烷之前,大量不饱和化合物的存在显示了有机质演化的初始状态,也反映了表层土的氧化还原性质。不同层位样品中烷烃和芳烃的含量变化很大,同一剖面烷烃含量最大变幅为: 1.73×10^{-5} (表层藻垫)至 4.10×10^{-5} (表层下3.5—8.5cm土样),说明有机质在常温常压下即开始了演化过程。大量常见生物标志物的存在,说明生物有机质的最初演化是比较容易的。研究生物有机质在常温常压条件下的演化,也许对生物标志物的研究和油气的地质成因有重要意义。

关键词 藻垫 生物标志物 有机地球化学

矿物中藻类生物标志物研究已有诸多报道(刘志礼等,1992; Clark et al., 1967; Han et al., 1969), 也有许多学者进行了现代藻类的热解模拟实验(Winters et al., 1969; Gelpi et al., 1968; 吴庆余等, 1991, 1992b, 1993)。大量的研究成果表明,生物标志物的研究具有重要意义。高盐环境有机地球化学研究所用样品均取自有相当埋藏深度的沉积物(Ten et al., 1985)。对于有机质在最早期的演化阶段所处的状态和所经历的变化,还未见详细的地球化学研究资料。而世界各地的许多大油气田和金属矿床的形成环境与现代盐田的生态环境有许多相似之处。因此,现代盐田的有机地球化学研究具有一定的理论和实践意义。

1 取样点简述

样品采自山东省广饶盐场,该盐场位于渤海湾南部的黄河冲积带,北纬37°,东经118°,地处胜利油田开采区,沙型土壤,陆地植被为盐碱地类型,卤水为地下水,不同井中卤水盐度略有变化,最低密度为1.02mg/ml,盐度为3;最高密度为1.08mg/ml,盐度为10。气象条件主要受海洋气候影响。

2 样品采集与实验方法

2.1 样品采集 样品采自3个盐度的盐田剖面,密度分别为1.021mg/ml, 1.036mg/ml, 1.059mg/ml,盐度分别为3, 5, 8(下依次称作低盐度、中盐度、高盐度)。选择走水间隙,在

* 国家自然科学基金资助项目, 39490015号。吴生才,男,出生于1963年10月,硕士。

收稿日期: 1996年5月3日,接受日期: 1997年3月25日。

藻垫保持完整的样点分上(A)、中(M)、下(B)三层取样,每层厚度从上到下依次为0.5cm, 3cm, 5cm,这个厚度是根据剖面的颜色而确定的。样品编号为:A3-低盐度上层,A5-中盐度上层,A8-高盐度上层;M3-低盐度中层,M5-中盐度中层,M8-高盐度中层;B3-低盐度下层,B5-中盐度下层,B8-高盐度下层。上层为黄色(少量淤泥和死亡的藻体)和蓝绿色(活的藻体),中层为黑色(硫细菌活动层),下层为灰白色,为较稳定的还原层,中下层之间的界限不十分清楚,两层均能看出非常规则的叠层状纹理,经多年观察,推断为藻垫年复一年周期性生长与死亡所致。同时表明盐田剖面结构非常稳定。所采样品装于棕色广口瓶带回实验室,置55℃烘干、粉碎后过120目筛,置棕色广口瓶中避光保存备用。盐田生物调查以藻类为主,在春季和夏季(雨季来临前)进行采样,甘油胶临时封片,带回实验室。

2.2 实验方法 显微照相在Olympus光学显微镜上进行。利用索氏抽提器从土样中抽提有机质,溶剂为二氯甲烷(沸点为39—41℃),水浴温度控制在 $44 \pm 1^\circ\text{C}$,时间为72h,正己烷沉淀沥青质,可溶部分经硅胶-氧化铝柱层析,用石油醚(30—60℃沸程)、苯和乙醇洗脱,分别得烷烃、芳烃、非烃。所有组分经红外灯烘干至恒重后在电子天平上称重。烷烃和芳烃的气相色谱在HP5880A气相色谱仪进行。条件设置:石英弹性毛细管柱,SE54固定液,程序升温80—290℃,3℃/min,氮载气。GC-MS计算机联用,所用仪器是Finnigan-MAT TSQ-70B。条件设置同气相色谱。

3 实验结果

3.1 盐田藻垫中的生物组成 影响盐田生态系统的生物主要有藻类、低等动物和嗜盐细菌三大类,盐田藻垫中生物量最大的是藻类,优势藻种是微鞘藻(*Microcoleus*),常见藻有隐杆藻(*Aphanothece*)、硅藻(*Diatom*)、鞘颤藻(*Lyngbya*)、盐藻(*Dunaliella*)、席藻(*Pormidium*)、颤藻(*Oscillatoria*)。

