

文章编号: 1000-0550(2008) 04-0683-06

济阳拗陷古近纪咸化层段甲藻甾烷和 C_{31} 甾烷特征

袁文芳¹ 曾昌民¹ 陈世悦²

(1 中国石油塔里木油田分公司勘探开发研究院 新疆库尔勒 841000 2 中国石油大学地球资源与信息学院 山东东营 257061)

摘要 通过对济阳拗陷古近纪咸化层段源岩的饱和烃色谱质谱分析发现, 沙河街组一段、沙三段和沙四段上亚段源岩中发育了可以指示海侵发生的甲藻甾烷和 C_{31} 甾烷分子化石, 并且 C_{31} 甾烷通常出现在水体盐度更高、海侵程度更大的环境中, 从而推测三个层段的咸化与海相关。

关键词 济阳拗陷 古近纪 分子化石 甲藻甾烷 C_{31} 甾烷

第一作者简介 袁文芳 女 1976 年出生 博士 工程师 沉积学和储层地质学 E-mail: yuaw@163.com

中图分类号 P593 **文献标识码** A

0 引言

20 世纪 70 年代在东营凹陷古近纪咸化层段沙河街组四段上亚段(以下简称沙四上亚段(E_{s4}^U))的地层中发现了海生中国枝管藻和海生龙介虫化石^[1,2], 从而开始了济阳拗陷古近纪咸化是否与海相关的讨论。持“海侵论”观点的学者迅速由古生物界扩展到沉积学界, 80 年代扩及到整个地质界, 涉及到的海侵范围及层位也进一步扩大, 由原来东营凹陷沙四上亚段扩大到整个济阳拗陷三个咸化层段, 即沙一段、沙三段和沙四段^[3], 并且提供了大量矿物、岩石方面, 生物化石方面, 地球化学方面的“海侵”证据, 其中尤以古生物化石方面的为多(海绿石^[4]、藻礁灰岩^[5]、胶磷矿^[3]、有孔虫^[6]、鲕形目和鲕形目^[3]、钙质超微化石^[7]、德弗兰藻^[6,8,9]、海百合茎^[8]等), 但终因没有发现确凿的证据和具有海相性递变的海侵通道而无定论^[9]。基于对这些证据的重新认识, 本人对这个问题做了大量研究, 发现沙四上亚段地层发育有海相遗迹化石 Paleodictyon^[11], 沙四上亚段盐类矿物演化序列具有海相性特点、沙四上亚段、沙三段和沙一中、下亚段沉积时期的湖进与全球范围海侵吻合^[12], 部分泥岩中的 Th/U、溴含量和溴氯系数、锶同位素、硫同位素的值在咸化层段都显示海相特征, 由此推测咸化层段的咸化与海相关^[13]。本文将从甲藻甾烷和 C_{31} 甾烷特征方面对济阳拗陷古近纪的三个咸化层段的咸化是否与海相关进行讨论。

1 样品选取及测试条件

采集济阳拗陷古近系四个凹陷(东营凹陷、车镇凹陷、沾化凹陷和惠民凹陷)的泥岩或油页岩样品, 在中国石化胜利油田有限公司地质科学研究院石油地质测试中心完成测试: 岩样采用常规的索氏抽提器, 用氯仿进行抽提, 抽提物用石油醚沉淀出沥青质, 然后, 经氧化铝—硅胶层析柱分离, 得到饱和烃; 饱和烃色谱质谱分析使用 Agilent 6890 GC—5973N MSD 系统分析; 分析条件: 气化室温度 310 °C, 传输管线温度 310 °C; 升温程序: 柱始温 100 °C, 升温速率: 4 °C / min, 柱终温: 320 °C, 恒温时: 20 min; 色谱柱: DB5—MS 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 柱前压: 170 kPa, 分流比 20: 1; 载气为氮气; 线速 27 cm / min; 采集方式: 全扫描(SCAN) / 多离子检测(SM); 离子源温度 250 °C, 扫描速率 0.46 scan / s; 离子化方式: 电子轰击(EI)。

2 化合物鉴定

2.1 甲藻甾烷

通过对济阳拗陷古近系沙河街组源岩样品进行饱和烃色谱质谱分析发现, 沙四上亚段、沙三段和沙一段中、下亚段的地层中发育了丰度极高的甲藻甾烷分子化石(图 1, 表 1)。

