

洱海现代沉积物的有机地球化学

王有孝 程学惠 吴贻华 范璞

(中国科学院兰州地质研究所)

蒋助生

(新疆石油管理局勘探开发研究院)

洱海是我国云贵高原上的一个内陆断陷型淡水外泄湖,南北长42.6km,东西最宽为8.2km,面积约250km²,最大水深20.7m。弥苴河为该湖的主要水源,西洱河为唯一出口。洱海属温暖气候,湖水为中等营养类型。它是一个研究现代沉积物有机地球化学较理想的湖泊。

近代沉积物是地质历史发展的最新一页。它虽然不是地质历史的重演,但通过对它的研究,仍可追溯地质发展过程中曾经发生过的某些自然现象。对湖泊沉积物有机地球化学的研究,可以加深人们对原始有机质特征以及在早期生物化学作用下演化趋势的认识^[1]。

本文主要探讨了洱海近代沉积物有机地球化学的一些特征。文中引用了作者对滇池、南海北部大陆架、青海省小柴旦盐湖和昆明盆地昆铝井和昆参1井的部分研究资料。

一、样品和实验

湖底沉积物样品,均为重力管取样器采集,深度一般为1.5m左右。取样点位,标在湖底表层沉积物有机碳含量分布图上(图1)。样品取出后置于特制的棕色玻璃瓶中密封保存。洱海湖底淤泥柱样品,一般可分为两层:上层为浅棕色或灰棕色淤泥,下层为灰色淤泥。

湖底沉积物样品,经冷冻或低温干燥后,粉碎至100目以下。然后,用氯仿在索氏抽提器中抽提48小时,抽提物用己烷沉淀沥青质后,在柱色谱(三氧化二铝+硅胶)上分离,获得“饱和烃”、“芳烃”和非烃馏分。再将各馏分进行分析鉴定。所使用仪器及分析条件简述如下:

气相色谱仪:日本GC-R1A型微处理机控制的双氢焰离子化鉴定器色谱仪。自制玻璃毛细管色谱柱,柱长32m,内径0.25mm,内涂15%OV-101(二甲基硅酮)。载气:氮。柱箱起始温度:60℃,终温:300℃,升温速率:6℃/min。200℃恒温时用n-C₁₀。

*参加该项实验工作的还有孟仟祥、彭亚兰、张谦等同志。

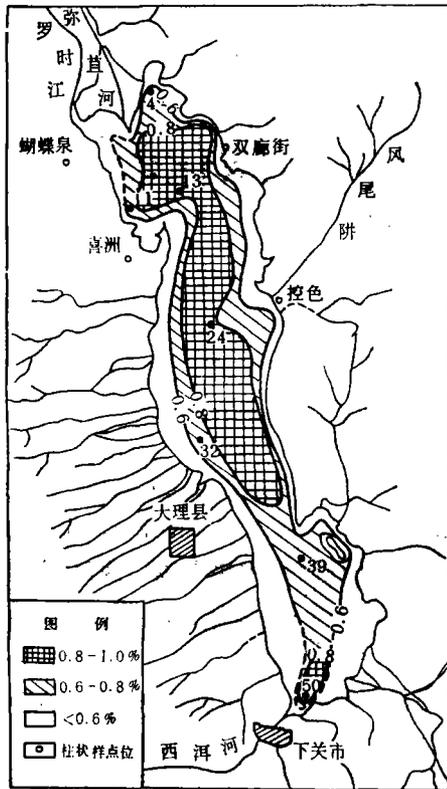


图1 洱海湖底表层沉积物有机碳百分比分布和柱状样点位图

Fig. 1 Distribution of organic carbon content in lake-floor superficial sediment in Erhai and the map of spot location for taking columnar sample

有明显的先后两个峰群(图2)。这种双峰群的色谱图,在未成熟的陆相生油岩中普遍存在,它是水生生物和陆源有机质来源物质不同的反映^[2、4]。 C_{23} 以后的后峰群,奇数碳正构烷烃占显著优势。碳优势指数 OEP 值,南海大陆架沉积物为 2.40,青海小柴旦盐湖沉积物为 9.71。洱海和滇池沉积饱和烃中,高碳数正构烷烃 OEP 值的变化范围介于海洋和盐湖沉积物 OEP 值的变化范围之间,平均值为 4.52 和 3.86。这是由于不同沉积环境下有机质来源不同造成的结果。小柴旦盐湖沉积物中,有机质以河流输入的陆源有机质为主,而海洋沉积物中,相当数量的有机质,来源于海洋生物。

