

文章编号: 1009-3850(2009)02-0055-05

贵州瓮安陡山沱组磷块岩生物标志物特征 及对沉积环境的指示

密文天¹, 林 丽¹, 周玉华², 付修根³, 马叶情¹

(1. 成都理工大学 沉积地质研究院, 四川 成都 610059; 2. 贵州瓮福磷矿, 贵州 福泉 550508; 3. 成都地质矿产研究所, 四川 成都 610082)

摘要: 贵州瓮安新元古界陡山沱组磷块岩中发现的瓮安生物群主要包括多细胞藻类、蓝菌、疑源类、后生动物休眠卵及胚胎、管状后生动物和两侧对称的后生动物等化石类型。对瓮安陡山沱组磷块岩的有机地球化学分析表明, 烃类有机组分包括正构烷烃、萜类、甾类和类异戊二烯烃。正构烷烃主峰为 C_{21} , 碳数分布范围宽; OEP 值为 1.03, 接近 1。Pr/Ph 比值为 0.95, 植烷略显优势。规则甾烷呈不对称的“V”字形分布, 表现为 $C_{27} > C_{29} > C_{28}$ 的分布特征。 C_{27} 占优势可能是由大量的带刺疑源类所致。生物标志物特征指示瓮安陡山沱组磷块岩中的有机物来源于藻类和细菌, 显示还原性、较高盐度的成磷沉积环境。

关键词: 陡山沱组; 磷块岩; 生物标志物; 沉积环境

中图分类号: P597

文献标识码: A

瓮安生物群发现于贵州瓮安震旦系陡山沱组含磷地层中, 包含多细胞藻类、蓝菌、疑源类、后生动物休眠卵及胚胎、海绵动物、管状后生动物和两侧对称的后生动物等化石类型^[1~4]。前人对瓮安生物群的沉积环境和保存环境进行了较多的探讨。解启来^[5]认为沉积期后的改造作用对瓮安陡山沱组磷块岩保存的原生沉积信息影响不大。聂文明等^[6]认为深海洋流上涌为磷块岩沉积提供了磷质来源。Stepher 等^[7]认为陡山沱期的磷酸盐化事件分为两个不同的沉积阶段, 导致化石保存水平有差异, 精细细胞结构的得以保存与磷酸盐化的特殊环境有关。目前, 从分子化石角度对陡山沱组磷块岩进行的研究较少, 本文从瓮安陡山沱组磷块岩中保留的生物标志物入手, 探讨其生物母源特征和沉积环境。

1 地质背景

瓮安磷矿位于贵州省中部瓮安县、福泉县境内。磷块岩产于震旦系陡山沱组中, 区内出露地层有前震旦系板溪群、下震旦统南沱组、上震旦统陡山沱组和灯影组。

陡山沱组沉积于南沱组冰碛岩之上, 下伏于灯影组碳酸盐岩^[8]。陡山沱组自下而上分为三个岩性段:

第一岩性段 (A 矿层段): 厚 5.67 m, 为薄层状和条带状磷块岩层;

第二岩性段 (夹层段): 下部为细晶白云岩和角砾状含磷白云岩, 上部为硅质岩, 厚 2.1 m;

第三岩性段 (B 矿层段): 为主要磷矿层, 厚 19.11 m, 自下而上依次为厚层黑色块状磷块岩、白云质碎屑磷块岩和纹层状白云岩。瓮安生物群化石常出现在陡山沱组上磷矿层中, 故测试样品采自第三岩性段下部的磷块岩中。

