

黔西纳雍地区下寒武统牛蹄塘组黑色岩系生物标志物的特征

王琛¹, 林丽¹, 李德亮², 杨永军³, 马莉燕⁴, 庞艳春¹, 黄燕¹

WANG Chen¹, LIN Li¹, LI De-liang², YANG Yong-jun³,

MA Li-yan⁴, PANG Yan-chun¹, HUANG Yan¹

1. 成都理工大学沉积地质研究院, 四川 成都 610059; 2. 重庆市地质矿产研究院, 重庆 400042;
3. 四川省地勘局 402 地质队, 四川 成都 611730; 4. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640
1. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China;
2. Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, China;
3. No.402 Geological Team of Sichuan Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Chengdu 611730, Sichuan, China;
4. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China

摘要:以贵州纳雍地区下寒武统牛蹄塘组黑色页岩为研究对象,分析其中的生物标志化合物。结果表明:奇偶优势(OEP)均值为1.08,接近平衡值1.00,无明显奇偶优势,姥鲨烷与植烷比(Pr/Ph)均值小于1,具明显的植烷优势;萜烷丰度顺序为五环三萜烷>三环萜烷>四环萜烷,规则甾烷以C₂₇略占优势,ΣC₂₇/ΣC₂₉的均值为1.41,大于1,显示有机质来源以浅海相菌藻类等低等水生生物为主;C₃₀αβ22S/(22S+22R)平均值为0.59, Ts/(Ts+Tm)值为0.43, βα-莫烷/αβ-藿烷平均值为0.124, C₂₉甾烷的20S/(20S+20R)平均值为0.39, C₂₉甾烷 αββ/(αββ+ααα)平均值为0.41,均表明纳雍地区黑色岩系中的有机质均接近或达到成熟阶段。根据这些特征可以推断,该区域早寒武世牛蹄塘组黑色岩系形成于浅海还原环境,有机质热演化程度较高,其母质主要来源于细菌、藻类等低等水生生物。

关键词:生物标志化合物;沉积古环境;牛蹄塘组;贵州纳雍地区

中图分类号: P534.41; P618.12

文献标志码: A

文章编号: 1671-2552(2011)01-0106-06

Wang C, Li L, Li D L, Yang Y J, Ma L Y, Pang Y C, Huang Y. Characteristics of biomarkers of the black rock series of Lower Cambrian Niutitang Formation in the Nayong area, western Guizhou, China. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30 (1): 106-111

Abstract: With the methods and the measures of GC-MS analysis, authors study the biomarkers of the black shale series of Cambrian Niutitang Formation in the Nayong area of Guizhou Province. The results show that OEP values of the n-alkanes close to 1.00, showing no odd-even carbon dominance. The mean of Pr/Ph is less than 1, indicating that mineral samples possess phytane dominance. The terpanes distribution patterns of mineral samples are pentacyclic terpanes > tricyclic terpanes > tetracyclic terpanes. The steranes consist mainly of C₂₇-steranes. The average ratio of ΣC₂₇/ΣC₂₉ is 1.41, greater than 1.00. The ratio indicate that the organic matter sources are mainly shallow marine bacteria and algae and other lower aquatic organisms. The average of C₃₀αβ22S/(22S+22R) is 0.59, and the value of Ts/(Ts+Tm) 0.43, the ratio of βα-MO alkyl / αβ - Hopane 0.124, the value of C₂₉ sterane 20S/(20S+20R)

收稿日期: 2010-10-18; **修订日期:** 2010-11-01

资助项目:国家自然科学基金项目(批准号:40743016)、教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(编号:20095122110013)和中国石化海相油气勘探前瞻性项目(编号:G0800-06-ZS-319)

作者简介:王琛(1986-),女,在读硕士,研究方向:生物有机成矿。E-mail:wanghuangchen0108@163.com

通讯作者:林丽(1965-),女,博士,教授,从事生物成矿研究。E-mail:linli993@163.net

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

0.39, the ratio of $\beta\alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta - \alpha\alpha\alpha)$ 0.41. The ratios show that the evolution of organic matter in black shale series of Nayong region is close to or reach maturity. All these characteristics indicate the black shale series of this region is formed in the restore shallow water environment with higher degree of thermal evolution of organic matter, and the parent material is mainly derived from bacteria, algae and other lower hydrobiont.