由图2可见,在正构烷烃 $n-C_{23}$ 、 $n-C_{25}$ 和 $n-C_{27}$ 色谱峰的前侧均有一明显的色谱峰。经色-质谱仪鉴定,上述谱峰为与相邻正烷烃同碳数的烯烃(C_{23}^- 、 C_{25}^- 、 C_{27}^-)。沉积物中的烯烃,可能来自原始母质或是由于有机质一经埋藏后经微生物作用的产物。随着湖底沉积物埋藏深度的增加和还原作用的增强,烯烃明显减少。这一变化趋势在埋藏深度 100cm 内尤为显著(表1)。根据我们对昆明盆地昆铝井第四系沉积物的分析结果,高碳数的烯烃色谱峰,在深度为 11.62m 的灰绿色粉砂质沉积物中,几乎无显示(图2)。

测得理论塔片数为每米 3046。

色-质谱仪:样品的色-质谱分析是由新疆石油管理勘探开发研究院实验室协助完成的。仪器为美国 FINNIGAN-MAT 公司 4021 型 GC-MS-DS 系统。色谱柱为熔融石英毛细柱,柱长 30m,内径 0.25mm,内涂 SE-30。起始温度 120℃,终温 320℃,升温速率: 2℃/min。质谱仪采用电子轰击方式,电子能量 70 电子伏特,分析结果用 INCOS 数据系统处理。

液体色谱仪:该项分析工作是由地质矿产部石油地质中心实验室协助完成的。仪器为 344 型液体色谱仪,实验确定该仪器对苯的最小检出量为 0.02ng。

紫外光谱:日本产 UV-3000 型紫外分光光度计进行分析所得结果。对苯的测量范围 500—300nm (吸收度),测量标尺 20nm/cm,扫描速度 200nm/min,液体槽厚度 1cm,参比:苯。

二、 结果与讨论

(一) 正构烷烃和烯烃

洱海近代沉积物“饱和烃”馏分中,

正构烷烃的分布范围较宽(C_{14} — C_{35}),

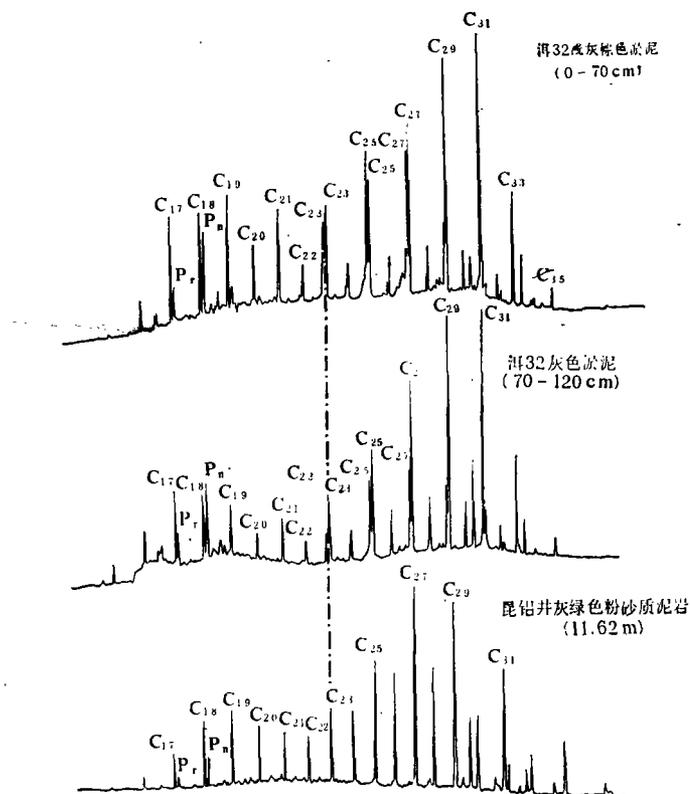


图2 近代沉积物“饱和烃”色谱图

Fig. 2 Gas chromatogram of “saturated hydrocarbon” in recent sediment
这说明有机质埋藏后，早期的生物化学作用，对高碳数不饱和烃向饱和烃转化，起着非常重要的作用。

表1 洱海湖底柱状样品中烯烃与烷烃比值的变化

Table 1 Variation of ratio of alkane and alkene in lake-floor columnar sample from Erhai

采样点号	$C_{23}/n-C_{23}$		$C_{25}/n-C_{25}$		$C_{27}/n-C_{27}$							
	上层	下层	上层	下层	上层	下层						
洱13	0.63	0.38	0.88	0.52	0.55	0.42						
洱24	0.67	0.27	0.96	0.47	0.64	0.43						
洱32	0.82	0.44	1.29	0.74	0.86	0.61						
洱39	0.71	0.27	0.37	0.36	0.84	0.45	0.64	0.45	0.47	0.38	0.46	0.28