收稿日期: 2008-11-21

作者简介: 密文天 (1982-), 男, 博士生, 主要从事古生物学与地层学研究。E-mail: mjwenti@1982@163.com

2 测试方法

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,并用蒸馏水冲洗岩石表面松散物质。样品的抽提及饱和烃的测定均在中国科学院广州地球化学研究所有机分析测试中心完成。饱和烃生物标志化合物的分析是在 Finnigan Voyage 型色谱-质谱联用仪上进行。色谱柱为 DB5-M 型毛细管 (30m×0.32mm×0.25 μ m),氦气作载体。升温程序:饱和烃起始温度为 35 $^{\circ}$ C,以 10 $^{\circ}$ C/m 升至 120 $^{\circ}$ C,然后再以 3 $^{\circ}$ C/m 升至 300 $^{\circ}$ C,恒温 30min。离子源温度为 200 $^{\circ}$ C,色谱质谱温度为 250 $^{\circ}$ C。质谱扫描方式为全扫描和多离子检测方式。

3 生物标志物特征及生物学意义

在地质作用下,生物体中有机化合物分子通过发生成分和结构的变化来达到热力学上的稳定以适应新的地质环境。生物标志物具有特定的分类意义,与特定种类的有机体之间有成因联系。经检测,磷块岩烃类有机组分中含有正构烷烃、萜烷、甾烷、类异戊二烯烃等化合物,利用它们可以追溯其生物母质并反映古环境。

3.1 正构烷烃与类异戊二烯烃

正构烷烃的主峰碳数和奇偶优势 OEP 值等参数可以反映有机母质的生源构成、演化状况和沉积环境等信息。研究表明,低碳数正构烷烃与低等浮游生物、藻类的脂肪酸生源有关。TIC 质量色谱图(图 1)表明,正构烷烃分布特征为峰型前高后低,分布范围宽($nC_{12} \sim nC_{37}$),主峰碳 nC_{21} ,呈单峰型分布。OEP 值 1.03 奇偶优势比接近于 1,无奇偶优势或具有微弱的奇偶优势。主峰碳数 C_{21} ,为水生环境的标志; C_{19} 相对丰度较高,表明有机质的来源可能是以蓝藻细菌为主的低等菌藻类生物^[9]。

轻烃与重烃组分含量 $C_{21} / C_{22} +$ 比值为 0.83

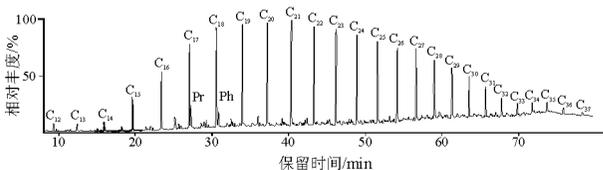


图 1 样品 TIC 质量色谱图

Fig 1 Gas chromatographic mass spectro graphic diagram of the sample TIC

显示重烃组分略占优势的特征; ($C_{21} + C_{22} / C_{29}$) 值为 1.87。低等浮游生物(如细菌和藻类)的 $\sum nC_{21} - \sum nC_{22} +$ 值一般均大于 1^[10], 但本研究中却出现小于 1 的情况,原因可能是:在蓝藻及螺旋藻实验热解产物组分分析中出现高碳数正构烷烃峰群,蓝藻细胞并不具有蜡质,占蓝藻细胞成分相当大比例的光合片层等膜结构中的类脂物是其热解产物中高碳数正构烷烃的来源^[11,12]。所以瓮安磷块岩有机质重烃组分略占优势是由于藻类和细菌的细胞器中生物膜类脂物输入导致的,这与瓮安生物群中发现的大量的丝状及球状蓝菌细菌类化石的情形相一致^[13]。正构烷烃整体分布特征表明,磷块岩中有机质生源构成是以藻类和细菌等低等水生生物为主。

类异戊二烯烃中,具有结构上的稳定性和较高含量的姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)也被检出,它们的比值常成为油源对比和沉积环境分析的指标。检测出 Pr/Ph 值为 0.95 略显植烷优势; Pr/nC_{17} 值为 0.16 Ph/nC_{18} 值为 0.14

