

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

## 2-甲基藿烷:陆相湖盆中古沉积环境的分子化石

王广利<sup>1,2)</sup>,王铁冠<sup>1)</sup>,张林晔<sup>2)</sup>,王忠<sup>2)</sup>

1) 中国石油大学教育部油气成藏机理重点实验室,北京,102249

2) 胜利油田有限公司地质科学研究院,山东东营,257015

**内容提要:**A环上带C-2或C-3位取代基的甲基藿烷常常用于反映细菌的新陈代谢过程(Summons et al., 1999)。通过GC-MS和GC-MS-MS分析,在济阳拗陷古近系湖相沉积岩中检测到了丰富而完整的C<sub>28</sub>~C<sub>36</sub>2 $\alpha$ -甲基藿烷系列。2-甲基藿烷来源于蓝细菌体内的2 $\beta$ -甲基细菌藿烷多醇(Summons et al., 1999),在成岩作用中这种多羟基化合物易于结合到干酪根中,并在随后的热降解生烃过程中释放出2-甲基藿烷。2-甲基藿烷具有与藿烷类似的异构化反应,但转化速率和热力学平衡点有所变化。2-甲基藿烷的发育与古沉积环境的关系最为密切,高丰度2-甲基藿烷仅出现在浅水、低能量的碳酸盐岩沉积环境中,随着成熟度增加,2-甲基藿烷指数增大,随着湖盆水体扩大和深度增加,2-甲基藿烷指数迅速减小;在整个生烃阶段泥质岩中2-甲基藿烷都不发育。2-甲基藿烷的组成和分布形式反映了水体氧化还原条件的变化。2-甲基藿烷对于古沉积环境的恢复和古生态的重建具有重要意义,应用于陆相盆地的油气勘探则有助于更加准确地厘定有效烃源岩体。

**关键词:**2-甲基藿烷;盐湖相;碳酸盐岩;氧化还原程度;济阳拗陷;GC-MS-MS

A环上带C-2或C-3位取代基的甲基藿烷常常用于反映细菌的新陈代谢过程,其中2-甲基藿烷主要来源于蓝细菌体内2 $\beta$ -甲基细菌藿烷多醇的贡献(Summons et al., 1999)。2-甲基细菌藿烷多醇的热演化过程与细菌藿烷多醇基本一致,不同之处仅在于其分子构型随着成熟度增加由2 $\beta$ -生物构型向更加稳定的2 $\alpha$ -地质构型转化。蓝细菌是目前已知的地球上最早进行光合作用的生物,Summons等(1999)根据西澳大利亚Hamersley盆地古老岩石中2-甲基藿烷的出现,将光合作用出现的时间初次厘定在2500Ma以前;Brocks等(2003a, 2003b)采用同样的方法,将光合作用开始的确凿时间追溯到了2700Ma。Xie等(2005)研究发现,在我国浙江长兴煤山D剖面二叠纪—三叠纪界线附近,2-甲基藿烷指数与动物灭绝高峰在地层上有很好的耦合关系,二者共同揭示显生宙全球最大生物灭绝期间至少存在两次生物危机。Summons等(1999)的研究表明,显生宙以来,2-甲基藿烷主要富集在温暖、低纬度的浅海大陆架,近海泻湖以及其他较为局限的海相环境中,在蒸发岩和碳酸盐岩中2-甲基藿烷指数高达5%~32.4%,而页岩或煤中只有0%~9%。本次研究在

济阳拗陷古近系湖相沉积岩中检测到了丰富而完整的2-甲基藿烷,并发现2-甲基藿烷的组成和含量与古沉积环境存在密切关系,2-甲基藿烷是记录陆相湖盆古沉积环境演变的重要分子化石。

### 1 样品与实验方法

#### 1.1 样品及其地质背景

本文研究的岩石样品采自济阳拗陷古近系沙河街组,共65件,其中包括29件泥灰岩、36件泥质岩(泥岩或页岩)。泥灰岩样品取自沾化凹陷渤南地区,泥质岩样品则分布于整个济阳拗陷。济阳拗陷位于渤海湾盆地的南部,是发育在古生代华北地台基础上的中、新生代陆相断陷盆地。从始新世早期开始,古济阳湖盆进入断陷阶段,构造运动相对稳定,湖盆持续下沉,沉积沙河街组四段(E<sub>s</sub><sup>4</sup>)上部、三段(E<sub>s</sub><sup>3</sup>)下部和中部、一段(E<sub>s</sub><sup>1</sup>)等主要烃源层(图1)。岩石学、古生物学和地球化学研究表明,它们形成于不同的沉积环境(王秉海等,1992;邓宏文等,1993;孙镇城等,1997;侯读杰等,1997;刘传联等,2001;朱光有等,2004;张林晔等,2005)。E<sub>s</sub><sup>4</sup>上部烃源岩主要分布在东营、沾化凹陷,厚度约40~120m,岩性组合

注:本文为国家自然科学基金项目(编号400030002)资助成果。

收稿日期:2005-08-17;改回日期:2006-02-15;责任编辑:周健。

作者简介:王广利,男,1973年生。博士研究生,主要研究方向为有机地球化学。通讯地址:257015,山东东营,胜利油田有限公司地质科学研究院地球化学实验室;电话:0546-8715581;Email:wgl@slof.com。