(二) 甾烷和萜烷

笔者将洱32点柱状样和洱11点底部泥炭样品抽提物的饱和烃馏分进行了甾烷和萜烷的研究。

由于甾烷含量相对较低，未能得到鉴定结果。图3为萜烷(m/e191)质量色谱图。

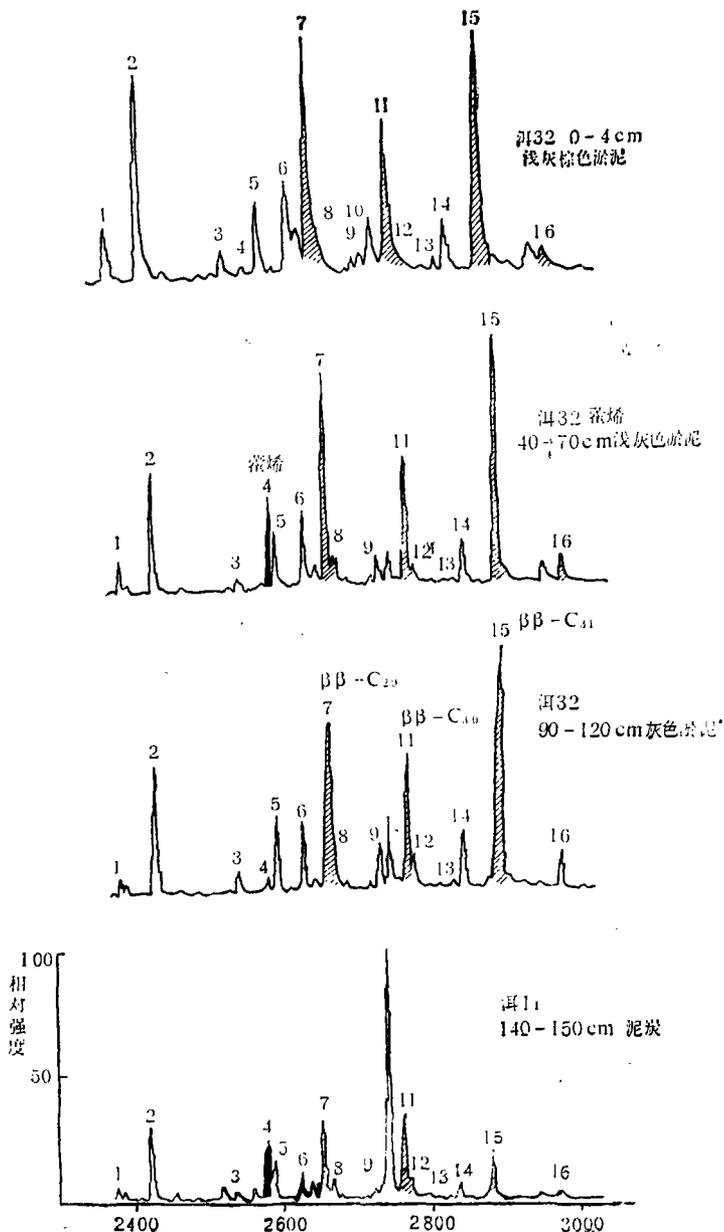


图3 洱海近代沉积物中 m/e 191(萜烷)质量色谱图

Fig. 3 Mass chromatogram of m/e 191(terpanes) in recent sediment in Erhai

图4为部分萜烷化合物质谱图。表2为质谱鉴定结果,有关参数列入表3。

在洱海32采样点淤泥柱状样品中,含有丰富的 $\beta\beta$ -型生物萜烷, $\beta\beta$ - C_{29} 、 $\beta\beta$ - C_{30} 、 $\beta\beta$ - C_{31} 萜烷占明显优势。 $\beta\beta$ -型生物萜烷的相对含量为50.1—53.2%,平均52.0%。 $\beta\beta$ -型萜烷热稳定性差,在烃形成带以前可完全异构化成为更稳定的异构体〔5〕。莫烷相对含量为6.2—11.8%,平均8.9%。在生物体中升萜烷是C-22R构型,在地质体中,由于早期生物化学作用及后期热成熟作用的结果,使C-22R构型部分转变为C-22S构型,其异构化的终