3.2 萜类化合物

$m/491$ 质量色谱图(图 2)所示,检测出了一定含量的三环萜烷系列、五环三萜烷系列有机化合物。

三环萜烷没有特殊的前身物,大多认为来自细菌等微生物或藻类,它比藿烷抵抗生物降解的能力强;王玉华等认为它来源于原生动细胞膜,有较高的热稳定性^[14]。样品中的长链三环萜烷碳数分布范围在 $C_{19} \sim C_{29}$ 内,丰度不高。主要有 C_{20} , $13\beta(H)$, $14\alpha(H)$ - 三环萜烷 ($C_{20}H_{36}$); C_{21} , $13\beta(H)$, $14\alpha(H)$ - 三环萜烷 ($C_{21}H_{38}$); C_{22} , $13\beta(H)$, $14\alpha(H)$ - 三环萜烷 ($C_{22}H_{40}$), C_{25} , $13\beta(H)$, $14\alpha(H)$ - 三环萜烷 ($C_{25}H_{46}$) 等。三环萜烷主要存在于浅海相^[15],它的存在反映了浅海的细菌与藻类作用的成磷环境。并未检测出碳数大于 C_{30} 的更长的长链三环萜烷,这可能是由于高演化阶段侧链断裂导致。

磷块岩有机质中含有较多的五环三萜烷化合物,包括藿烷系列和非藿烷系列,主要为藿烷系列。藿烷类化合物被认为主要来源于原核生物或细菌,细菌藿四醇是藿烷类化合物的前身^[16]。样品中以藿烷结构为骨架的五环三萜烷碳数集中分布在 $C_{27} \sim C_{31}$ 。包括 C_{27} 的 $18\alpha(H)$ -22,29,30-三降新藿烷 (T_9), $17\alpha(H)$ -22,29,30-三降藿烷 (Tm); $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -30-降藿烷 (C_{29}); $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -藿烷 (C_{30}); $22S$ - $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -30-升藿烷 (C_{31}); $22R$ - $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -30-升藿烷

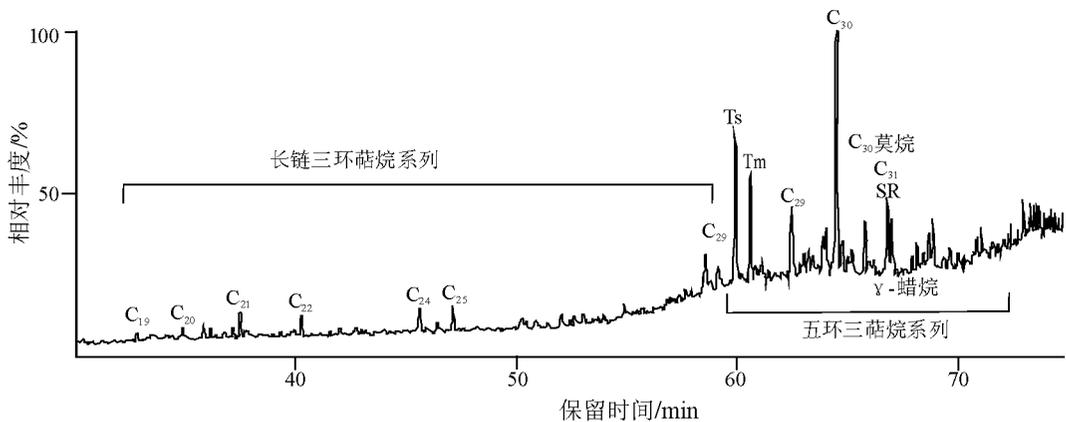


图 2 样品 m/z 191 质量色图谱

Fig 2 Gas chromatographic mass spectrographic diagram of the sample m/z 191

(C_{31}); 17β (H), 21α (H)-莫烷(C_{30}), 其中 C_{30} 藿烷含量最高, $C_{31}R/(S+R)$ 值为 0.68。可见, 瓮安磷块岩中大量五环三萜类化合物的存在是细菌对有机质沉积的贡献。

T_s/T_m 是反映样品成熟度的指标, 在后生作用阶段, T_s 的稳定性比 T_m 的好, T_s 的分子能比 T_m 高 4.4 kCal/mol^[17-19]。因此, T_s/T_m 随着有机质成熟度的增加而增大, 本样品 T_s/T_m 为 1.44, 说明成熟度较高。