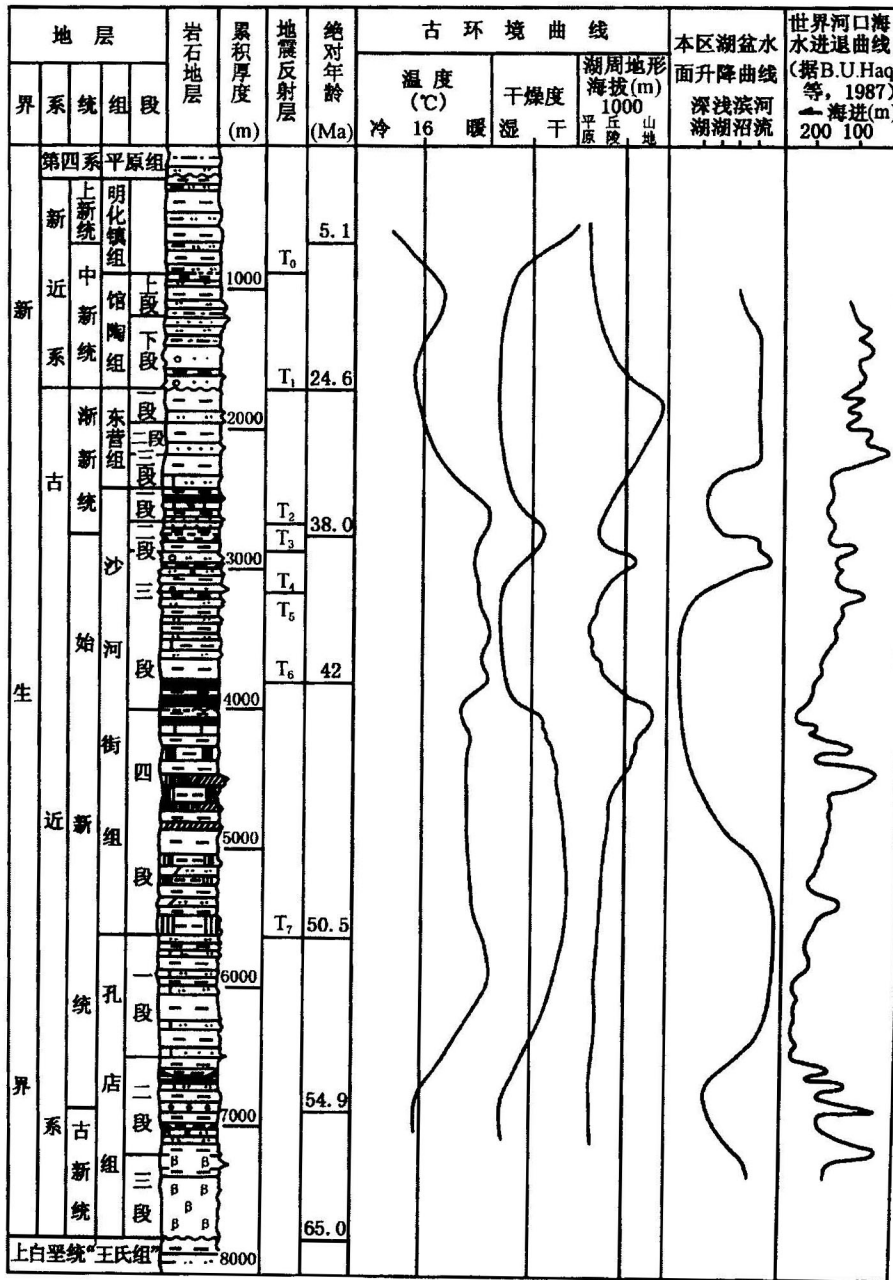


图 1 济阳拗陷新生界综合剖面图(据王秉海等,1992)

Fig. 1 The section of Cenozoic in the Jiyang super-depression (after Wang et al., 1992)

以灰褐色钙质纹层泥岩或页岩为主,为咸水一半咸水的闭流湖沉积,早期为盐湖相沉积,在湖盆中心沉积了盐岩和膏盐,随着水体扩大出现了碳酸盐岩沉积;Es<sup>3</sup>分布于整个济阳拗陷,其中 Es<sup>3</sup>下部烃源岩厚度约150~200 m,岩性以泥岩、灰褐色油页岩及页岩为主,夹灰岩及白云岩,为微咸水的闭流湖沉积;Es<sup>3</sup>中部烃源岩厚度约200~400 m,岩性以灰色、深灰色厚层块状泥岩为主,为淡水敞流湖沉积;Es<sup>1</sup>烃源岩分布于沾化、车镇凹陷,厚度50~120 m,岩性

为含颗石藻纹层泥页岩,为半咸水沉积。近年来的勘探实践和研究表明,Es<sup>4</sup>上部、Es<sup>3</sup>下部、Es<sup>1</sup>等为三套有机质富集层十分发育的优质烃源岩,是济阳拗陷的主要烃源层和重点研究对象(张林峰等,2003)。

### 1.2 实验方法

将粉碎岩样抽提得到的氯仿沥青脱沥青质之后,在硅胶-氧化铝色层柱上,用正己烷冲洗出饱和烃馏分。

在 GC6890-MS5973N 型气相色谱/质谱联用仪

上,配置 DB-5 型毛细色谱柱 (60m × 0.25mm × 0.25μm),进行色谱-质谱(GC-MS)分析。气相色谱分析条件:升温程序的初始温度为 100℃,以 4℃/min 速率,升至 320℃,再恒温 20min;以氦作载气,分流比 20:1,流量 1mL/min。质谱分析条件:采用 EI 源,电子轰击能量 70eV;作全扫描采集,质量数 50~500 aum。

在 Quattro-Ⅱ 型色谱/质谱/质谱系统上进行串联质谱(GC-MS-MS)分析,色谱条件同前,质谱系统为四极杆分析器,碰撞室气体采用氩气;采用母离子→子离子方式检测,其中藿烷采集  $M^+ \rightarrow 191$ ,甲基藿烷  $M^+ \rightarrow 205$ , $M^+$  为分子离子。

根据 GC-MS 全扫描分析获得的质谱图,初步检测出样品中的 2-甲基藿烷系列,然后通过 GC-MS-MS 分析,采用 MRM 方式,确认单个化合物的鉴定结果。2-甲基藿烷的 GC-MS 和 GC-MS-MS 鉴定参考 Summons 等 (1990, 1999) 和 Brocks 等 (2003a, 2003b) 的有关报道。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品地球化学特征