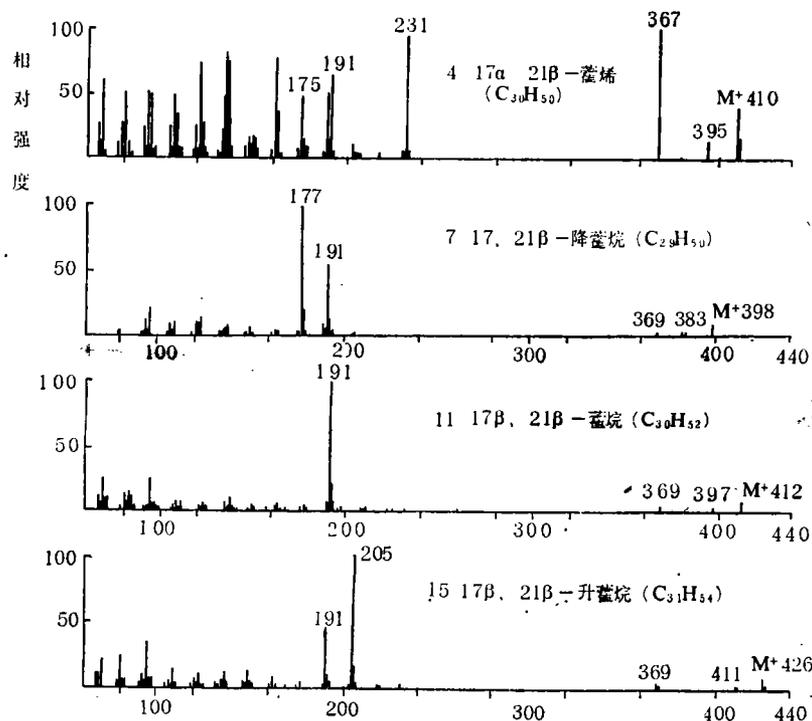


图4 洱海近代沉积物中藿烷质谱图

Fig. 4 Mass spectrogram of terpane in recent sediment in Erhai

表2 洱海近代沉积物中的五环三藿烷

Table 2 Pentacyclic triterpane in recent sediment from Erhai

峰号	分子量	分子式	名称
①	370	$C_{27}H_{46}$	17 α -22,29,30三降藿烷
②	370	$C_{27}H_{46}$	17 β -22,29,30三降藿烷
③	398	$C_{29}H_{50}$	17 α , 21 β -30降藿烷
④	410	$C_{30}H_{50}$	17 α , 21 β -藿烯
⑤	398	$C_{29}H_{50}$	17 α , 21 β -30降藿烷
⑥	412	$C_{30}H_{52}$	17 α , 21 β -藿烷
⑦	398	$C_{29}H_{50}$	17 β , 21 β -30降藿烷
⑧	412	$C_{30}H_{52}$	17 β , 21 α -藿烷
⑨	426	$C_{31}H_{54}$	22S, 17 α , 21 β -升藿烷
⑩	426	$C_{31}H_{54}$	22R, 17 α , 21 β -升藿烷
⑪	412	$C_{30}H_{52}$	17 β , 21 β -藿烷
⑫	426	$C_{31}H_{54}$	17 β , 21 α -升藿烷
⑬	440	$C_{32}H_{56}$	22S, 17 α , 21 β -二升藿烷
⑭	440	$C_{32}H_{56}$	22R, 17 α , 21 β -二升藿烷
⑮	426	$C_{31}H_{54}$	17 β , 21 β -升藿烷
⑯	440	$C_{32}H_{56}$	17 β , 21 β -二升藿烷

表3 沉积物(岩)中甾烷参数表

Table 3 Parameter of hopane in sediment (rock)

地区	样品号	样品类型	深度	层位	$\frac{C_{27+30}\alpha\beta}{C_{27}\alpha\beta}$	$\frac{C_{27+29+30}}{\beta\alpha/\alpha\beta}$	$\frac{C_{30}\alpha\beta}{C_{29+30}\alpha\beta}$	$\frac{C_{29+31}}{\beta\beta/\alpha\beta}$	C_{32} 22S/22R	$\beta\beta$ $C_{29+30+31+32}$ %	$\beta\alpha$ $C_{29+30+31}$ %	萘烯 %	备注
海	海32-1	浅灰棕色淤泥	0—40cm	Q	2.06	1.63	/	5.14	0.13	52.60	6.20	0.54	
	2	"	40—70cm	"	2.74	1.72	0.88	5.83	0.09	53.20	8.60	8.01	
	4	灰色淤泥	90—120cm	"	5.60	2.20	0.64	2.82	0.16	50.10	11.80	1.40	
海	海11	泥炭	140—150cm	"	2.20	2.02	/	0.49	0.03	30.70	5.04	8.18	
	抚 2	油页岩	露天矿	Tr	12.6	0.69	0.72	0.54	0.10				黄第凡资料 (2)
顺	抚 3	"	"	"	9.9	0.56	0.73	0.28	0.06				
	茂 1	"	"	"	11.3	0.62	0.91	0.43	0.18				
辽 河 坳 陷	沈13井	深灰色泥岩	2191m	Es ₃	4.76	0.47	1.41	/	0.56	0.42			未成熟
	双深3井	"	3509m	"	6.63	0.17	3.60	/	1.50	1.50			成熟
	前8井	原油	1828—1881m	"	3.76	0.20	3.43	/	1.50	1.24			