研究区甲藻甾烷通常有 8 个异构体($A_1 - A_8$), 出峰顺序位于 C_{29} 甾烷之后, 4α -构型甲藻甾烷($A_1 - A_4$)出峰顺序在前, 4β -构型甲藻甾烷($A_5 - A_8$)出峰顺序在后。样品中甲藻甾烷比较丰富, 能取得比较清

¹ 国家科技攻关项目(2003BA613A-02)资助。

收稿日期: 2007-05-08 收修修改稿日期: 2007-11-07

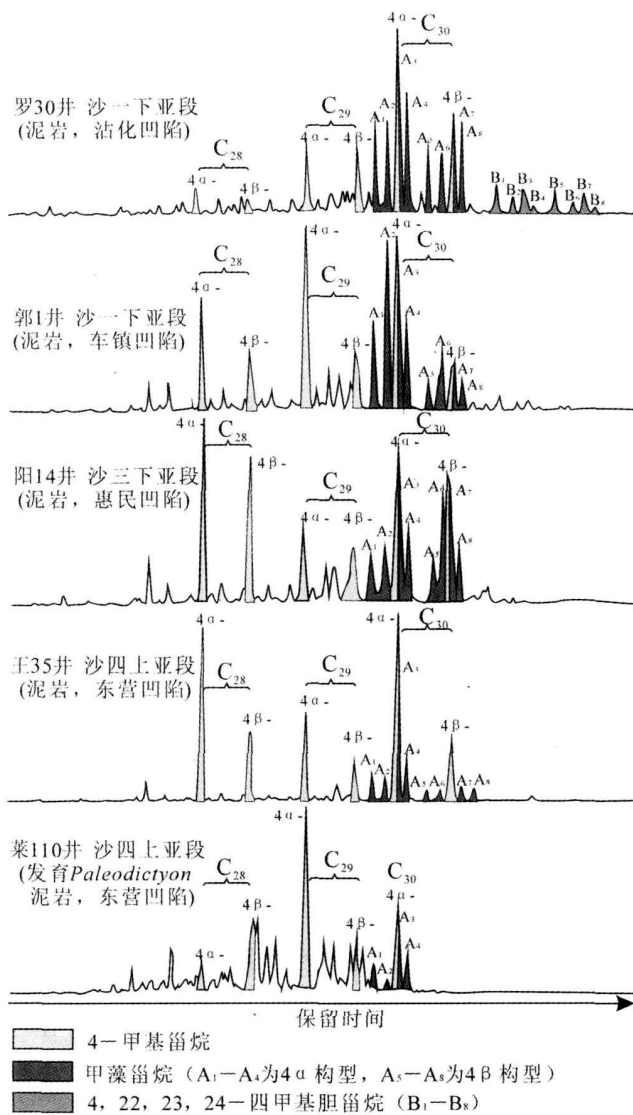


图 1 济阳拗陷源岩中的甲藻甾烷和 C_{31} 甾烷分布型式 (m/z 231)

Fig 1 Dinsterane and C_{31} sterane's distribution style in source rock of Jiyang Depression

楚的质谱图。以罗 30 井为例 (图 2A₁, A₂) A₁ - A₈ 峰质谱图均具有如下 4 个共同的特征: ① 具有较强的 m/z 98 碎片峰, 这是侧链上 C₂₂ - C₂₃ 键断裂并伴随着一个氢重排的产物; ④ m/z 231 碎片离子强, 在 A₂, A₃, A₅ 峰构成基峰, 且 m/z 231 >> 232 (四均具有较强的 m/z 414 分子离子峰和 $m-15$ (m/z 399) 碎片峰, m/z 163 > m/z 165, $1/4 m/z$ 163 >> 165 反映了它们具有 5 α (H) 结构。其中 4 α -构型甲藻甾烷的 m/z 123 碎片离子相对强度较弱, m/z 123 \leq m/z 163, 4 β 构型甲藻甾烷具有较强的 m/z 123 碎片离子, m/z 123 > m/z 163, 4 β 构型甲藻甾烷质谱中 m/z 217 与 m/z