本次分析的样品包括  $E_s^4$  上部的碳酸盐岩、泥岩、页岩, $E_s^3$  下部的碳酸盐岩、泥岩、页岩, $E_s^3$  中部的泥岩、页岩, $E_s^1$  的页岩,其中部分具代表性的样品列于表 1。碳酸盐岩取自沾化凹陷的罗家地区,X 射线全岩矿物分析表明,碳酸盐(方解石和白云石)含量可达 27%~85%;二苯并噻吩/菲 (DBT/P) > 1,正烷烃大多具明显的偶碳优势(OEP 为 0.54~1.06),为湖相碳酸盐岩的典型特征(Summons et al., 1990; Hughes et al., 1995; 朱扬明等, 2003; Sinninghe Damste et al., 1990)。对全岩和干酪根显微组分的观察和分析表明,腐泥组含量均在 97% 以上,为 I 型干酪根,生烃母质好;有机碳含量较高,为 0.56%~8.20%;生烃潜量  $S_1 + S_2$  为 0.36~56.66 mg 烃/g 岩石。除了  $E_s^1$  的义 102 井、罗 651-11 井和  $E_s^3$  下部的富 15 井等三个岩样处于未成熟阶段外,其余岩样的  $C_{29}$  甾烷异构化参数  $20S/(20S + 20R)$  为 0.39~0.53,均处于生油窗内。

### 2.2 2α-甲基藿烷系列的质谱鉴定和组成特征

2α-是古代沉积物中 2-甲基藿烷的主要构型。与藿烷相比,2α-甲基藿烷 A 环上增加了一个甲基,因此  $m/z$  205、 $m/z$  148+R (R 为 C-21 位上烷基侧链的分子量)和  $m/z$  383 等为其特征离子峰(图 2)。在实验条件下,2α-甲基藿烷系列的每个化合物出峰位置都

靠近少一个碳原子的藿烷,并稍有提前。本区不同类型样品中共检测到了 4 个不同系列的 2α-甲基藿烷类化合物(图 3):①  $C_{28}$ 、 $C_{30}$ ~ $C_{36}$  2α-甲基-17α, 21β-藿烷系列, $C_{32}$  以上具有 22S-和 22R-两种主要立体构型,它们是 2α-甲基藿烷类化合物的主要组成部分;②  $C_{28}$  2α-甲基-18α-22, 29, 30-三降藿烷,为  $C_{28}$  2α-甲基-17α-22, 29, 30-三降藿烷的重排产物;③  $C_{29}$  2α-甲基-17α, 21β-29, 30-二降藿烷,它仅存在于碳酸盐含量较高的样品中;④  $C_{30}$ ~ $C_{31}$  2α-甲基藿烷,含量一般很低。2α-甲基-17α, 21β-藿烷系列单化合物的保留时间自然对数与其碳数之间,呈现出相当好的相关性,相关系数 0.99。

### 2.3 2α-甲基藿烷系列的异构化作用

同藿烷一样,2α-甲基藿烷在热力作用下分别存在着 βα 构型向 αβ 构型,22R 构型向 22S 构型的分子构型转化以及 22, 29, 30-三降藿烷 17α 向 18α 的分子重排变化过程,但转化速率和热力学的平衡终点有所变化,推测这可能是与 C-2 位上甲基的空间立体效应有关。

2α-甲基藿烷 βα 构型向 αβ 构型的转化速率较藿烷略有减缓,热力学平衡终点值在 0.05~0.06 之间(图 4)。 $C_{28}$  2α-甲基-17α-22, 29, 30-三降藿烷向  $C_{28}$  2α-甲基-18α-22, 29, 30-三降藿烷的重排反应进程较 Tm 向 Ts 的转化有所减慢,但相差不大(图 5)。2α-甲基藿烷 22R 构型向 22S 构型异构化进程与藿烷的关系较为复杂。总的来看,热力学平衡终点值较藿烷有所升高,为 0.60~0.73,其热演化规律和机理有待进一步研究。

### 2.4 2α-甲基藿烷对古沉积环境的指示意义

蓝细菌是地球上最早进行光合作用的生物,是初级生产者,适于生活在水体能量较低、较为局限的浅水地带,而水体开阔、粘土矿物大量输入的地带不适合蓝细菌的生长和繁殖(Summons et al., 1999),因此蓝细菌的相对含量即 2-甲基藿烷指数  $C_{31}MHI$  [ $C_{31}MHI = 2\alpha\text{-甲基-}\alpha\beta\text{-藿烷} / (2\alpha\text{-甲基-}\alpha\beta\text{-藿烷} + \alpha\beta\text{-藿烷})$ ] 可以反映古生态和古沉积环境的变化。从表 1 可以看到,在泥质岩(包括泥岩和页岩)样品中,不论它们形成于淡水( $E_s^3$  中部)、微咸水( $E_s^3$  下部)、半咸水( $E_s^1$ )或咸水( $E_s^4$  上部),2-甲基藿烷指数都很低,仅为 0.3%~2.5%;这是因为粘土矿物的大量输入,不利于蓝细菌的生长和发育。相反,在碳酸盐岩样品中,2-甲基藿烷指数变化很大, $E_s^3$  下部碳酸盐岩样品为 0.6%~4.1%,略高于泥质岩; $E_s^4$  上部碳酸盐岩样品为 3.6%~20.4%,在罗 3 井、罗 11 井、新渤深 1