3.3 甾类化合物

在沉积岩成岩过程中, 由于特殊的碳骨架和热稳定性, 甾类化合物结构不易发生变化, 通过甾烷分布可以判断古环境和有机质的来源。甾烷主要代表真核生物(藻类、浮游生物和高等植物)的输入, 在规则甾烷中, C_{27} 甾烷优势表征低等水生生物和藻类有机质的输入较多, C_{29} 甾烷优势说明输入的陆生高等植物占主导地位^[15-20]。磷块岩中检测出孕甾烷系列(C_{21} 、 C_{22})、规则甾烷($C_{27} \sim C_{29}$)和重排甾烷系列(图 3), 主要以规则甾烷为主。在规则甾烷中, C_{27} 甾烷占优势, 规则甾烷呈不对称的“V”字形分布, 表现为 $C_{27} > C_{29} > C_{28}$ 的分布特征, 这可能是由低等水生生物和藻类大量输入引起的。 C_{29} 甾烷的异构化使 $20S/(20S+20R)$ 的值达到 0.36 可能是高成熟有机质导致 C_{29} 甾烷成熟度指标的“倒转”引起的^[21]。

甾源类可以分为带刺甾源类和光球甾源类。郝诒纯等认为带刺甾源类与现代的沟鞭藻有亲缘关系, 而光球甾源类与浮游绿藻有亲缘关系^[22]; 孟凡巍等在肯定上述对应关系的同时, 进一步认为前寒武纪的 C_{29} 甾烷优势很可能是来源于与现代的浮游绿藻有亲缘关系的光球甾源类, 而 C_{27} 甾烷优势很可

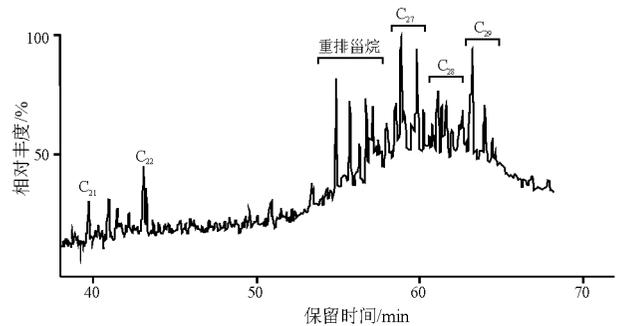


图 3 样品 m/z 217 质量色图谱

Fig 3 Gas chromatographic mass spectrographic diagram of the sample m/z 217

能是来源于与现代的沟鞭藻有亲缘关系的带刺甾源类^[23]。结合瓮安生物群化石中存在数十种浮游大型带刺甾源类化石的现象, 陡山沱组磷块岩样品的 C_{27} 甾烷优势可能是瓮安生物群中大量出现的带刺甾源类作为生物母源的反映。

4 生物标志物对沉积环境的指示

4.1 较高的盐度

在检测出的五环三萜烷中, 还有非藿烷结构的伽马蜡烷, 其与 C_{30} 藿烷的比值为 0.18。伽马蜡烷是咸水还原沉积环境的标志物, 这种环境适合于含四膜虫醇微生物的生存, 伽马蜡烷通过还原四膜虫醇而形成; 而四膜虫醇存在于某些原生动物和光合细菌的细胞膜中, 所以伽马蜡烷具有明显的生源意义^[12-16]。磷块岩有机质中发现伽马蜡烷再次说明了细菌等微生物是有机质的生物母源, 同时指示当时的成磷环境为具有较高盐度的水体沉积环境。

4.2 浅海环境

孟凡巍等认为分异度大的带刺甾源类分布在浅

海,而分异度低的光球疑源类分布在滨海或远岸深水。浅海出现光球疑源类与带刺疑源类的组合,远海分布光球疑源类, C_{27} 规则甾烷/ C_{29} 规则甾烷 > 1 ,代表浅海输入; C_{27} 规则甾烷/ C_{29} 规则甾烷 < 1 ,代表河口或远岸深水输入^[23]。样品中 C_{27} 规则甾烷/ C_{29} 规则甾烷值为 1.17,表明为浅海的沉积环境。