Key words: biomarker; sedimentary environment; Niutitang Formation; Nayong area of Guizhou

黑色岩系是广泛存在于地壳中的一种岩石组合类型,是海相富含有机质的细粒沉积物的总称^[1]。在中国南方湘黔地区下寒武统广泛分布有黑色岩系,许多地质工作者自 20 世纪 80 年代末开始,借助古生物学、矿床学、元素地球化学、有机地球化学等多种研究方法对这些地区的黑色岩系做了大量工作,探讨了寒武系底部牛蹄塘组黑色岩系的沉积环境、成矿作用等。其中生物标志物对沉积环境和古环境具有指示作用,用以判断有机质成熟度等方面^[2],在近 20 年的科研工作中取得了丰硕的研究成果。吴朝东等^[3]对湘西黑色岩系中的生物标志物进行了检测,探讨了黑色岩系的形成条件和有机质来源;陈兰^[4]对湘黔地区从有机地球化学等角度,研究了下寒武统牛蹄塘组黑色岩系有机质来源、类型、成熟度、古沉积环境等;杨剑^[5]从有机地球化学和元素地球化学等方面,探讨了黑色岩系的形成环境等问题;Kříbek 等^[6]研究了牛蹄塘组钼-镍多金属层的有机地球化学特征,认为有机质是浅水藻类来源。

贵州纳雍寒武系牛蹄塘组为一套广泛分布的黑色岩系,其中 TOC 的含量高达 12.35%(29 个样品,平均 5.53%),是早古生代重要的海相烃源岩。该区在有机地球化学方面还没有做工作。笔者通过对牛蹄塘组黑色岩系中生物标志物特征的分析 and 研究,推断了黑色岩系中的有机质的演化程度、生物母源及其形成时的沉积环境,对现有的区域黑色岩系生物标志物的研究有所补充和完善,为还原该地区的沉积古环境提供了重要依据。

1 区域地质概况

研究区位于纳雍县城以东,距县城平距约 20km,属纳雍县水东乡所辖,地理坐标:东经 105°30'00"、北纬 26°41'30"。本文所涉及的采样点位于南岭东西向构造带以北、川黔南北向构造带之间,在属于中国新华夏构造体系最西边第一级沉降带的四川盆地南面。研究区内牛蹄塘组对应下寒武统的筇竹寺组,上覆地层为下寒武统明心寺组,与其呈整合接

触,下伏地层为震旦系灯影组,与其为假整合接触。牛蹄塘组上部为黑色炭质页岩,中部可见一套厚层黑色粗晶灰岩,其底部为黑色硅质页岩和黑色多金属层,镍钼矿层产于其中。

2 样品制备与测试方法

本文样品采集于纳雍县水东乡,样品编号为 NYPNP2-1(黑色页岩)、NYPNP2-2(黑色页岩)、NYPNP2-4(矿石)、NYPNP2-7(矿层中灰岩透镜体)和 NYPNP2-9(顶板页岩)。由于现代有机物质的污染、风化作用等因素对沉积有机质的影响,采样时尽量采集新鲜岩石样品。岩石样品粉碎前,一般要先除去表面的污染物和后生的方解石脉,如用氯仿淋洗有机质,用水冲去泥土和灰尘。

样品的抽提和生物标志化化合物的测定均在中国地质大学(武汉)地质工程与矿产资源国家重点实验室完成。将收集到的岩石样品粉碎后(小于 80 目)采用索氏抽提法进行抽提,抽提完毕的样品在 45℃左右水浴锅中减压旋转蒸发器中蒸至近干,然后将烧瓶中的残留液转移到细胞瓶中,放置到水浴锅上蒸干,放入干燥器中,称重 2~3 次,得到样品的氯仿沥青 A。对得到的氯仿沥青 A 利用柱色谱法进行分离,利用气相色谱-质谱(GC-MS),采用 HP6890 型气相色谱与 HP5973 型质谱联用仪进行生物标志化合物分析。色谱条件:HP-5MS 石英毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm,5%-二苯基-95%-二甲基硅氧烷共聚物)。