表 1 样品的地球化学参数和2-甲基藿烷指数

Table 1 The geochemical parameters and 2-methylhopane index of the samples

样品号	井段 (m)	层位	岩性	有机碳 (%)	S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub>	R <sub>o</sub> (%)	OEP	20S/(20S+20R)	DBT/P	伽玛蜡烷指数	C <sub>31</sub> MHI (%)
罗3	2827.00	Es <sup>3</sup> 下部	碳酸盐岩	1.83	11.14	0.51	0.58	0.53	4.39	0.25	0.6
罗3	2839.57	Es <sup>3</sup> 下部	碳酸盐岩	1.64	10.39	0.54	0.54	0.52	4.92	0.26	0.9
罗3	2847.34	Es <sup>3</sup> 下部	碳酸盐岩	1.31	6.35	0.54	0.64	0.55	5.76	0.29	1.9
罗3	2854.53	Es <sup>4</sup> 上部	碳酸盐岩	1.44	4.37	0.57	0.83	0.50	7.28	0.63	3.7
罗3	2914.56	Es <sup>4</sup> 上部	碳酸盐岩	1.37	5.41	0.57	0.57	0.49	3.31	0.52	16.2
罗3	2933.10	Es <sup>4</sup> 上部	碳酸盐岩	1.05	4.97	0.55	0.57	0.47	1.02	0.26	18.5
罗11	3102.60	Es <sup>3</sup> 下部	碳酸盐岩	1.84	8.41	0.79	0.93	0.51	2.34	0.22	4.1
罗11	3126.25	Es <sup>3</sup> 下部	碳酸盐岩	2.16	6.71	0.79	0.85	0.53	7.11	0.39	2.0
罗11	3138.30	Es <sup>4</sup> 上部	碳酸盐岩	0.81	0.64	0.82	1.00	0.43	3.98	2.21	3.6
罗11	3169.50	Es <sup>4</sup> 上部	碳酸盐岩	1.34	1.12	0.82	1.03	0.34	10.18	3.15	4.0
罗11	3226.00	Es <sup>4</sup> 上部	碳酸盐岩	1.53	5.17	0.75	0.56	0.53	2.81	0.69	20.4
新渤深1	3298.00	Es <sup>3</sup> 下部	碳酸盐岩	2.57	9.39	0.73	0.95	0.50	1.06	0.10	1.4
新渤深1	3410.60	Es <sup>4</sup> 上部	碳酸盐岩	2.84	11.12	0.76	0.97	0.45	1.14	0.10	0.7
新渤深1	3414.50	Es <sup>4</sup> 上部	碳酸盐岩	0.56	0.36	0.93	0.89	0.58	6.05	0.79	5.1
新渤深1	3492.00	Es <sup>4</sup> 上部	碳酸盐岩	0.82	0.48	—	1.06	0.44	6.89	0.93	16.4
新渤深1	3496.50	Es <sup>4</sup> 上部	碳酸盐岩	0.82	0.68	0.97	0.96	0.45	6.35	1.36	16.3
王127	3059.60	Es <sup>4</sup> 上部	泥岩	4.02	29.07	—	0.81	0.39	0.08	0.32	1.2
王127	3118.44	Es <sup>4</sup> 上部	页岩	1.15	5.76	—	0.42	0.47	0.31	0.84	2.0
营斜94	3275.25	Es <sup>4</sup> 上部	泥岩	2.39	9.63	—	0.91	0.50	0.07	1.00	1.5
营斜94	3279.30	Es <sup>4</sup> 上部	泥岩	3.62	23.15	—	1.01	0.47	0.04	0.37	1.5
丰深1	3685.80	Es <sup>4</sup> 上部	泥岩	2.38	8.68	—	1.03	0.46	0.03	0.19	0.5
丰深1	3819.00	Es <sup>4</sup> 上部	泥岩	2.31	8.52	—	1.03	0.43	0.03	0.20	0.9
丰深1	3916.70	Es <sup>4</sup> 上部	泥岩	1.44	2.97	—	1.04	0.43	0.05	0.15	2.5
丰深1	4023.60	Es <sup>4</sup> 上部	泥岩	3.15	11.77	—	1.05	0.46	0.04	0.18	1.0
孤南43	3533.00	Es <sup>3</sup> 下部	泥岩	1.46	3.43	0.70	1.30	0.41	0.07	0.08	0.6
富15	2993.00	Es <sup>3</sup> 下部	页岩	8.20	53.23	0.49	1.38	0.25	0.24	0.06	1.2
桩27	3748.12	Es <sup>3</sup> 下部	泥岩	5.71	26.87	0.65	1.09	0.45	0.01	0.10	0.9
桩30	3661.37	Es <sup>3</sup> 下部	泥岩	6.97	40.03	0.62	1.12	0.45	0.13	0.05	1.3
义172	3528.00	Es <sup>3</sup> 下部	泥岩	2.57	12.46	0.74	1.17	0.41	0.24	0.06	0.4
桩31	3711.20	Es <sup>3</sup> 中部	泥岩	1.57	7.21	0.62	1.09	0.43	0.05	0.07	1.0
义东36	3308.00	Es <sup>3</sup> 中部	页岩	7.38	56.66	0.73	1.14	0.44	0.07	0.06	0.3
桩31	3424.40	Es <sup>1</sup>	泥岩	3.28	26.61	0.53	0.77	0.45	0.08	1.17	0.3
桩31	3429.80	Es <sup>1</sup>	页岩	3.43	26.91	0.54	0.88	0.48	0.06	0.41	0.3
义102	2861.00	Es <sup>1</sup>	页岩	3.42	25.96	0.60	1.10	0.15	0.17	0.41	0.5
罗651-11	1970.84	Es <sup>1</sup>	页岩	4.82	37.95	—	1.14	0.05	—	0.17	0.1

注: S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>—热解生烃潜量(mg 烃/g 岩石); R<sub>o</sub>—油浸镜质组反射率, 在未成熟样品中该数据仅供参考; OEP—奇偶优势, OEP=[(C<sub>i</sub>+6C<sub>i+2</sub>+C<sub>i+4</sub>)/(4C<sub>i+1</sub>+4C<sub>i+3</sub>)]<sup>(-1)<sup>i</sup>+1</sup>, 其中 i 为 C<sub>23</sub>以后正烷烃的主峰碳; 20S/(20S+20R)表示 C<sub>29</sub>甾烷 αα20S/(20S+20R); DBT/P—二苯并噻吩与菲的比值; 伽玛蜡烷指数—伽玛蜡烷/αβ-C<sub>30</sub>藿烷; C<sub>31</sub>MHI—2-甲基藿烷指数=2α-甲基-αβ 藿烷/(2α-甲基-αβ 藿烷+αβ 藿烷); 岩性依据 X 射线全岩矿物分析和偏光显微镜薄片鉴定; “—”表示该数据未测。

井等5件碳酸盐岩样品中, 2-甲基藿烷指数高达 16.2%~20.4%。由于 Es<sup>4</sup>上部碳酸盐岩形成于浅水透光、水体能量较低的沉积环境, 因而具有丰富的2-甲基藿烷。沉积学的研究表明(张林晔等, 2005), 自 Es<sup>4</sup>上部至 Es<sup>3</sup>下部沉积时期, 随着断陷活动的逐渐加强和气候转向温暖湿润, 湖盆从早期的干旱盐湖相沉积逐步扩大为半咸水—微咸水的半深湖—深湖相沉积, 湖盆的扩大和水体的加深不利于蓝细菌的生长发育, 因此 Es<sup>4</sup>~Es<sup>3</sup>自下而上2-甲基藿烷指数