点值为 $S/R \approx 1.0-1.5$ 。洱32点淤泥柱状样品， $\alpha\beta$ 型升藿烷中， $C_{31}22S/22R$ 和 $C_{32}22S/22R$ 两个差相异构物的比值，分别为0.33—0.82和0.09—0.16。在洱11点下部的泥炭样品中， $17\alpha, 21\beta-C_{31}(22R)$ 升藿烷峰异常突出，其次为 $\beta\beta$ -型的 $C_{29,30,31}$ 生物藿烷，其相对含量低于洱32点淤泥样品，为30.73%。莫烷含量为5.04%。 $C_{31}22S/22R$ 和 $C_{32}22S/22R$ 比值分别为0.03和0.2。在所分析的样品中均有藿烯，其含量为0.54—8.18%。这里明显可见，原始有机质性质不同，其生物标记化合物的相对丰度也有差异，但总的反映了有机质埋藏初期成熟度低，萜类化合物以 $\beta\beta$ 型生物藿烷为主的特征（表3）。

（三）芘

洱海、滇池和昆明盆地两口钻井沉积物（岩）部分样品“芳烃”馏分，在紫外灯照射下发出强烈的黄色荧光。经紫外分光光度计鉴定，在435、410、385和365nm有明显的芘的特征吸收峰存在（图5-I）。

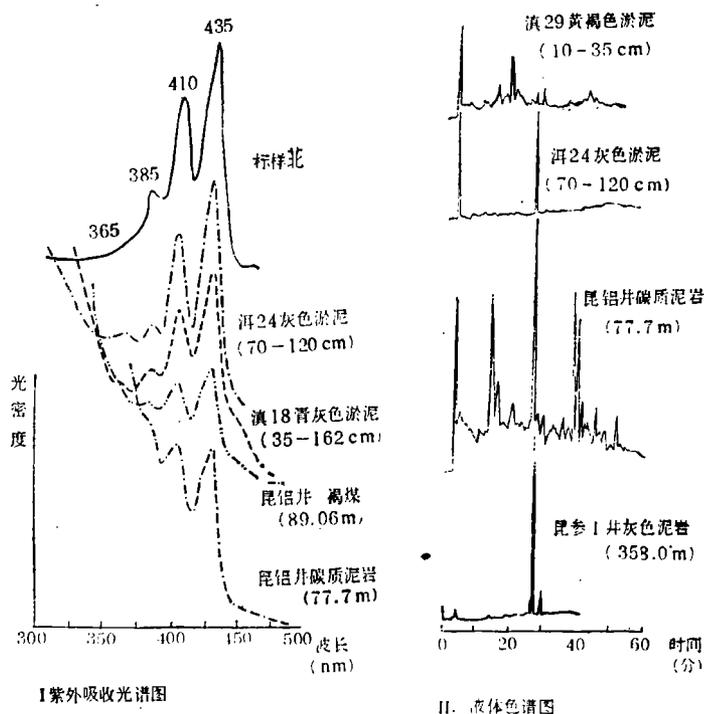


图5 沉积物（岩）“芳烃”馏份紫外吸收光谱和液体色谱图

Fig. 5 Ultraviolet absorption spectrogram and liquid chromatogram of "aromatics" fraction in sediment(rock)

沉积物（岩）的“芳烃”馏分还进行了液体色谱分析。因芘在可见光区436nm处有最大的吸收值，所以选用了双波长检测方法，在紫外-可见分光检测器的上通道，以254nm波长检测芳烃的同时，在下通道使用436nm波长专门监测芘，对芘的最小检出量为 $0.02ng^{1)}$ ，图5-I为不同湖泊和钻井中沉积物（岩）“芳烃”馏份的典型液体色谱图，芘的分析结果列入表4。滇池湖底表层0—10cm沉积物“芳烃”中，未检出芘，

1) 佟鼎勋等，1984年，岩石芳烃中芘的高效液体色谱法测定。

10—35cm、35—120cm两个样品含芘0.01%和0.03%。洱海24采样点淤泥柱70—120cm沉积物的“芳烃”中,芘含量为0.28%。昆铝井样品“芳烃”中,芘含量为0.01—0.25%,平均0.11%。昆参1井沉积岩“芳烃”中芘含量普遍较高,为0.89—33.5%,平均10.38%。从“芳烃”馏分液体色谱图上可见,昆铝井除芘外,其它芳烃化合物的丰度较高,而昆参1井样品主要显示芘的色谱峰。

表4 湖泊和钻井沉积物(岩)“芳烃”馏份中芘的含量

Table 4 Perylene content in aromatic fraction of sediment (rock) from lakes and drillings