3 结果与讨论

3.1 正构烷烃和类异戊二烯烷烃

表 1 列出了实验样品正构烷烃和类异戊二烯烷烃的相关参数。从图 1 可以看出,纳雍牛蹄塘组黑色页岩抽提物的正构烷烃色谱碳数分布范围在 $C_{14} \sim C_{32}$ 之间,在图谱上主要呈双峰分布,显示了以藻类为主和以高等植物为主的 2 种生物来源同时存在。前峰型的主峰为 $nC_{17} \sim nC_{18}$,后峰型的主峰为 $nC_{25} \sim$

表 1 贵州省纳雍地区牛蹄塘组黑色岩系样品正构烷烃和类异戊二烯烃参数
Table 1 The parameters of n-alkanes and isoprenoid of samples
from the black rock series of Niutitang Formation in Nayong area, Guizhou

样品号	峰型	前峰 碳数	后峰 碳数	OEP (奇偶优势)	Pr/C ₁₇	(nC ₂₁ +nC ₂₂) / (nC ₂₈ +nC ₂₉)	Pr/Ph
NYPNP2-1	双峰	C ₁₇	C ₂₃	1.08	0.51	1.61	0.29
NYPNP2-2	双峰	C ₁₈	C ₂₃	1.07	0.72	2.68	0.3
NYPNP2-4	双峰	C ₁₈	C ₂₃	1.09	0.699	2.43	0.289
NYPNP2-7	双峰	C ₁₈	C ₂₄	0.959	0.69	3.29	0.29
NYPNP2-9	双峰	C ₁₈	C ₂₃	1.21	0.622	1.62	0.289
参数均值				1.08	0.65	2.31	0.29