3.2 表层土各层位中分离出的有机组分 对9个样品进行初步提取分离,得出的各有机组分列于表1。

表1 各样品柱层析分离出的有机组分

Tab.1 Organic matter composition of samples by analysis of column chromatography data

样号	A3	M3	B3	A5	M5	B5	A8	M8	B8
总馏分 ($\times 10^{-3}$)	3.55	1.54	0.79	17.60	6.00	0.63	1.41	0.45	0.22
烷烃(AL) ($\times 10^{-6}$)	12.50	53.60	29.40	17.30	28.80	41.00	31.50	48.00	29.40
芳烃(AR) ($\times 10^{-6}$)	6.30	13.70	9.80	8.60	7.90	6.00	11.00	14.10	8.20
非烃 ($\times 10^{-3}$)	1.47	0.78	0.40	1.08	0.62	0.15	0.83	0.11	0.03
沥青质 ($\times 10^{-3}$)	2.05	0.69	0.36	16.50	5.34	0.56	0.53	0.27	0.15
AL/总馏分 ($\times 10^{-3}$)	3.52	34.80	37.20	0.98	4.80	65.10	22.30	106.00	133.60
AR/总馏分 ($\times 10^{-3}$)	1.77	8.90	37.20	0.49	1.32	9.52	7.80	31.30	37.30

从表1可以看出如下规律:(1)3个盐度剖面的有机质分析结果很相似,总有机质含量以包含藻席的上层为最高(A3,A5,A8),越往下含量越少(B3,B5,B8)。因此,以下的有机分析采用中盐度3个样品(A5,M5,B5)为代表。(2)土壤中烷烃和芳烃的含量随深度增

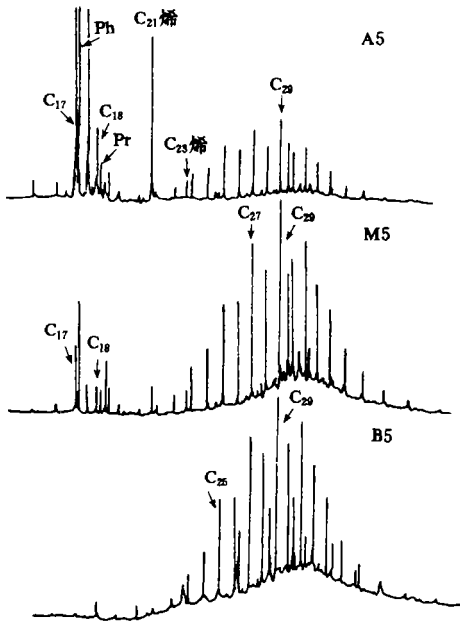


图1 中盐度剖面3个样品的烷烃气相色谱图

Fig.1 Gas chromatograms of alkane of three medium salinity samples

侧链上的植醇经加氢而形成的,而姥鲛烷(Pr)是经植醇氧化或脱羧而形成(潘志清等, 1991)。低的姥/植比值(<0.25)表明,土样主要处在还原条件下或由于沉积和贮存时间短,植醇或植烷大多保持原状,没有地质体中有利于氧化或脱羧的条件,极少形成姥鲛烷。无论这种解释是否合理,有一点可以肯定,即在有机质演化初期,植烷出现在姥鲛烷之前。随着深度增加,烷烃的总量有明显增加的趋势,其原因有可能是烷烃生成后向下转移,也可能多年沉积下来的有机质在原地演化成烷烃,仅凭本文的研究还不能确切解释这一现象。

从图2可以看出,不同层位样品的甾烷和藿烷的结构特征没有明显的区别,都存在 C_{27} , C_{28} , C_{29} 藿烷和 C_{27} , C_{28} , C_{29} 甾烷,这似乎可以推断,生物有机质在最初的分解和演化阶段即形成了甾烷和藿烷。

图1显示出不同层位样品的烷烃结构有一些明显的变化,A5(表层藻垫)样中低碳数烷烃(C_{17} , C_{18})、烯烃和类异戊二烯类(Ph, Pr等)丰度较高,呈现出明显的优势,两个峰群表现为明显的前高后低的不平衡峰型。Clark等(1967)分析12种海藻的正烷烃分布,发现最高峰均在 C_{15} 或 C_{17} ,刘志礼等(1992)认为海洋中的低等生物(藻类和细菌)的正烷烃分布主要在 C_{20} 之前,与本文的结果相似。M5(中层)的烷烃结构则是高碳数峰群(最高峰 C_{29})占优

加而呈上升趋势,如烷烃含量从A3的 12.50×10^{-6} 增加到 29.40×10^{-6} ,且两者所占总馏分的比例也随深度增加而增加(A3为 3.52×10^{-3} ,B3为 37.20×10^{-3})。(3)不同层位样品的非烃和沥青质含量变化与之相反,即随深度增加而减少。