湖或井名	样品号	样品类型	深度 (m)	“芳烃”馏份中芘含量 %
滇池	滇—29—1	淡黄色淤泥	0—10cm	未检出
	滇—29—3	黄褐色淤泥	0—35cm	0.01
	滇—18—3	青灰色淤泥	35—162cm	0.03
洱海	洱—24—2	灰色淤泥	70—120cm	0.28
昆铝井	B—3	泥炭	6.53	0.06
	B—28	黑色炭质粘土	46.31	0.01
	B—48	灰黑色泥岩	67.0	0.01
	B—55	炭质泥岩	77.7	0.11
	B—61	褐煤	89.06	0.25
	B—62	褐煤	93.0	0.24
昆参1井	E—3	灰色含粉砂泥岩	50.24	3.95
	E—5	褐煤	89.5	0.89
	E—6	深灰色泥岩	152.5	6.96
	E—10	灰色泥岩	358.0	6.57
	E—13	灰色粉砂质泥岩	460.0	33.50

洱海24采样点,水深20.5m,淤泥柱状样品70—120cm为浅灰色淤泥,其“芳烃”馏分的色-质谱分析结果见图7。由图可知,其组成非常复杂,色-质谱仪鉴定出的芳烃化合物主要是芘(图6中为芘质谱图)。芘是一种有五个苯环的稠环芳烃化合物($C_{20}H_{12}$),它是由色素在还原条件下转化而成的^[3]。湖泊近代沉积物中的含量,随埋藏深度的增加而增加^[6]。在成岩后,随深度的增加而减少¹⁾。

芘的存在是陆源有机质的标志之一。据日本海沟深海钻井岩心沉积物的有机地球化学研究,沉积物中以陆源有机质为主,芘在芳烃中也占优势。

由此看来,无论是含有陆源有机质的海相沉积物,还是内陆淡水湖泊沉积物,在“芳烃”馏分中均含有丰富的芘。从昆铝井和昆参1井两口钻井资料来看,湖泊环境下的沉

1) 邓德明, 1984, 沉积岩和原油中多环芳烃类化合物的同步光谱分析及作用。胜利油田勘探开发研究报告集。

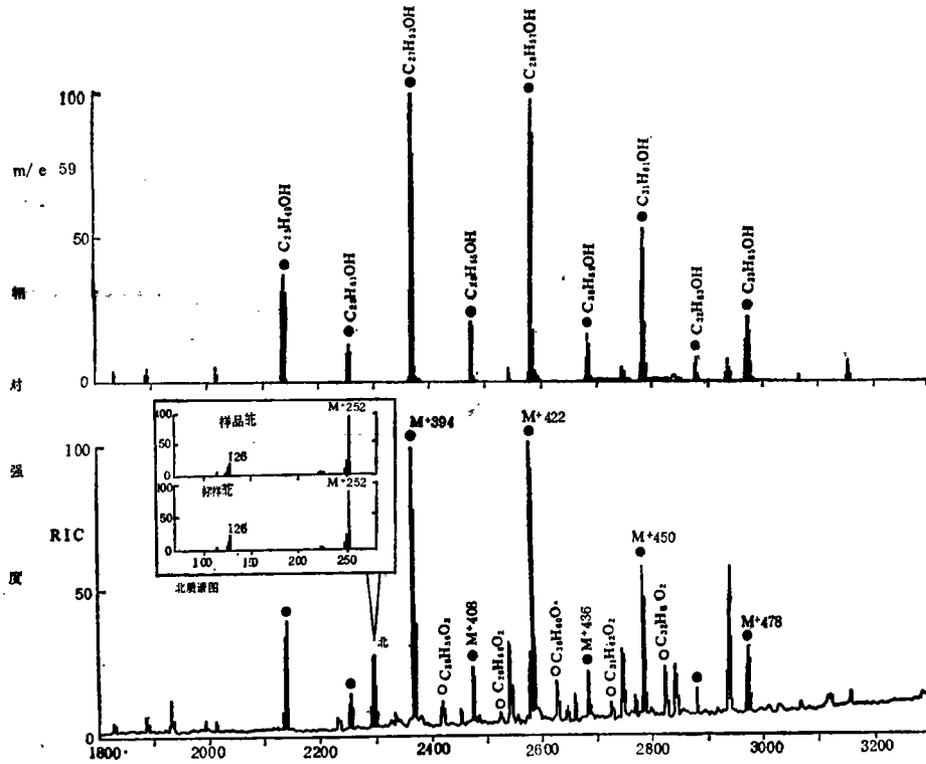


图 6 洱海近代沉积物“芳烃”馏分总离子流色谱图(下)和醇类化合物质量色谱图(上)
Fig. 6 TIC chromatogram of “aromatic” fraction in recent sediment in Erhai (Lower) and mass chromatogram of alcohol (Upper)

沉积物(岩)中, 芘的含量更高些。从沉积物的氧化-还原环境来看, 滇池水体浅, 最大水深为5.8m, 湖底淤泥柱沉积物中, Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值 <0.36 , 洱海湖水较深, 洱24点淤泥柱状样下层沉积物中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值为1.02。根据青海湖沉积物中铁环境指标的相对变化范围, 认为滇池沉积物为氧化环境, 而洱海洱24点下层为还原环境。这可能也是洱海湖底沉积物中芘含量高于滇池的原因之一。昆铝井和昆参1井相比, 前者处于古湖盆的边缘区, 还原环境较差, 芘的含量也较低。