4.3 还原性

叶绿素和藻菌中的藻菌素在微生物作用下能分解出植醇。Didyk认为缺氧条件下有利于 C_{20} 异戊二烯骨架的保存,产生低姥植比;而氧化条件下 C_{20} 骨架化合物由于较强的降解作用不能完全保存,造成高姥植比; $Pr/Ph < 1$ 指示缺氧还原沉积环境,而 $Pr/Ph > 1$ 则指示氧化条件^[24,25]。样品的 Pr/Ph 值(0.95)虽然略小于 1,但由于 Pr/Ph 值会随热演化程度的增高逐渐变大^[26],考虑到样品有机质热演化程度,有机质形成时的 Pr/Ph 初始值应小于测试分析结果,表明烃类形成于较强的还原环境。

5 结论

贵州瓮安陡山沱组磷块岩含有的正构烷烃、类异戊二烯烃、萜类化合物和甾类化合物等生物标志物及其组合特征指示有机物的主要来源是藻类和细菌,磷块岩的形成有菌藻类微生物参与。 C_{27} 甾烷优势可能与带刺疑源类的贡献有关; C_{27} 规则甾烷/ C_{29} 规则甾烷 > 1 反映了瓮安地区陡山沱组磷块岩形成于浅海低等水生生物繁盛的含磷沉积环境。生物标志物指示出较高盐度和还原性的环境。

参考文献:

[1] 刘鹏举,尹崇玉,唐烽,等.瓮安生物群中后生动物化石研究进展及问题讨论[J].地质评论,2007,53(6):728-735.

[2] XIAO H S, ZHANG Y, KNOLL A H. Three-dimensional preservation of algae and animal embryos in a Neoproterozoic phosphorite[J]. Nature, 1998, 391(6667): 553-558.

[3] CHEN JY, BOTTJER D J, OLIVERI P, et al. Small bilaterian fossil from 40 to 50 million years before the Cambrian[J]. Science, 2004, 305(5681): 218-222.

[4] CHEN J, BOTTJER D J, DAVIDSON E H, et al. Phosphatized polar ice-forming embryos from the Precambrian of Southwest China[J]. Science, 2006, 312(5780): 1644-1646.

[5] 解启来,陈多福,漆亮,等.贵州瓮安陡山沱组磷块岩稀土元素地球化学特征与沉积期后变化[J].沉积学报,2003,21(4): 627-633.

[6] 聂文明,马东升,潘家永,等.黔中新元古代一早寒武世含磷岩系 $\delta^{13}C$ 变化及其古海洋意义[J].南京大学学报(自然科学版),2006,42(3): 257-268.

[7] DORNBOS S Q, BOTTJER D J. Environmental controls on the taphonomy of phosphatized animals and animal embryos from the Neoproterozoic Doushanuo Formation, Southwest China[J]. Palaeos, 2006, 21: 3-14.

[8] YIN C Y, TANG F, LU Y Q, et al. U-Pb zircon age from the base of the Ediacaran Doushanuo Formation in the Yangtze Gorges, South China: constraint on the age of Marinoan[J]. Episodes, 2005, 28(1): 48-49.

[9] C巴克.石油勘探中的有机地球化学[M].北京:石油工业出版社,1982.

[10] 温汉捷,袁愉卓,姚林波,等.中国若干下寒武统高硒地层的有机地球化学特征及生物标志物研究[J].地球化学,2000,29(1): 28-34.

[11] 黄第藩,赵孟军,张水昌,塔里木盆地满加尔油气系统下古生界油源油中蜡质烃来源的成因分析[J].沉积学报,1997,15(2): 6-13.

[12] 殷纯焜,张昀,姜乃煌.贵州瓮安新元古代陡山沱组磷块岩中的有机化合物[J].北京大学学报(自然科学版),1999,35(4): 509-517.