迅速降低, 从罗3井、罗11井、新渤深1井的单井剖面中可以非常明显的看到这一点。罗3井在2933.10~2827.00 m 段随着湖盆的扩大和加深 C<sub>31</sub>MHI 从早期的16.2%~18.5%迅速降至1.9%~3.7%, 在后期只有0.6%~0.9%; 新渤深1井在3496.50~3298.00 m 段同样由早期的16.3%~16.4%迅速降至5.1%, 在后期降为0.7%~1.4%; 罗11井在3226.00~3102.60 m 段由早期的20.4%迅速降至后期的2.0%~4.1%。

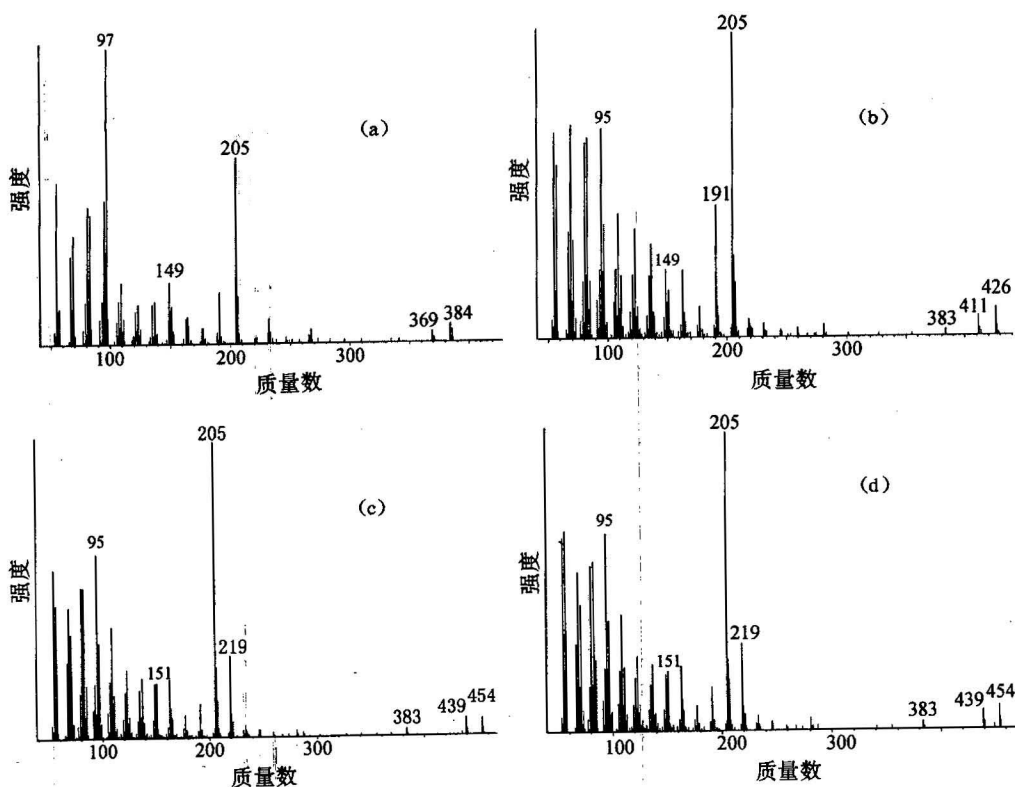


图2 罗3井2933.10 m井段Es<sup>4</sup>上部样品中几个2α-甲基藿烷系列化合物的质谱图

Fig. 2 Mass spectra of 2α-methylhopanes in the extract from well Luo-3, 2933.10 m, upper part of Es<sup>4</sup>

- (a)—2α-甲基-17α,22,29,30-三降藿烷;
- (b)—2α-甲基-17α,21β-藿烷;
- (c)—2α-甲基-17α,21β-二升藿烷,22S;
- (d)—2α-甲基-17α,21β-二升藿烷,22R
- (a)—2α-methyl-17α,22,29,30-trisnorhopane;
- (b)—2α-methyl-17α,21β-hopane;
- (c)—2α-methyl-17α,21β-bishomohopane, 22S;
- (d)—2α-methyl-17α,21β-bishomohopane, 22R

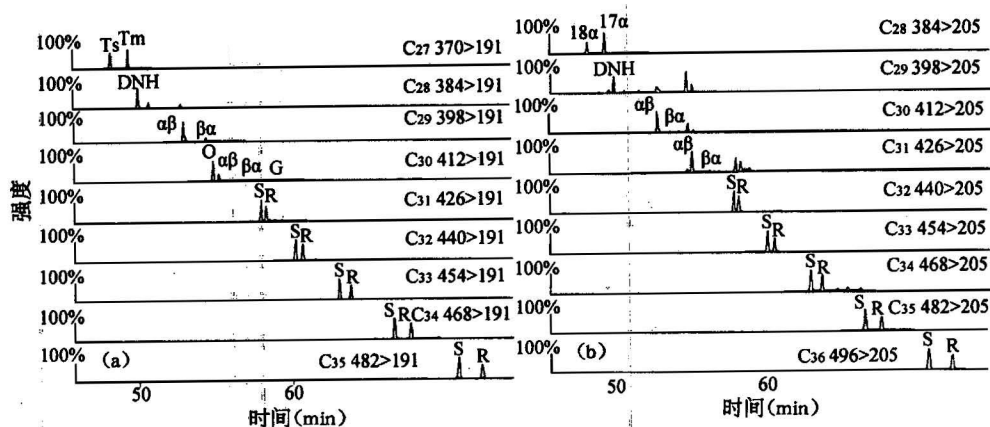


图3 罗3井2933.10 m井段Es<sup>4</sup>上部碳酸盐岩样品的C<sub>27</sub>~C<sub>35</sub>藿烷系列M<sup>+</sup>→191(a)和C<sub>28</sub>~C<sub>36</sub>2α-甲基藿烷系列M<sup>+</sup>→205(b)化合物的组成

Fig. 3 Distributions of hopanes (a) and 2α-hopanes (b) in the extract of carbonate source rock from well Luo-3, 2933.10 m, upper part of Es<sup>4</sup>. Data was obtained by MRM transitions M<sup>+</sup>→191 or M<sup>+</sup>→205 respectively