(四) 醇类和酯类化合物

图6表明, 沉积物(岩)“芳烃”馏分中, 除芘外还有丰富的醇类和酯类化合物。图6上部是基峰为 $m/e59$ 的系列化合物(用黑点标出)。经质谱图解析, 确定这是一个醇类化合物的系列。

近代沉积物中的一系列醇类化合物和正构烷烃的分布特征一样, 显示出奇数碳占优势的特征。OEP为5.11 ($C_{26}-C_{30}$) 和4.91 ($C_{27}-C_{31}$)。

在图6中, 另一系列化合物为酯类化合物(图上用圆圈标明)。它显示偶数碳占优势的特征, OEP值为0.32 ($C_{28}-C_{32}$)。图7为 C_{38} 、 C_{30} 和 C_{32} 酯类化合物质谱图。 C_{29} 和 C_{31} 酯类化合物是依据色谱保留值而确定的。

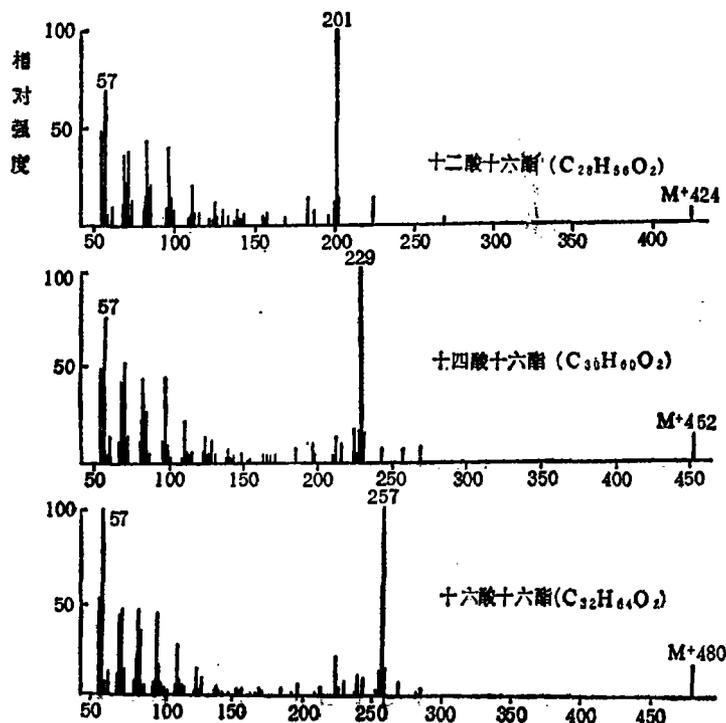


图7 洱海近代沉积物中酯类化合物质谱图

Fig. 7 Mass spectrogram of esters in recent sediment from Erhai

近代沉积物中的醇类和酯类化合物，可能是早期生物化学作用的产物，它们来源于哪些原始有机母质，尚待进一步研究。

结 语

从洱海近代沉积物中烯烃向烷烃的变化趋势可知，早期的生物化学作用，对有机质的转化起着非常重要的作用，它是油气形成过程中的一个重要环节。萘烷以 $\beta\beta$ 型生物萘烷为主，反映了有机质沉积早期的特征。沉积物（岩）“芳烃”馏分中，普遍含有 β 。从含 β 地层的沉积特点来看，较高含量 β 的出现，可能是湖沼沉积的特征之一。丰富的醇类和酯类化合物，来源于哪类有机母质或有机质早期生物化学作用的产物，有待进一步深入研究。

在野外考察采样期间曾得到中国科学院南京地理研究所祁延年所长的指导和朱海虹、姚秉衡等同志的协助。石油工业部勘探开发研究院黄第凡，中国科学院兰州化学物理研究所李宝灵协助进行了部分色-质谱资料的解析工作。罗斌杰，林禾杰对此工作提供了宝贵意见，深表谢意。

收稿日期 1985年7月9日

参 考 文 献

- [1] 中国科学院兰州地质研究所等, 1979, 青海湖综合考察报告, 科学出版社。
- [2] 黄第凡等, 1984, 陆相有机质演化和成烃机理, 石油工业出版社。
- [3] Aizenshatat, Z., 1973, *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, V. 37, P. 559-568
- [4] Limjmbach, G.W.M., 1975, On the origin of petroleum, "proceeding of the Ninth World petroleum Congress", Spi.
- [5] Mackenzie, A.S. et al., 1980, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, V.44, P.1709-1721
- [6] Wakeham, S.G. et al., 1979, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, V. 43, P.1141-1144