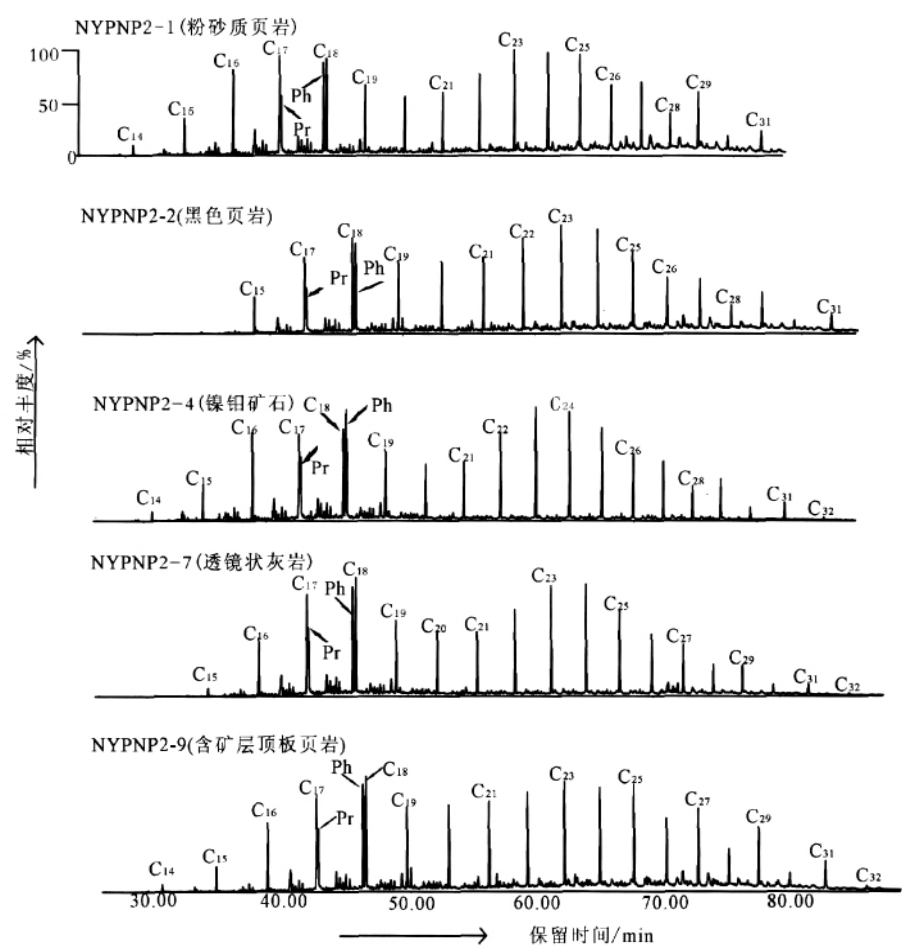


图 1 牛蹄塘组黑色岩系样品质量色谱图(m/z 85)

Fig. 1 The mass chromatogram of samples (m/z 85) from the black rock series of Niutitang Formation

nC₂₄,但早寒武世时不存在高等植物,而是菌藻类大量繁殖的阶段,因此有机质来源应该是菌藻类和海洋浮游生物。页岩抽提物中的 OEP 值在 0.959~1.09 之间,平均值为 1.08,接近平均值 1.0,无明显奇偶优势。样品中(nC₂₁+nC₂₂)/(nC₂₈+nC₂₉)的比值变

化范围较大,在 1.61~3.29 之间,均值为 2.31,当比值为 0.6~1.2 时,属于陆相有机质输入型;当比值为 1.5~5.0 时,则为海相有机质输入型^[7],可见本文样品的有机质为海相输入。

无环类异戊二烯烷烃广泛应用于沉积环境的恢

复,其中姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)由于结构上的稳定性,成为最常用的标志化合物^[8]。一般来讲,Pr/ Ph>1 反映氧化环境,Pr/ Ph<1 反映还原环境。样品中 Pr/ Ph 比值的变化范围为 0.29~0.3,均值为 0.29,植烷优势明显,显示了强还原环境^[9]。

3.2 萜类

在 m/z191 质量色谱图(图 2)上,检测到的萜类化合物包括 C₂₇~C₃₄ 藿烷系列、三环萜烷及少量四环萜烷,相对丰度为五环三萜烷>三环萜烷>四环萜烷。表 2 为萜烷系列化合物参数。

五环三萜烷分为藿烷系列和非藿烷系列,藿烷的母源主要来自细菌和蓝绿藻^[10],样品中碳数分布为 C₂₇~C₃₄,说明样品的有机质母源以低等生物输入为特征,主要是细菌类和蓝绿藻的微生物。

三环萜烷碳数范围较宽,从 C₁₉~C₂₉,样品 NYPNP2-1 和 NYPNP2-2 以 C₂₉ 为主峰,NYPNP2-4 以 C₂₁ 为主峰,NYPNP2-7 和 NYPNP2-9 以 C₂₃ 为主峰。Aquino neto 等^[11]认为长链三环萜是菌藻成因

的,区别于来自高等植物的三环双萜。近来研究也同样表明,三环萜烷的前生物为微生物和藻类^[11],表明研究区有机质的母源为菌藻类等低等水生生物。

样品中只检测出少量的 C₂₄ 四环萜烷化合物,可能是藿烷降解的产物,藿烷系列化合物主要来源于原核生物和细菌,因此细菌是它的生物母源。

Ts/(Ts+Tm)是常用的成熟度指标(Ts 为三降新藿烷,Tm 为三降藿烷),该值在生油晚期可达 0.5^[12]。

表 2 样品萜类化合物参数

Table 2 The parameters of terpane of samples

样品号	Ts/ (Ts+Tm)	C ₃₁ 22S/%	β α-莫烷/ α β-藿烷
NYPNP2-1	0.45	0.59	0.1
NYPNP2-2	0.45	0.6	0.11
NYPNP2-4	0.40	0.59	0.13
NYPNP2-7	0.40	0.57	0.14
NYPNP2-9	0.43	0.59	0.14
参数均值	0.43	0.59	0.124