O—奥利烷; DNH—29,30-二降藿烷; G—伽玛蜡烷; S,R—藿烷或2α-甲基藿烷的两种立体构型22S和22R  
 O—Oleanane; DNH—29,30-bisnorhopane; G—gammacerane; S,R—the isomer 22S and 22R of hopane or 2α-hopanes

从图6中可以看到,随着成熟度增加,2-甲基藿烷指数有增加的趋势。本研究中所分析的成熟样品

均检测到了完整C<sub>28</sub>、C<sub>30</sub>~C<sub>36</sub>2α-甲基-17α,21β-藿烷系列,但在两个未成熟样品中,不仅2-甲基藿烷指数

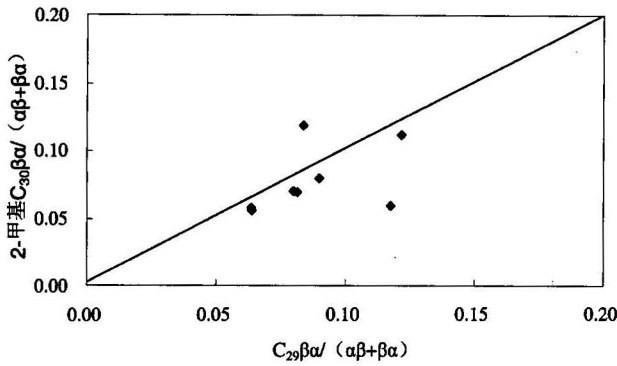


图 4 两类藿烷中30-降莫烷向30-降藿烷转化进程对比

Fig. 4 The isomerization of 30-nor mortanes to 30-nor hopanes of hopanes versus ones of 2 $\alpha$ -methylhopanes

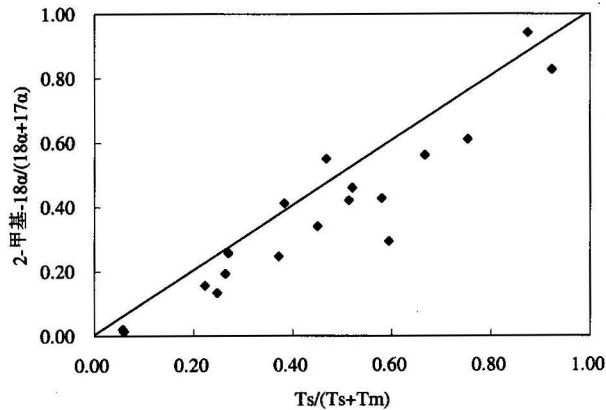


图 5 两类藿烷中22,29,30-三降藿烷的重排反应进程对比

Fig. 5 The rearrangement of 22, 29, 30-norhopanes of hopanes versus ones of 2 $\alpha$ -methylhopanes

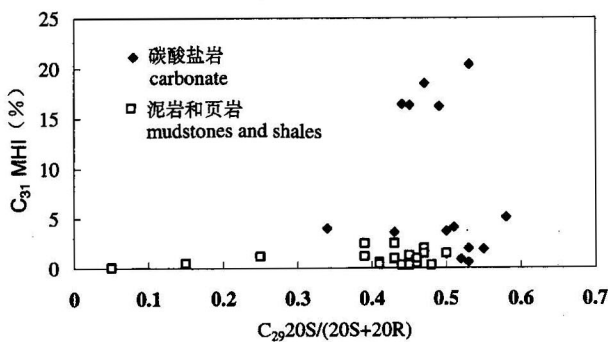


图 6 2-甲基藿烷指数  $C_{31}MHI$  与  $C_{29}$  甾烷  $20S/(20S+20R)$  之间的关系

Fig. 6 The 2-methylhopane index  $C_{31}MHI$  against the maturity indicator  $C_{29}20S/(20S+20R)$

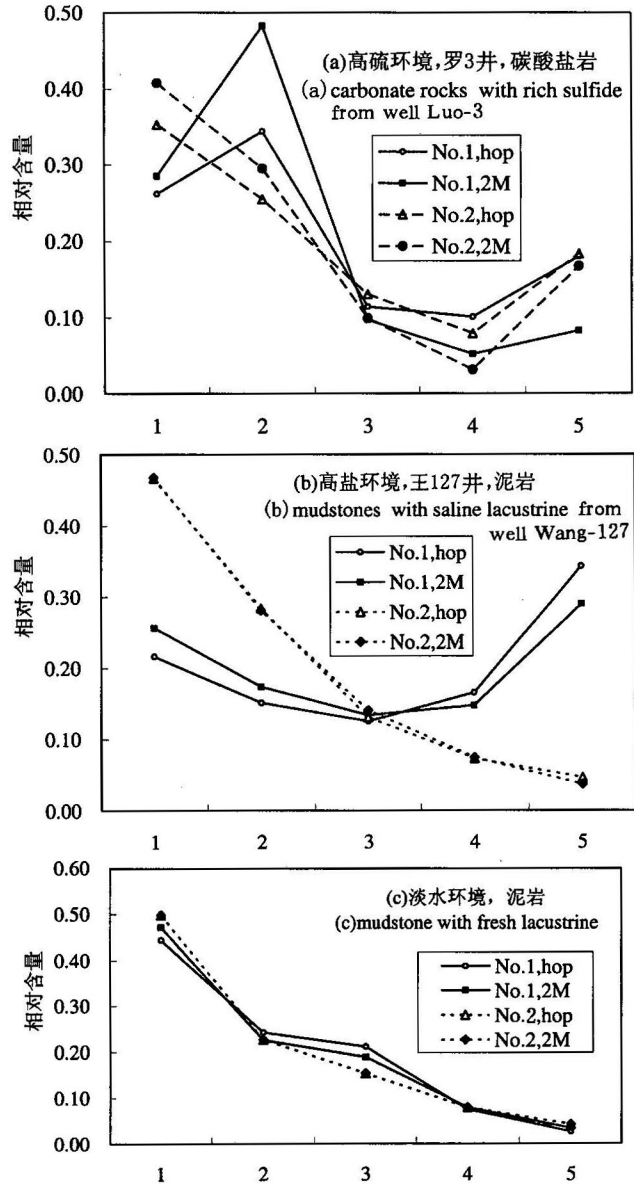


图 7 不同氧化还原条件下升藿烷与2-甲基升藿烷组成对比

Fig. 7 The comparison of hopanes and 2 $\alpha$ -methylhopanes under different redox conditions