ORGANIC GEOCHEMISTRY OF THE RECENT SEDIMENT FROM ERHAI

Wang Youxiao Cheng Xuehui Wu Yihna Fan Pu
(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica)

Jiang Zhusheng

(Exploration and Development Institute of Xinjiang Petroleum
Administration)

Abstract

Erhai is an outpouring freshwater lake of inland faulted type in Yunnan-Guizhou plateau of China. It is 42.6 km long from South to North, and the maximum width is 8.2 km. The area is about 250 km². The maximum depth is 20.7 m. Erhai region belongs to warm climate zone. The lake water is of middle trophic type. It is one of ideal lakes for researching organic geochemistry about recent sediment. Using analytical technique in gas-chromatography, liquid-chromatography, GC/MS and ultraviolet spectrum, etc. Some characteristics in organic geochemistry of the recent sediment from Erhai have been obtained as follows:

1. n-alkanes and alkenes

The distribution range of n-alkanes (C_{14} - C_{35}) is quite wide in saturated hydrocarbon fraction of the recent sediment in Erhai, and there are two peak groups on gas chromatogram obviously. The n-alkanes of odd carbon take place in the back peak groups after C_{23} . The change range of the OEP is among those of sediments from ocean and salt lake. This resulted from different origin of organic matter in different sedimentary environment.

Before chromatography peaks of n-alkanes C_{23} , C_{25} , and C_{27} , there is a chromatography peak of alkene. The content of alkenes decreases markedly with the increase of burial depth and the enhancement of reduction of lake floor sediment. The variation trend is especially obvious within burial depth of 100m. The chromatograph peak of alkenes is not almost present in sediment in burial depth of 11.62m from Well Kunlü (Quaternary). This shows that early biochemical action is very important to convert non-saturated hydrocarbon into saturated hydrocarbon.

2. steranes and terpanes

Saturated hydrocarbon fractions which were extracted from mudstone and columnar lake floor ooze in Erhai have been analyzed for steranes and terpanes. The content of steranes is too low to be detected. In terpanes, the content of $\beta\beta$ -biohopane is 50.1%—53.2%, average 52.0%. The content of moretane is 6.2—11.8%, average 8.9%.

In $\alpha\beta$ -homohopane, the ratio of $C_{31}\frac{22S}{22R}$ and $C_{32}\frac{22S}{22R}$ is respectively 0.33—0.82 and 0.09—0.16. The peak of 17α , 21β - C_{31} (22R) homohopane in mudstone is particularly protuberant, The next one is $\beta\beta$ -biohopane whose content is 30.73%. The content of moretane is 5.04%, the ratio of $C_{31}\frac{22S}{22R}$ and $C_{32}\frac{22S}{22R}$ is respectively 0.03 and 0.20.

There are hopenes with 0.54—8.18% in content in all samples. Obviously, the relative abundance of the compound of their biomarkers is different with different nature of primary organisms. But, in general, it reflected that maturity is lower in initial stage of burial and biohopane is the main compound in terpene.

3. Perylene

The aromatic fraction extracted from the sediments obviously possesses characteristic absorption peak of perylene at 435, 385, and 365nm by detection of ultraviolet spectrometer. The constitution of aromatic fraction of point No.24 sample from Erhai is very complex, and perylene is the main compound of the aromatic fraction. Analytical result of the aromatic fraction is that: there is no perylene in the sediment in the depth of 0—11cm from Dianchi, but the content of perylene is 0.01—0.03% in sample in the depth of 10—35cm and 35—120cm. The content of perylene is 0.28% in the sediment in the depth of 70—120cm from Erhai. The content of perylene is 0.01—0.25% in aromatic fraction from Well Kunlü, average 0.11%. The content of perylene is higher in aromatic fraction from Kuncaan 1 Well, being 0.89—33.5%, average 10.38%. Perylene is one of the markers in organic matter of continental source. In view of data from two drilling well, the content of perylene is much higher in the

sediment in bog environment. In view of sedimentary environment, reducing environment is more beneficial to converting organic matter into perylene.

4. alcohols and esters

After aromatic fraction extracted from Erhai was analyzed, a series of compounds with a basic peak of $m/e59$ have been found. On the basis of the data of mass spectrum, we could determine that this is a series of alcohol compounds. The distribution of carbon number is as the same as the distribution characteristics of *n*-alkanes. The odd carbon takes first place, and the OEP is 5.11 ($C_{26}-C_{30}$) and 4.91 ($C_{27}-C_{33}$). ~~Another series of compounds~~ are esters, the even carbon takes first place, and the OEP is 0.32 ($C_{28}-C_{32}$). The alcohols and esters in recent sediment may have been the result of early biochemical action. What primary organisms do they originate from? This problem will need further research.