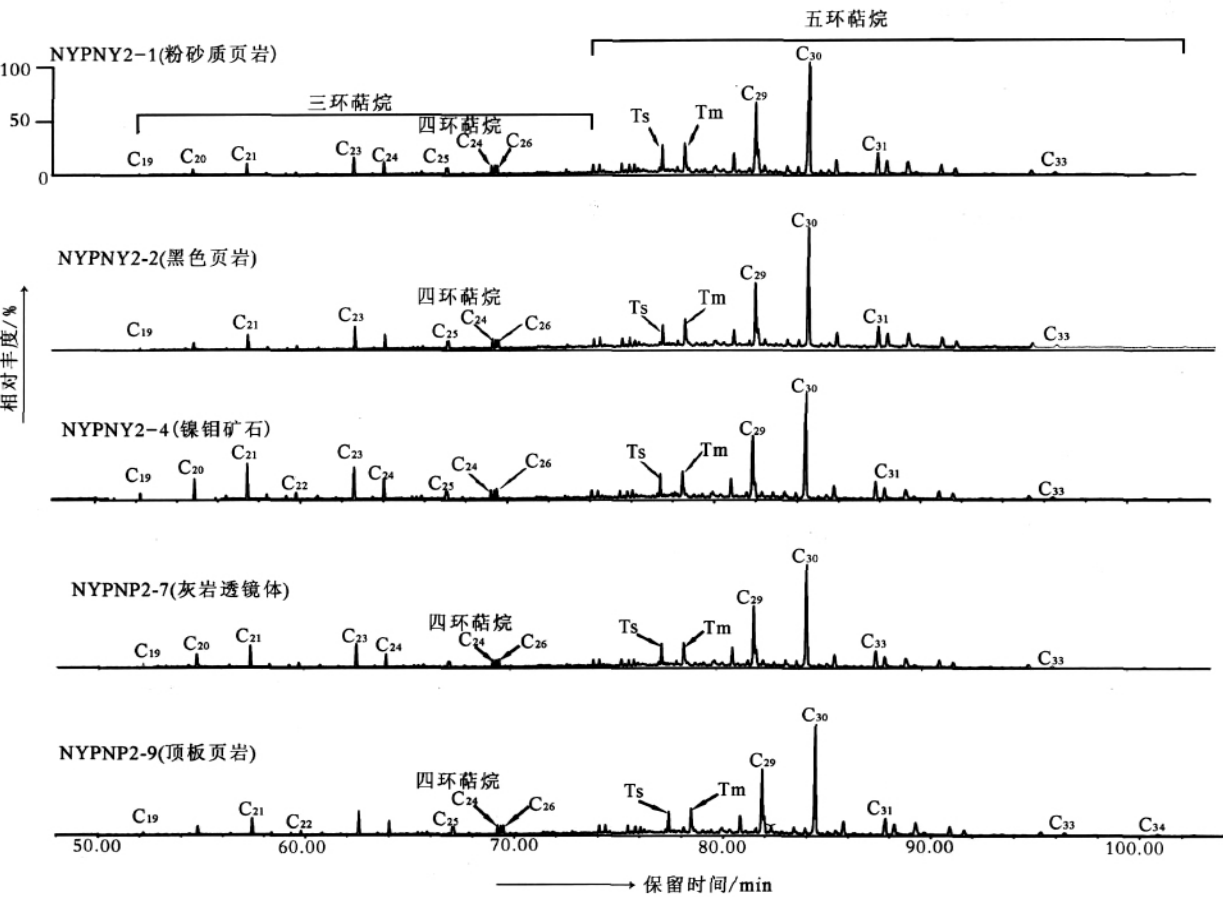


图 2 样品萜类化合物质量色谱图(m/z 191)