231 离子强度比都大于 0.4 而 4 α 构型化合物该离子比小于 0.3。文献查阅表明^[14-21], 这些正是甲藻甾烷的质谱特征。

2.2 C_{31} 甾烷

在济阳拗陷沾化凹陷罗家地区沙一下亚段的泥岩样品中, 首次检测出 8 个 C_{31} 甾烷化合物的异构体 (B₁ - B₈), 出峰顺序在甲藻甾烷和 4-甲基, 24-乙基胆甾烷之后 (图 1, 表 1 罗 30 井), 它们的质谱非常特征: A. 以 m/z 231 为峰, 分子离子峰 428 和 $m-15$ 离子碎片 413 B. 具有特征碎片离子 m/z 301 和 330 (图 2B₁ - B₈)。 m/z 330 (即 M-98) 碎片离子, 说明在 C-22 和 23 具有甲基。 m/z 163, 165 和 231 说明 A-环具有甲基。同时存在的 m/z 98, 112 和 126 特征碎片则指示着 C-22, 23 和 24 位置上有甲基基团的存在。 m/z 304 说明在 C, D 环或侧链上有 C₃ 烷基基团。综上所述, 依据 Thomas^[19] 和侯读杰^[16, 18, 21] 的文献资料, 该 C_{31} 甾烷鉴定为 4, 22, 23, 24-四甲基胆甾烷。

3 讨论

3.1 甲藻甾烷的环境指示意义

4, 23, 24(R)-三甲基 (20R) 胆甾烷 (又称甲藻甾烷) 是一类具有特殊链结构的甾烷标志物, 其研究工作始于 20 世纪 80 年代, Summons 等 (1987) 通过对三叠系到第三系原油和沉积物进行研究, 发现具有海相成因的原油和沉积物包含有甲藻甾烷和 4-甲基, 24-乙基胆甾烷; 而在白垩系到第三系湖相原油和沉积物中, 具有高丰度 4-甲基, 24-乙基胆甾烷, 甲藻甾烷缺失或丰度极低^[14]。 Goodwin 在对海相沉积物研究后, 认为淡水湖相具有 4-甲基, 24-乙基胆甾烷结构, 而海相富甲藻沉积物中既有甲藻甾烷, 又有 4-甲基, 24-乙基胆甾烷, 因而, 甲藻甾烷可作为典型海相沉积环境标志物^[15]。 侯读杰等在我国陆相沉积物和原油中检测到相对较高丰度甲藻甾烷^[16, 17], 提出陆相沉积物和原油中检测到相对较高丰度甲藻甾烷, 可作为海侵作用的标志物, 指示海侵作用的发生与强度^[17, 18]。 本次研究除在济阳拗陷古近纪三个咸化层段实验检测出了丰度极高的甲藻甾烷分子化石, 还在东营凹陷沙四上亚段的纯 37, 纯 371, 莱 109, 莱 110 井 (图 1, 表 1 莱 110 井) 含有甲藻甾烷的样品中发现了海相遗迹化石古网迹 Paleodictyon^[11], 从而推测济阳拗陷古近纪三个咸化层段的咸化与海相关。