hop—藿烷; 2M—2-甲基藿烷; 对于藿烷, 横坐标上的数字1~5分别代表  $C_{31} \sim C_{35}$  藿烷 ( $22S+22R$ ); 对于2-甲基藿烷, 1~5分别代表  $C_{32} \sim C_{36}$  2-甲基藿烷 ( $22S+22R$ )

hop—Hopane; 2M—2 $\alpha$ -methylhopane; No. 1~5 on x-axis represents  $C_{31} \sim C_{35}$  homohopanes ( $22S+22R$ ) or  $C_{32} \sim C_{36}$  2 $\alpha$ -methyl homohopanes ( $22S+22R$ ) respectively

极低, 为0.1%~0.5%, 而且高碳数的2 $\alpha$ -甲基藿烷缺失(表2)。在成熟度最低、 $C_{29}$  甾烷异构化参数  $20S/(20S+20R)$  只有0.05的罗651-11样品中, 仅检测到少量的  $C_{28}$ 、 $C_{30}$ 、 $C_{31}$  等三个2 $\alpha$ -甲基藿烷化合物, 未见更高碳数的2 $\alpha$ -甲基藿烷; 在成熟度稍高、 $C_{29}$  甾烷

表2 样品两类藿烷的组成

Table 2 The compositions of hopanes and 2-methylhopanes in some samples

样品号	C <sub>29</sub> 甾烷	C <sub>31</sub> ~C <sub>35</sub> -藿烷组成					C <sub>32</sub> ~C <sub>36</sub> -2-甲基藿烷组成				
	20S/(20S+20R)	C <sub>31</sub>	C <sub>32</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>34</sub>	C <sub>35</sub>	C <sub>32</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>34</sub>	C <sub>35</sub>	C <sub>36</sub>
罗3	0.53	0.33	0.24	0.13	0.09	0.21	0.42	0.30	0.14	0.04	0.10
罗3	0.52	0.29	0.23	0.13	0.09	0.25	0.35	0.30	0.12	0.08	0.14
罗3	0.55	0.34	0.23	0.12	0.08	0.23	0.42	0.32	0.09	0.05	0.12
罗3	0.50	0.35	0.25	0.13	0.08	0.18	0.41	0.30	0.10	0.03	0.17
罗3	0.49	0.26	0.34	0.11	0.10	0.18	0.29	0.48	0.10	0.05	0.08
罗3	0.47	0.30	0.51	0.08	0.05	0.06	0.22	0.69	0.05	0.02	0.02
GN43	0.41	0.44	0.24	0.21	0.08	0.03	0.47	0.23	0.19	0.08	0.03
义172	0.41	0.46	0.26	0.16	0.08	0.04	0.43	0.29	0.15	0.09	0.04
王127	0.39	0.47	0.28	0.13	0.07	0.05	0.47	0.28	0.14	0.07	0.04
王127	0.47	0.22	0.15	0.13	0.16	0.34	0.26	0.17	0.13	0.15	0.29
富15	0.25	0.50	0.23	0.15	0.08	0.04	0.53	0.24	0.13	0.07	0.03
义102	0.15	0.44	0.28	0.14	0.09	0.05	0.49	0.39	0.12	0	0
罗651-11	0.05	0.59	0.19	0.09	0.06	0.06	0	0	0	0	0

20S/(20S+20R)为0.15的义102样品中,则检测到了C<sub>28</sub>、C<sub>30</sub>~C<sub>34</sub>2 $\alpha$ -甲基藿烷,两个更高碳数的2 $\alpha$ -甲基藿烷缺失;在C<sub>29</sub>甾烷20S/(20S+20R)为0.25的富15样品和其他所有成熟岩样中,则完整分布着C<sub>28</sub>、C<sub>30</sub>~C<sub>36</sub>2 $\alpha$ -甲基藿烷。有研究表明,细菌藿烷四醇可以被结合进入干酪根,之后在后生作用过程中释放出藿烷(Peters et al., 1993)。从我们的分析结果来看,2 $\beta$ -甲基细菌藿烷多醇同样因其多羟基的结构主要赋存于干酪根中,并在随后的热降解生烃过程中逐渐释放出2-甲基藿烷;而且2-甲基藿烷从干酪根释放出的时间迟于藿烷,因为在义102和罗651-11两个未成熟岩样中已经出现了完整的C<sub>31</sub>~C<sub>35</sub>17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -藿烷。从表1和图6可以看到,成熟度对2-甲基藿烷指数的影响在碳酸盐岩中更为显著,当镜质组反射率R<sub>o</sub>为0.57%~0.97%时,2-甲基藿烷达到16.2%~20.4%;而对于泥质岩而言,当R<sub>o</sub>在0.53%~0.74%之间变化时,2-甲基藿烷指数始终维持在0.1%~2.0%。这表明古沉积环境可能是控制2-甲基藿烷丰度的首要因素,此后随着成熟度增加赋存在干酪根中的2-甲基藿烷逐渐释放出来,导致2-甲基藿烷指数增加;由于泥质岩中蓝细菌极不发育,因而即使成熟度增加干酪根大量裂解,2-甲基藿烷指数仍然很低。

可见,在济阳拗陷古近纪湖相沉积中,2-甲基藿烷的发育与古沉积环境关系最为密切,高丰度2-甲基藿烷仅出现在浅水、低能量的碳酸盐岩沉积环境中;随着成熟度增加,2-甲基藿烷指数增大,随着湖盆水体扩大和深度增加,2-甲基藿烷指数迅速减小;在整个生烃阶段泥质岩中2-甲基藿烷都不发育。