[13] 尹崇玉,柳永清,高林志,等.震旦(伊迪卡拉)纪早期磷酸盐化生物群:瓮安生物群特征及其环境演化[M].北京:地质出版社,2007.

[14] 王玉华,侯启军,孙德君,等.柴达木盆地北缘地区中生代地层油气生成与资源评价[M].北京:科学出版社,2004.

[15] 王启军,陈建渝.油气地球化学[M].北京:中国地质大学出版社,1988.

[16] 陈义才,沈忠民,罗小平.石油与天然气有机地球化学[M].北京:科学出版社,2007.

[17] AMANE W, HDEKI N. Geochemical characteristics of terrigenous and marine sourced oils in Hokkaido, Japan[J]. Organic Geochemistry, 1998, 28(1-2): 27-41.

[18] SEFERT W K, MOLDOWAN J M. Applications of sterane terpanes and monaromatics to the maturation, migration and source of crude oils[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1978, 42(1): 77-95.

[19] KOLACZKOWSKA E, SHOUGUI N E, WATT D S, et al. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rear ranged 17α - and 17β -hopane isomers using molecular mechanics calculations[J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(4-6): 1033-1038.

[20] HUANG W Y, MENSCHEN W G. Sterols as ecological indicators[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979, 43(5): 739-745.

[21] 陈世加,王廷栋,黄清德,等. C_{27} 甾烷成熟度指标的“倒转”及其地质意义[J].天然气地球科学,1997,8(1): 28-30.

[22] 郝诒纯,茅绍智.微体古生物学教程[M].武汉:中国地质大学出版社,1989.

[23] 孟凡巍,周传明,燕夔,等.通过 C_{27}/C_{29} 甾烷和有机碳同位素来判断早古生代和前寒武纪的烃源岩的生物来源[J].微体古生物学报,2006,23(1): 51-56.

[24] DIDYK B M, SMONEIT B R T, BRASSELL S C, et al. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation[J]. Nature, 1978, 272: 216-222.

- [25] VOLKMAN J K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter [J]. *Organic Geochemistry* 1986, 9 (3): 83—99
- [26] TEN HAVEN H L, DE LEEUW J W, RULIKOTTER J et al. Restricted utility of the Pristane/Phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator [J]. *Nature*, 1987, 330: 641—643.

Biomarkers of the Phosphorites and their indicators of the sedimentary environments of the Doushan tuo Formation in Weng'an, Guizhou

MI Wen-tian¹, LIN Li¹, ZHOU Yu-hua², FU Xiu-ge¹, MA Ye-qing³

(1. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China;
2. Weng'an Fuquan Phosphorus Mine Company, Fuquan 550508, Guizhou, China; 3. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610082, Sichuan, China)

Abstract: The fossil assemblages of the Weng'an biotas identified in the Phosphorites from the Neoproterozoic Doushan tuo Formation in Weng'an, Guizhou consist of multicellular algae, cyanobacteria, Acritarchs, dormant eggs and embryos of metazoans, abularmetazoans and bilateral metazoans and so on. The organic geochemical analysis of the phosphorite samples collected from the Doushan tuo Formation in Weng'an has disclosed that the hydrocarbon fractions contain n-alkanes, terpanes, steranes, and isoprenoid hydrocarbons. The distribution of n-alkanes displays the highest peak of nC_{21} , and a wide range of carbon atom numbers. The OEP value equals to 1.03, and the Pr/Ph ratio equals to 0.95, indicating the phytane dominance. The sterane contents of $C_{27} > C_{29} > C_{28}$ shows the distribution of asymmetrical "V" shape. The dominance of C_{27} may be caused by abundant acritarchs. The biomarkers cited above indicate that the organisms in the phosphorites are mostly derived from algae and bacteria. Some of the biomarkers also suggest the reducing and high-salinity sedimentary environments of phosphorites.

Key words: Doushan tuo Formation; phosphorite; biomarker; sedimentary environment