3.2 C_{31} 的环境指示意义

C_{31} 甾烷又称为 4, 22, 23, 24-四甲基胆甾烷, 虽然

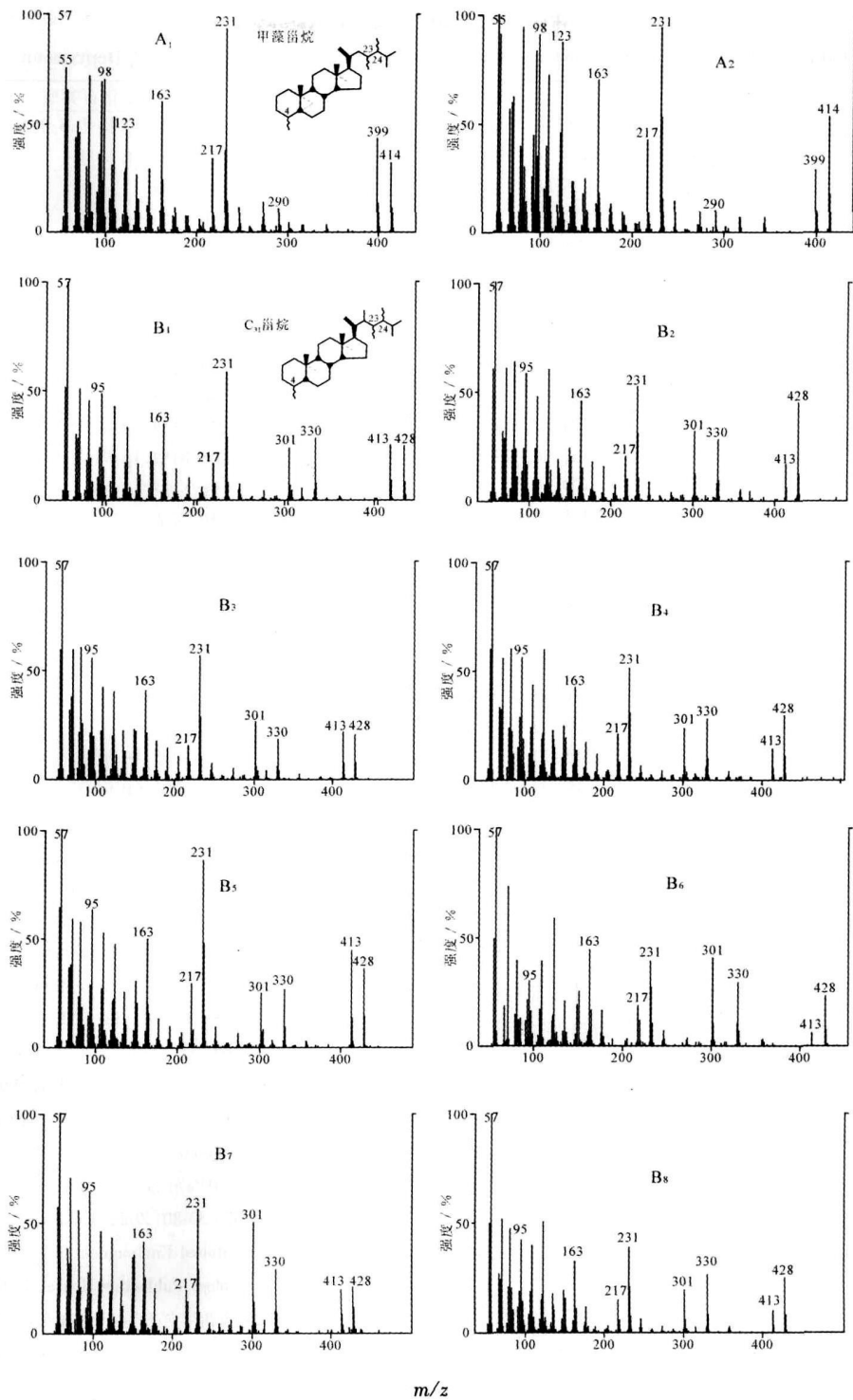


图 2 甲藻甾烷和 C₃₁甾烷的质谱图 (以罗 30 井为例)

Fig 2 Mass spectrogram of Dinosterane and C₃₁sterane(Well Luo30 as an example)

4, 22, 23, 24-四甲基胆甾烷的化合物骨架尚未在现存的生物中发现, 但在甲藻 *G. foliaceum* 和 *P. foliaceum* 的单藻培养物中发现有 4-甲基-22-环丙基的甾醇。环丙基在成岩作用过程中开裂即可形成 4, 22, 23, 24-

四甲基胆甾烷。据报道, C₃₁甾烷 (4, 22, 23, 24-四甲基胆甾烷) 同样出现在富含甲藻的海相沉积物中^[19], 因而陆相沉积物和原油中检测到相对较高丰度的 C₃₁甾烷, 与甲藻甾烷相似, 也可做为海侵作用的标志物,

表1 济阳拗陷古近系甲藻甾烷和 C₃₁甾烷发育情况统计表Table 1 Statistic list of D ionsterane and C₃₁sterane in Pa eogene of Jiyang Depression