3.3 烷烃特征 中盐度3个样品的烷烃特征见图1和图2。因3个样品的M/Z191(甾烷)和M/Z217(藿烷)特征相近,故图2中只列出一个样品(A5)的质量色谱图。

4 讨论

4.1 表层土样中有机质的来源 由于盐田卤水的不断流动和盐生动物的吞食,浮游藻类很难沉积下来,所以,藻垫及其以下土层中的有机质的主要来源是底栖藻垫中的藻类,其中生物量最大的是蓝藻,其次是硅藻。

4.2 有机质在盐田剖面上的最早期演化

各样品烷烃的姥/植比值很低,个别样品几乎检不出姥鲛烷。一般认为,植烷(Ph)是叶绿素

侧链上的植醇经加氢而形成的,而姥鲛烷(Pr)是经植醇氧化或脱羧而形成(潘志清等, 1991)。低的姥/植比值(<0.25)表明,土样主要处在还原条件下或由于沉积和贮存时间短,植醇或植烷大多保持原状,没有地质体中有利于氧化或脱羧的条件,极少形成姥鲛烷。无论这种解释是否合理,有一点可以肯定,即在有机质演化初期,植烷出现在姥鲛烷之前。随着深度增加,烷烃的总量有明显增加的趋势,其原因有可能是烷烃生成后向下转移,也可能多年沉积下来的有机质在原地演化成烷烃,仅凭本文的研究还不能确切解释这一现象。

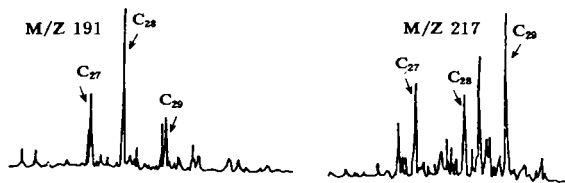


图2 A5样品中甾烷和藿烷的质量色谱图

Fig.2 Mass chromatograms of hopanoids and steranes of A5 sample

势, C_{17} , C_{18} 的含量显著减少; 而 B5(下层) 烷烃结构呈单峰型, C_{17} , C_{18} 的丰度大大降低, 失去峰型, 主峰碳变为 C_{29} 。这说明低碳数生物有机质在比较短的时间内, 在演化的最初阶段发生了剧烈的变化。

Gelpi et al. (1968)、吴庆余等(1992a)在未经热解的蓝藻、硅藻中报道了长链正烷烃, 与本文的结果相似。而大量的藻类热解产烃的实验研究(Winters et al., 1969; Gelpi et al., 1968; 吴庆余等, 1991, 1992b, 1993)都发现, 高温(一般在 100—400℃)热解使高碳数占优势的正烷烃分布特征转变为低碳数占优势的分布特征。相比之下, 表层土处于常温常压下, 没有明显的剧烈的地质作用, 可以推测, 引起上述变化的动力因素有两个: 一是表层土中所含少量氧气产生的氧化作用; 二是表层土中大量还原性细菌的代谢作用。这种作用可能表现在两方面, 一是分解低碳数有机质; 二是利用低碳数有机质合成高碳数有机质, 高碳数烷烃也可能有细菌的贡献。另外, 样品大量烯烃的存在说明有机质还没有完全被还原。藻体中含有多种有机酸, 如 C_{16} , C_{18} , C_{20} 脂肪酸, 这些物质在藻体死亡之后可经初步演化而生成烷烃、烷醇或烯烃。

4.3 盐田有机地球化学在分子化石研究方面的意义 藻垫土样中检出的化合物应与它们的来源母质有关, 因此可依据土样中的有机物来推测藻垫中生物体有机质的演化过程。有些化合物(如姥鲛烷、植烷、藿烷等)被用作生物标志物, 是因为它们有较为稳定的结构和较为规律的产生途径。所以, 在一定程度上, 现代沉积物和古代沉积物之间的比较是有意义的。如果能在前体和终产物之间找到几个稳定的有规律的中间产物, 那将会对弄清楚有机质的演化途径有所帮助, 并对各演化阶段的环境作出推测。

盐田表层土 20cm 范围内虽没有太多的氧气, 但仍不能说是一个完全还原的环境, 走水间隙空气进入表层土和盐工操作对土表的破坏, 都会带进氧气, 但还原性细菌的作用是显而易见的, 因为表面下是黑色淤泥。在这种环境中类异戊二烯类、正构烷烃和五环三萜烷等饱和烷烃的大量存在, 说明生物有机质在沉积初期即开始了产油的进程。表 1 中的数据表明, 在不到 0.5m 厚的表面沉积物中, 不同层位的有机馏分的组成即发生了变化, 越向下沥青越少, 烷烃和芳烃的比例越大。一般认为表层土样所受干扰因素很多, 有机分析没有太大的意义。但盐田的生境特殊, 生物种类少, 环境条件相对稳定一致, 其剖面的层位分界清晰, 对其进行有机分析应是有价值的。上述明显的变化趋势也说明了这一点, 这方面的研究也可能是很有价值的。