样品的 $T_s/(T_s+T_m)$ 平均值为 0.43, 表明了较强的还原环境, 这与 $Pr/Ph < 1$ 所反映的还原环境一致。

$C_{31}22S(\%)$ 值即为升藿烷 $C_{31}\alpha\beta 22S/(22S+22R)$ 比值, 在成熟阶段, 该比值在 0.6 左右, 而 0.57~0.6 为均衡状态^[14]。纳雍地区黑色岩系有机质 $C_{31}22S(\%)$ 比值在 0.57~0.6 之间, 平均值为 0.59, 表明有机质已经达到成熟演化阶段。 $\beta\alpha$ -莫烷/ $\alpha\beta$ -藿烷也是确定有机质成熟度的良好指标。研究表明^①, $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -莫烷与其对应的 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -藿烷比值随成熟度的增加而减小, 该比值在未成熟的沥青中约为 0.8, 在成熟的生油岩中小于 0.15, 而原油中最低, 为 0.05^[14]。纳雍地区黑色岩系有机质的 $\beta\alpha$ -莫烷/ $\alpha\beta$ -藿烷比值范围为 0.1~0.14, 平均值为 0.124, 表明有机质均已达到成熟阶段。

3.3 甾 烷

甾烷是反映有机质输入的常用参数, 样品中 m/z 217 质量色谱图(图 3)上均检测出大量规则甾烷($C_{27}\sim C_{29}$)、重排甾烷($C_{27}\sim C_{29}$), 其次有孕甾烷(C_{21})、升孕甾烷(C_{22})、4-甲基甾烷(C_{30})。其中规则甾烷成不对

称 V 字形分布。 C_{27} 和 C_{28} 甾烷主要来源于低等水生藻类, 而 C_{29} 甾烷既可来源于藻类, 也可来源于高等植物^[15]。表 3 为纳雍黑色岩系甾烷系列化合物参数, $\Sigma C_{27}/\Sigma C_{29}$ 的均值为 1.41 (>1), 代表浅海输入, 该比值说明有机质母质为低等水生生物来源。

规则甾烷的 $C_{29}20S(\%)$ 和 $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ 是 2 个表示成熟度的指标, 成熟度越高, 这 2 个比值也越大。 $C_{29}20S/20(R+S)$ 比值在 0.2~0.4 之间, 中低等成熟^[16]。在成熟的烃源岩和原油中, C_{29} 甾烷的 $20S/(20S+20R)$ 和 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ 达到平衡, 一般比值均要大于 0.4, 比值小于 0.4 的属于未熟到低熟阶段^[17]。研究区有机质 C_{29} 甾烷的 $20S/(20S+20R)$ 平均值为 0.39, $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ 平均值为 0.41, 已经接近平衡值, 表明纳雍地区黑色岩系中的有机质均接近或达到成熟阶段。表 4 为纳雍甾烷系列化合物指认参数。