古沉积环境不仅决定了2-甲基藿烷的丰度,而且进一步决定了2-甲基藿烷的分布形式。图7分别表示出强还原性的高盐度、高含硫量咸水与弱还原性的淡水等沉积环境中C<sub>32</sub>~C<sub>36</sub>2-甲基藿烷与C<sub>31</sub>~C<sub>35</sub>藿烷的分布。可以看出,随着水体氧化还原程度的变化,C<sub>32</sub>~C<sub>36</sub>2-甲基藿烷与C<sub>31</sub>~C<sub>35</sub>藿烷具有共同的响应。图7a中的两个碳酸盐岩样品形成于高硫水体环境,DBT/P分别为7.28和3.31,藿烷和2-甲基藿烷均表现为五升藿烷高于四升藿烷,反映了强还原环境;图7b中的两个泥岩样品均形成于沙四上亚段高盐度水体环境,伽玛蜡烷指数分别为0.32和0.4,在盐度更高的深度为3118.44 m的样品中,藿烷和2-甲基藿烷均呈“船式”分布,保持原始生物骨架结构的五升藿烷在各自系列中含量最高,突显其极强的还原环境;图7c中的两个样品均形成于沙三段淡水环境,伽玛蜡烷指数仅为0.06~0.08,二者均呈阶梯式下降,显示较弱的还原环境。

### 3 结论

济阳拗陷古近系湖相沉积中普遍含有较为完整的2-甲基藿烷系列化合物,2-甲基藿烷的发育与古沉积环境的关系最为密切,高丰度2-甲基藿烷仅出现在浅水、低能量的碳酸盐岩沉积环境中,随着成熟度增加,2-甲基藿烷指数增大,随着湖盆水体扩大和深度增加,2-甲基藿烷指数迅速减小;在整个生烃阶段泥质岩中2-甲基藿烷都不发育。2-甲基藿烷具有与藿烷类似的组成和异构化过程,但异构化速率和热力学终点有所差别。2-甲基藿烷系列的组成和分布形式反映了水体氧化还原条件的变化。

## 参 考 文 献

- 邓宏文, 钱凯. 1993. 沉积地球化学与环境分析. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 18~28.
- 侯读杰, 王铁冠, 张一伟, 张林晔. 1997. 中国东部第三系陆相沉积中的甲基藿烷: 海侵指相的标志物? 地质论评, 43(5): 524~528
- 刘传联, 徐金鲤, 汪品先. 2001. 藻类勃发——湖相油源岩形成的一种重要机制. 地质论评, 47(2): 207~210.
- 孙镇城, 杨藩, 张枝焕, 等. 1997. 中国新生代咸化湖泊沉积环境与油气生成. 北京: 石油工业出版社, 179~215.
- 王秉海, 钱凯. 1992. 胜利油区地质研究与勘探实践. 东营: 石油大学出版社, 34~48.
- 张林晔, 孔祥星, 张春荣, 周文, 徐兴友, 李政. 2003. 济阳坳陷下第三系优质烃源岩的发育及其意义. 地球化学, 32(1): 35~42.
- 张林晔, 刘庆, 张春荣. 2005. 东营凹陷成烃与成藏关系研究. 北京: 地质出版社, 8~34.
- 朱光有, 金强, 张水昌, 戴金星, 张林晔, 李剑. 2004. 东营凹陷沙河街组湖相烃源岩的组合特征. 地质学报, 78(3): 416~425.
- 朱扬明, 苏爱国, 梁狄刚, 程克明, 翁焕新, 彭德华. 2003. 柴达木盆地咸湖相生油岩正烷烃分布特征及其成因. 地球化学, 32(2): 117~123.
- Brocks J J, Summons R E, Logan G A, et al. 2003a. Composition and syngeneity of hydrocarbons molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion years old Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(22): 4289~4319.
- Brocks J J, Buick R, Summons R E, et al. 2003b. A reconstruction of archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 Ga Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(22): 4321~4335.
- Hughes W B, Holba A G, Dzou L I P. 1995. The ratio of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3581~3598.
- Peters K E, Moldowan J M. 1993. *The Biomarkers Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs NJ.
- Summons R E, Jahnke L L. 1990. Identification of the methylhopanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 247~251.
- Summons R E, Jahnke L L, Hope J M. 1999. 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature*, 400: 554~557.
- Sinninghe Damste J S, de Leeuw J W. 1990. Analysis, structure and geochemical significance of organically bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. *Organic Geochemistry*, 16: 1077~1101.
- Xie Shucheng, Richard D Pancost, Yin Hongfu, et al. 2005. Two episodes of microbial change coupled with Permo/Triassic faunal mass extinction. *Nature*, 434: 494~497.

## 2-Methylhopanes as Biomarkers for Depositional Environment in the Lacustrine Basin

WANG Guangli<sup>1,2)</sup>, WANG Tieguan<sup>1)</sup>, ZHANG Linye<sup>2)</sup>, WANG Zhong<sup>2)</sup>

1) Key Laboratory for Petroleum Formation Mechanisms, Petroleum University of China, Beijing, 102249

2) Institute of Geological Sciences, Shengli Oilfield Co. Ltd, Dongying, Shandong, 257015

### Abstract

In this paper, abundant and complete  $C_{28} \sim C_{36} 2\alpha$ -methylhopane series are identified in the Jiyang Eocene lacustrine deposition with the GC-MS and GC-MS-MS. 2-methylhopanes from 2-methylbacteriohopanepolyols (2-methyl-BHPs) may be regarded as biomarkers for cyanobacteria (Summons, et al, 1999). 2-methyl-BHPs are bonded into kerogen during diagenesis and subsequently released due to thermal degradation of kerogen. Isomerization of 2-methylhopanes is trending in line with that of hopanes with the increase of maturity except some differences in velocity and equilibrium points. The abundance of 2-methylhopanes may be controlled by depositional environments; they are prominent only in carbonate deposition formed in a shallow environment with low energy; the 2-methyl hopanes index ( $C_{31}$  MHI) increases with the maturity and decreases with expansion and deepening of the lake.  $C_{31}$  MHI is always low in mudstones and shales. It is also showed that the distributions of 2-methylhopanes are related with the redox condition of the water. Therefore, the study on 2-methylhopanes is useful to rebuilding a depositional environment as well as precise ascertainment of effective source rocks in oil exploration.

**Key words:** 2-methylhopanes; saline lacustrine; carbonate; redox condition; Jiyang super-depression; GC-MS-MS