刘志礼等(1992)、Clark(1967)和 Han(1969)的研究都发现, 矿物中藻类生物标志物中的烷烃的主峰碳为 nC_{15} , 而没有高碳数($> C_{25}$)的主峰碳烷烃。这与本文研究的现代有机沉积物的特征有明显的区别, 表明现代沉积物和古代沉积物的烷烃结构特征有显著差异。一般来说, 在地质沉积过程中, 随着埋藏深度和成熟度的增加, 重烃减少, 而轻烃增加, 因此, 上述区别是符合这一规律的。在地质体内重烃到轻烃的变化经历了一个复杂而漫长的过程。本文仅仅探讨了有机质在地质沉积最初阶段的变化。

GC-MS 分析结果表明, 烷烃和芳烃化合物的组成比较简单, 但有些生物标志物(如甾烷、藿烷、植烷和姥鲛烷等)已经大量存在。这些化合物也是地质体中常见的生物标志物, 这说明这些标志物是非常稳定的, 同时表明生物有机质的最初演化是比较容易的, 不需要特殊的外在条件。而众多地质体分子化石的研究资料表明, 有机质进一步的

演化(如高碳数烷烃向低碳数烷烃的转移)则可能是一个漫长的过程,且需要一定的外在条件,即生物有机质演化是一个在变化着的地质条件下先快后慢的过程。

5 结语

通过对盐田表层土有机沉积物组成的初步探讨,以及对部分生物标志物的丰度和结构特征所做的分析,发现了一些有规律的现象和有价值的的数据,可以初步推断有机质在地质沉积的最初阶段即开始了地球化学的演化过程,并形成了多种生物标志物。由此对盐田表层土剖面有机质的状态和初始演化途径有了初步的认识,丰富了生物标志物研究和油气成因研究的资料。虽然,本文的研究仅涉及到盐田表层土剖面的某些方面,但由于以前没有这种方法的报道和类似的研究资料,因此,本研究有可能弥补有机地球化学研究的某些空白。

参 考 文 献

- 刘志礼等,1992,古生物学报,31(1): 53—62。
吴庆余等,1991,微体古生物学报,8(2): 197—206。
吴庆余等,1992a,科学通报,24: 2266—2269。
吴庆余等,1992b,中国科学,8: 883—888。
吴庆余等,1993,南京大学学报(地球科学),5(2): 243—251。
潘志清等,1991,沉积学报,9(2): 110—116。
Clark, R. C. et al., 1967, *Limnology and Oceanography*, 12: 79—87。
Gelpi, E. et al., 1968, *Science*, 161: 700—702。
Han, J. et al., 1969, *Geochem. Cosmochem. Acta*, 33: 733—742。
Ten, H. H. L. et al., 1985, *Geochem. Cosmochem. Acta*, 49: 2182—2191。
Winters, K. et al., 1969, *Science*, 169: 467—468。

PRELIMINARY STUDY ON ORGANIC GEOCHEMISTRY OF SALTPOND IN GUANGRAO

Wu Shengcai, Liu Zhili[†]

(*Biology Department of Yancheng Teacher's College, Yancheng 224002*)

[†](*Biology Department of Nanjing University, Nanjing 210008*)

Abstract Samples collected in 1992 from the Guangrao saltfarm of Shandong Province were analysed by GC and GC-MS to investigate the composition and precursory evolution of deposited organic matter in the surface layer soil in saltponds. GC-MS analysis data revealed the composition and oranzation characteristics of alkane and arene in the surface layer of soil (including mat). The low Pr / Ph ratio (< 0.25, Pr could not be detected in some samples) reflected that phytane existed before the pristane appeared. A great amount of unsaturated compounds not only characterized the initial state of organism evolution, but also showed the redox characteristics in the surface layer soil. The variation of concentration of alkane (from 12.5×10^{-6} in surface soil to 29.4×10^{-5} in the soil 3.5—8.5cm under the surface) and arene showed that organisms evolution began under normal temperature and pressure. The presence of a great quantity of biomarkers (Ph, Pr, alkane, arene) indicated the organisms evolution was easy in the first stage. The study on the natural evolution of organic matter in normal environment may be significant for research on the biomarkers and geologic origin of oil and gas.

Key words Algal mat Biomarkers Organic geochemistry