井位	样品块数	样品类型	深度 (m)	层位	分子化石类型	凹陷
罗 30井	2	泥岩	1670.70~1659.20	E _{s1} ^L	4α 构型, 4β 构型, 8个 C ₃₁	沾化凹陷
罗 651-11井	3	油页岩	1968.24~1969.97	E _{s1} ^L	4α 构型, 4β 构型	沾化凹陷
义 60井	1	泥岩	3023.60	E _{s1} ^L	4α 构型	沾化凹陷
孤南 27井	1	泥岩	2162.50	E _{s1} ^L	4α 构型, 4β 构型	沾化凹陷
桩 25井	1	泥岩	3525.60	E _{s3} ^M	无	沾化凹陷
义深 6	1	泥岩	3509.30	E _{s4} ^U	无	沾化凹陷
丰 112井	8	泥岩	3108.60~2881.60	E _{s3} ^M	4α 构型	东营凹陷
丰 112井	4	泥岩 油页岩	3333.80~3342.30	E _{s3} ^L	4α 构型	东营凹陷
丰 112井	4	泥岩 油页岩	3442.16~3425.58	E _{s4} ^U	4α 构型	东营凹陷
坨 22井	1	泥岩	2404.50	E _{s3} ^U	4α 构型, 4β 构型	东营凹陷
坨 73井	2	泥岩	2404.50~2497.47	E _{s3} ^U	4α 构型, 4β 构型	东营凹陷
坨 73井	3	泥岩	2501.00~2994.50	E _{s3} ^M	4α 构型, 4β 构型	东营凹陷
坨 73井	1	泥岩	3109.90	E _{s3} ^L	4α 构型	东营凹陷
坨 73井	4	泥岩	3376.50~3403.00	E _{s4} ^U	4α 构型	东营凹陷
莱 110井	6	泥岩	2752.10~2885.00	E _{s4} ^U	4α 构型	东营凹陷
王 35井	1	泥岩	2053.60	E _{s4} ^U	4α 构型, 4β 构型	东营凹陷
滨 197井	1	泥岩	1506.05	E _{s4} ^U	4α 构型, 4β 构型	东营凹陷
纯 372井	1	泥岩	2573.50	E _{s4} ^U	4α 构型	东营凹陷
郭 1井	1	泥岩	2515.70	E _{s1} ^L	4α 构型, 4β 构型	车镇凹陷
郭 1井	2	泥岩	3616.50~4101.50	E _{s3} ^L	无	车镇凹陷
车 482井	1	泥岩	2993.20	E _{s4} ^U	4α 构型, 4β 构型	车镇凹陷
夏 503井	1	泥岩	2383.20	E _{s1} ^L	4α 构型, 4β 构型	惠民凹陷
阳 14井	3	泥岩 油页岩	1988.00~2202.40	E _{s3} ^L	4α 构型, 4β 构型	惠民凹陷
商 152井	2	泥岩	2861.90~2872.40	E _{s4} ^U	4α 构型	惠民凹陷
临 58井	1	泥岩	2361.50~2361.90	E _{s4} ^U	无	惠民凹陷

E_{s3}^U——沙河街组三段上亚段, E_{s3}^M——沙河街组三段中亚段, E_{s3}^L——沙河街组三段下亚段, ——来源胜利油田地质科学研究院档案室

指示海侵作用的发生。同时 C₃₁甾烷通常出现在水体盐度更高、海侵的程度更大的环境中,而且反映咸水环境的特殊藻类生源贡献,因而也可作为良好的环境指示^[18, 20]。

4 结论及意义

(1) 济阳拗陷三个咸化层段沙四上亚段、沙三段(特别是沙三下亚段)和沙一段(特别是沙一下亚段)较高丰度甲藻甾烷和 C₃₁甾烷的发育,推测此三个层段的咸化与海相关。

(2) 济阳拗陷古近纪咸化层段的咸化与海相关,这对于重新认识中国东部渤海湾盆地的古地理格局和新生代沉积盆地内的层序地层学研究都具有重要意义。

致谢 文中研究工作得到了中国地质大学侯读杰教授和胜利油田有限公司地质科学研究院陈致林高级工程师的悉心指导,在此表示衷心的感谢。

参考文献 (References)