4 结 论

贵州纳雍地区寒武系牛蹄塘组黑色页岩中生物标志化合物的研究表明, 正构烷烃、类异戊二烯

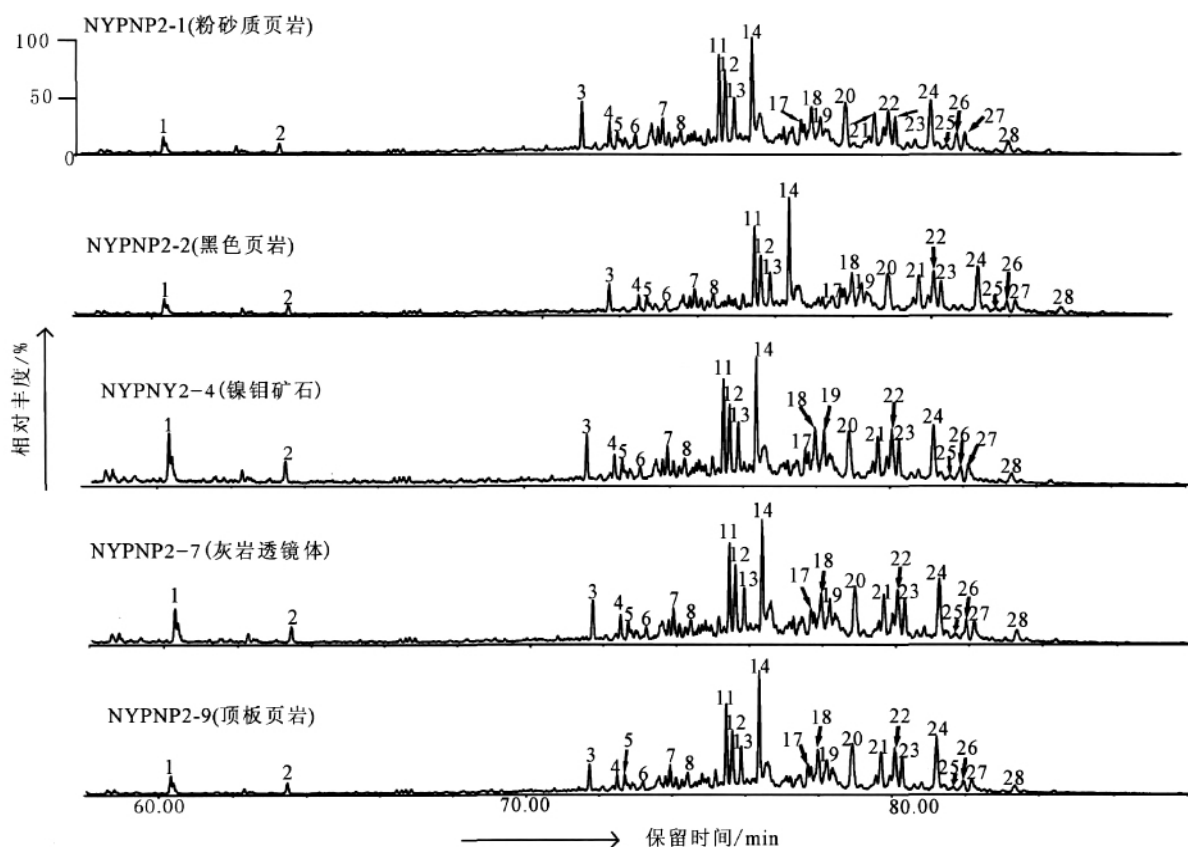


图 3 样品甾类化合物质量色谱图(m/z 217)

Fig. 3 The mass chromatogram of samples (m/z 217)

表 3 样品甾烷系列化合物参数

Table 3 The parameters of sterane of samples				
样品号	5 α -C ₂₇ /	5 α -C ₂₈ /	C ₂₉ 20S	C ₂₉ $\beta\beta$ /
	5 α -C ₂₉	5 α -C ₂₉	/%	$\beta\beta$ + $\alpha\alpha$
NYPNP2-1	1.6	0.78	0.38	0.39
NYPNP2-2	1.29	1	0.39	0.44
NYPNP2-4	1.4	0.98	0.39	0.43
NYPNP2-7	1.4	0.93	0.4	0.4
NYPNP2-9	1.36	0.82	0.4	0.4
参数均值	1.41	0.9	0.39	0.41

表 4 在样品质量色谱图 (m/z 217) 上鉴定的甾烷化合物

Table 4 The sterane of the mass chromatogram of samples (m/z 217)				
峰号	分子量	分子式	化合物名称	
1	288	C ₂₁ H ₃₆	孕甾烷	
2	302	C ₂₂ H ₃₈	升孕甾烷	
7, 8	386	C ₂₈ H ₅₀	13 β , 17 α -重排麦角甾烷 20S(24S+24R)	
9, 10	386	C ₂₈ H ₅₀	13 β , 17 α -重排麦角甾烷 20R(24S+24R)	
13	372	C ₂₇ H ₄₈	5 α , 14 β , 17 β -胆甾烷 20S	
14	372	C ₂₇ H ₄₈	5 α , 14 α , 17 α -胆甾烷 20R	
15	400	C ₂₉ H ₅₂	13 β , 17 α -重排谷甾烷 20R	
16	400	C ₂₉ H ₅₂	13 β , 17 α -重排谷甾烷 20S	
17	386	C ₂₈ H ₅₀	5 α , 14 α , 17 α -麦角甾烷 20S	
18	386	C ₂₈ H ₅₀	5 α , 14 β , 17 β -麦角甾烷 20R	
19	386	C ₂₈ H ₅₀	5 α , 14 β , 17 β -麦角甾烷 20S	
20	386	C ₂₈ H ₅₀	5 α , 14 α , 17 α -麦角甾烷 20R	

烃、萜类化合物和甾类化合物赋存丰富。其分布特征表明该地区早寒武世牛蹄塘组黑色岩系形成于浅海还原环境,有机质热演化程度较高,达成熟阶段,其母质主要来源于细菌、藻类等低等水生物。

致谢:本文样品分析测试在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。谢树成教授对数据和资料的解释提出了参考意见。中国地质大学(武汉)杨欢博士、陈林博士和成都理工大学张岩硕士在样品分析测试过程中给予帮助。在此一并表示衷心的感谢。

参考文献

[1]张爱云,伍大茂,郭丽娜,等.海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义[M].北京:科学出版社,1987:1-10.
[2]陈建渝.生物标志物地球化学的新进展[J].地质科技情报,1995,14(1):38-43.

[3]吴朝东,杨承运,陈其英.湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义[J].岩石矿物学杂志,1999,18(1):26-39.
[4]陈兰.湘黔地区早寒武世黑色岩系沉积学及地球化学研究[D].中国科学院研究生院地球化学研究所博士学位论文,2006.
[5]杨剑.黔北地区下寒武统黑色岩系形成环境与地球化学研究[D].长安大学硕士学位论文,2009.
[6]Křibek B, Šýkorová I, Pašava J, et al. Organic geochemistry and petrology of barren and Mo-Ni-PGE mineralized marine black shales of the Lower Cambrian Niutitang Formation (South China)[J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 72: 240-256.
[7]胡明安,罗学长,高广立.有机质成熟异常及生物标志化合物的矿床学意义[M].武汉:中国地质大学出版社,1998.
[8]王后军,陈建渝.石油地球化学[M].武汉:武汉地质学院,1984.
[9]Fu Jiamo, Sheng Guoying, Xu Jiayou, et al. Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments[J]. Org.Geochem., 1990,16: 769-799.
[10]彼得斯 K E,莫尔多万 J M. 生物标记化合物指南 2: 古代沉积物和石油分子化石的解释[M]. 姜乃煌,张永昌,林永汉,等译. 北京:石油工业出版社,1995:79-187.
[11]Aquinoneto F R, Trendel J M, Restle A, et al. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum (in advances in organic geochemistry, 1981)[M]. Proceedings of the International Meeting on Organic Geochemistry, 1983, 10: 659-667.
[12]胡伯良.塔里木盆地北部沙雅隆起雅克拉构造油气化学特征及其生成、运移及聚集[J].石油实验地质,1990,12(3):232-247.
[13]任拥军,纪友亮,李瑞雪.南祁连盆地石炭系可能烃源岩的甾萜烷地球化学特征及意义[J].石油实验地质,2000,12(2):341-345.
[14]Mackenzie A S, Hoffmann C F, Maxwell J R. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France: Changes in aromatic steroid hydrocarbons[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45: 1345-1355.
[15]Mackenzie A S, Patience R L, Maxwell J R, et al. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France: I, Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44(11): 1709-1722.
[16]Summons R E, Volkman J K, Boreham C J, et al. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51: 3075-3082.
[17]Moldwan J M, Albrecht P, Philip R P. Biomarkers in Sediments and Petroleum[M]. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Tersey, 1991: 268-280.
[18]任军虎,王万春,康曼.有机地球化学指标分析[J].矿物岩石地球化学通报,2006,(3):269.
① 徐文凯,肖开华,陆亚秋,等.西藏羌塘盆地双湖地区区域石油地质调查报告.潜江:江汉石油管理局勘探开发研究院,1998.