- 朱浩然. 山东滨县下第三系沙河街组的藻类化石[J]. 古生物学报, 1979, 18(4): 324-341 [Zhu Haoran. Algae fossil from Shahejie Formation of Early Tertiary in Binxian of Shandong [J]. Acta Palaeontologica Sinica 1979, 18(4): 324-341]
- 陈木, 吴宝铃. 山东济阳拗陷下第三系多毛类虫管的发现[J]. 海洋学报, 1979, 1(2): 338-340 [Chen Mu, Wu Baoling. Discovery of polychaetan fossil tube of Early Tertiary in Jiyang Depression, Shandong [J]. Acta Oceanologica Sinica 1979, 1(2): 338-340]
- 张国栋, 王慧中. 中国东部早第三纪海侵和沉积环境[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 33-80 [Zhang Guodong, Wang Huizhong. Transgression and Depositional Environment of Eocene in the Eastern China [M]. Beijing: Geology Publishing House, 1987: 33-80]
- 葛瑞全. 济阳拗陷新生界海绿石的存在及其地质意义[J]. 沉积学报, 2004, 22(2): 276-280 [Ge Ruiquan. Occurrence and geological significance of glauconite in Cenozoic group of Jiyang Depression [J]. Acta Sedimentologica Sinica 2004, 22(2): 276-280]
- 钱凯, 王素民, 刘淑范, 等. 华东北部下第三系礁灰岩的发现及其石油地质意义[J]. 科学通报, 1980, (24): 1140-1142 [Qian Kai, Wang Sunmin, Liu Shufan, et al. Discovery and petroleum geologic significance of reef limestone from Early Tertiary in the north of East China [J]. Chinese Science Bulletin, 1980, (24): 1140-1142]
- 石油化学工业部石油勘探开发规划研究院, 中国科学院南京地质古生物研究所. 渤海沿岸地区新生代有孔虫、早第三纪介形类、早第三纪腹足类、早第三纪轮藻、早第三纪沟鞭藻类和疑源藻类

- [M]. 北京: 科学出版社, 1978[Research Institute of Petroleum Exploration and Development Nanjing Institute of Geology & Palaeontology in the Chinese Academy of Sciences Early Tertiary Foraminifer Ostracode Fauna Gastropod, Stonewort Dinoflagellate and Acrictarchs from the Coastal Region of Bohai[M]. Beijing Science Press 1978]
- 7 郝诒纯, 李蕙生. 渤海沿岸及邻近地区早第三纪钙质超微化石的发现及其意义 [J]. 科学通报, 1984, 29(12): 741-745 [Hao Yi-chun, Li Huisheng. Discovery and significance of calcareous nanofossils from Early Tertiary in onshore Bohai Basin and its adjacent areas [J]. Chinese Science Bulletin, 1984, 29(12): 741-745]
 - 8 何伟钢, 金奎励, 郝多虎. 济阳拗陷郭 7 井沙河街组三段泥岩生、储油特性及其意义 [J]. 石油与天然气地质, 2003, 24(4): 375-379 [He Weigang, Jin Kuili, Hao Duohu. Characteristics and their significance of mudstone source and reservoir rocks in the 3rd member of Shahejie Formation in Well Guo7, Jiyang Depression [J]. Oil & Gas Geology, 2003, 24(4): 375-379]
 - 9 孙镇城, 杨藩, 张枝焕, 等. 中国新生代咸化湖泊沉积环境与油气生成 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1997: 179-216 [Sun Zhencheng, Yang Fan, Zhang Zhihuan, et al. Depositional Environment and Generation of Oil and Gas of Cenozoic Salinity Lakes [M]. Beijing Petroleum Industry Press, 1997: 179-216]
 - 10 袁文芳, 陈世悦, 曾昌民. 渤海湾盆地古近纪海侵问题研究进展及展望 [J]. 沉积学报, 2005, 23(4): 604-612 [Yuan Wenfang, Chen Shiyue, Zeng Changmin. Research development and prospects on Paleogene sea transgression in Bohai Bay Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2005, 23(4): 604-612]
 - 11 袁文芳, 陈世悦, 曾昌民, 等. 渤海湾盆地东营凹陷古近纪 Paleodictyon 遗迹化石的发现及其意义 [J]. 地质科学, 2007, 42(4): 779-786 [Yuan Wenfang, Chen Shiyue, Zeng Changmin, et al. Discovery and significance of Paleodictyon of Paleogene in Dongying depression Bohai Bay Basin [J]. Scientia Geologica Sinica, 2007, 42(4): 779-786]
 - 12 袁文芳, 陈世悦, 曾昌民. 济阳拗陷古近系沙河街组海侵问题研究 [J]. 石油学报, 2006, 27(4): 40-44 [Yuan Wenfang, Chen Shiyue, Zeng Changmin. Study on marine transgression of Paleogene Shahejie Formation in Jiyang Depression [J]. Acta Petroleologica Sinica, 2006, 27(4): 40-44]
 - 13 袁文芳. 济阳拗陷古近纪咸化成因及古地理重建 [D]. 中国石油大学 (华东), 2006 [Yuan Wenfang. Reason of salinification and paleogeographic reconstruction in Paleogene of Jiyang Depression [Doctoral thesis]. China University of Petroleum, 2006]
 - 14 Summons R E, Volkman J K, Boreham C J. Dinosterane and other steroidal hydrocarbon of dinoflagellate origin in sediments and petroleum [J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 1987, 51: 3075-3082
 - 15 Goodwin N S, Mann A L, Patience R L. Structure and significance of C₃₀-4-methyl steranes in lacustrine shales and oils [J]. Organic Geochemistry, 1988, 12(5): 495-506
 - 16 侯读杰, 王铁冠. 陆相油气地球化学研究 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1996: 59-84 [Hou Dujie, Wang Tieguan. Geochemical Study in Terrestrial Oil and Gas [M]. Wuhan: China University of Geology Press, 1996: 59-84]
 - 17 侯读杰, 王铁冠. 陆相沉积物和原油中的甲藻甾烷 [J]. 科学通报, 1995, 40(4): 333-335 [Hou Dujie, Wang Tieguan. Dinosterane in terrestrial sediment and crude oil [J]. Chinese Science Bulletin, 1995, 40(4): 333-335]
 - 18 侯读杰, 黄清华, 黄福堂, 等. 松辽盆地海侵地层的分子地球化学特征 [J]. 石油学报, 1999, 20(2): 30-34 [Hou Dujie, Huang Qinghua, Huang Futang, et al. The characteristics of molecular geochemistry of marine transgression strata in Songliao Basin [J]. Acta Petroleologica Sinica, 1999, 20(2): 30-34]
 - 19 Thomas J B, Marshall J M, Mann A L, Summons R E, Maxwell J R. Dinosteranes and other biological marker in dinoflagellate-rich marine sediments of Rhaetian age [J]. Organic Geochemistry, 1993, 20(1): 91-104
 - 20 侯读杰, 王铁冠, 孔庆云, 等. 松辽盆地原油和沉积物中 C₃₁甾烷的发现与意义 [J]. 科学通报, 1998, 43(23): 2550-2553 [Hou Dujie, Wang Tieguan, Kong Qingyun, et al. Discovery and significance of C₃₁ sterane in terrestrial sediment and crude oil of Songliao basin [J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(23): 2550-2553]
 - 21 Peter K E, Moldovan J M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments [M]. New Jersey: Prentice-Hall, 1993: 57-65

Characteristic of Dinosterane and C₃₁ Sterane in Paleocene Saline Formation of Jiyang Depression

YUAN Wen-fang¹ ZENG Chang-min¹ CHEN Shi-yue²

(1. Institute of Exploration and Development, PetroChina Tarim Oil field Company, Kuerle Xinjiang 841000;

2. Faculty of Geo-Resources and Information, China University of Petroleum, Dongying Shandong 257061)

Abstract The study on chromatography mass analysis of saturated hydrocarbons in Paleogene saline formation of Jiyang Depression shows that dinosterane and C₃₁ sterane developed in source rocks of the 1st member (E_{s1}), the 3rd member (E_{s3}) and upper the 4th member (E_{s4}^U) of Shahejie Formation, these molecular fossils are marks of marine transgression, moreover C₃₁ sterane denotes that the formation is influenced more by seawater, therefore salinity of 3 members related to marine transgression.

Key words Jiyang Depression, Paleogene, molecular fossil, dinosterane, C₃₁ sterane