

未熟—低熟油的 形成与成因机制

FORMATION

AND

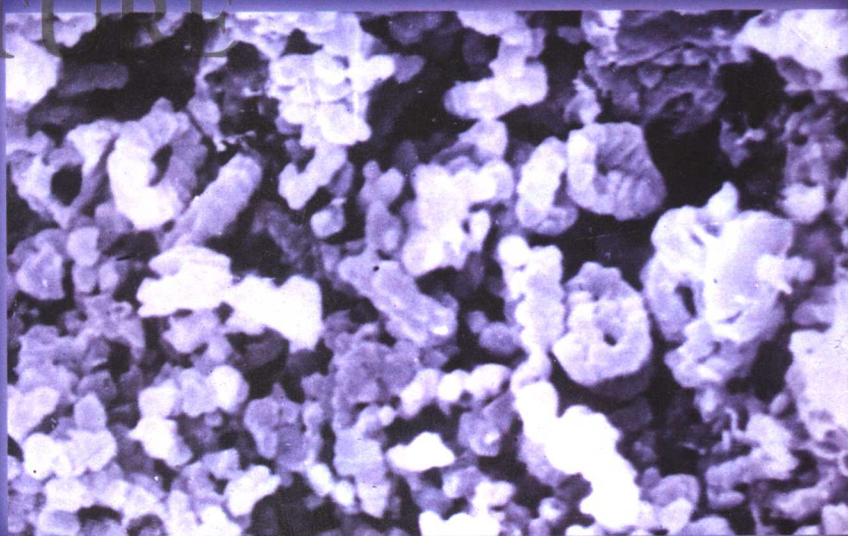
宋一涛 吴庆余 周文 著

GENETIC MECHANISM

OF

IMMATURE

OIL



石油大学出版社

未熟—低熟油的形成 与成因机制

宋一涛 吴庆余 周 文 著

石油大学出版社

内 容 提 要

未熟—低熟油指非干酪根晚期热降解生成的烃类,其形成与成因机制的研究对完善与发展油气成因理论、扩大油气勘探领域有重要的理论与实际意义。本书采用多学科结合研究的方式,通过藻类等现代生物的生化生烃及热模拟,现代淤泥及未熟、低熟烃源岩的生烃热模拟,以胜利油区陆相块断盆地6个凹陷第三系的典型地区为实例,系统研究了从成岩作用早期至成熟油气生成阶段石油形成的全过程,剖析了有机质富集层烃源岩的地化特征及5种沉积环境未熟—低熟油的成因机制,提出了新的生烃阶段并建立了新的生烃模式,总结了低熟油形成的地质—地球化学规律。

本书可供从事石油地质与地球化学科研工作以及从事油气勘探的科技人员参考,也可作为石油高等院校师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

未熟—低熟油的形成与成因机制/宋一涛,吴庆余,周文著. —东营:
石油大学出版社,2004.5

ISBN 7-5636-1546-6

I. 未... II. 宋... III. 低成熟油-含油气盆地-油气藏-形成-东营市
IV. P618.130.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第020972号

书 名: 未熟—低熟油的形成与成因机制

著 者: 宋一涛 吴庆余 周 文

责任编辑: 李 锋(电话 0546—8392791)

封面设计: 傅荣治(电话 0546—8391805)

出 版 者: 石油大学出版社(山东 东营,邮编 257061)

网 址: <http://sunctr.hdpu.edu.cn/~upcpress>

电子信箱: bianwn@mail.hdpu.edu.cn

印 刷 者: 石油大学印刷厂

发 行 者: 石油大学出版社(电话 0546—8392563)

开 本: 185×260 印张: 20.875 字数: 519千字

版 次: 2004年5月第1版第1次印刷

定 价: 50.00

前 言

20 世纪 70 年代末期,著名地球化学家 B·P·蒂索和 D·H·威尔特系统地提出了干酪根晚期热降解生烃理论,他们在研究有机质的演化及油气的形成途径时指出有机质演化经历了成岩作用早期的微生物降解阶段,并认为这一阶段微生物的作用主要是使沉积有机质转化为干酪根的前身物,进而形成干酪根。干酪根又在进一步的埋藏及温度、压力等作用下成熟演化,达到“生油门限”时(通常镜质体反射率 R_o 值为 0.5%)开始热降解生烃,随后进入生油高峰(R_o 值约为 0.8%~1.0%)。该理论认为石油主要来自不可溶有机质——干酪根的晚期热降解。干酪根晚期热降解生烃理论提出后被世界各国石油地质界及地球化学界普遍接受并应用于石油成因研究及油气勘探,成功地指导了常规油气勘探实践,为油气资源评价提供了依据。

然而,随着油气勘探的发展及对油气有机成因的深入研究,在世界各地不断地发现来源于非干酪根晚期热降解的石油,称为未成熟油(immature oil),由于未成熟油向成熟油的演化是一种渐变过程,所以在实际研究中又称为未熟—低熟油,如加拿大波弗特—马更些盆地第三系的轻质油和凝析油、美国加利福尼亚圣玛丽亚盆地第三系高硫原油等。我国自 20 世纪 80 年代初期以来也有大量的关于发现未熟—低熟油及研究其特征和成因的报道,如史继扬(1982)在胜利油田发现低熟油,傅家谟、盛国英、江继刚(1985)在江汉膏盐沉积盆地发现高硫未熟—低熟油,黄第藩(1987)、秦匡宗(1987)、周光甲(1987)、王铁冠(1990,1995)、宋一涛(1987,1991)等先后著文对未熟—低熟油的特征及成因进行了研究。未熟—低熟油的发现与研究是对干酪根晚期热降解生烃理论的挑战,使人们重新思考有关石油成因的一些重要问题。干酪根晚期热降解生烃是石油形成的重要途径,但不是惟一的途径,许多地区的低熟烃源岩在 R_o 值 $<0.5\%$ 时就可以达到生油高峰,未熟—低熟油显然不是干酪根晚期热降解的产物。由于未熟—低熟油的成因机制与常规油气不同,对其形成与成因机制的研究必然会进一步发展和完善石油成因理论,改进油气资源评价技术,扩大油气勘探领域。

胜利油区是我国第二大油气区,也是我国最早发现低熟油的陆相盆地,其低熟油资源量十分丰富,约在 10 亿吨以上。史继扬(1982)在胜利油田发现低熟油的报道引起了地球化学家及地质家的极大重视,周光甲(1987)、宋一涛(1987,1991)、洪志华(1989)、张春荣(1989)、陈致林(1989)、张林晔(1998)等先后撰文对胜利油区未熟—低熟油进行了研究。

本书是系统研究未熟—低熟油成因的专著,也是对陆相盆地不同成因类型未熟—低熟油形成实例剖析的科研成果。笔者自 1987 以来,与同事一起对未熟—低熟油的特征、成因、分布规律等进行了长期艰苦的研究与探索。全书是在取得大量模拟实验及地球化学、地质资料的基础上完成的,是未熟—低熟油多学科交叉研究、理论与实践相结合的典型实例。

本书以胜利油区陆相块断盆地为例,从研究油气的形成途径入手,通过成岩作用早期多种现代生物的生化生烃模拟及热模拟,不同沉积环境现代淤泥及未熟、低熟烃源岩的生烃热模拟与烃源岩自然演化剖面对比,系统研究了从成岩作用早期至成熟油气形成阶段石油形成的全过程,剖析了胜利油区半咸—咸水(膏盐)、半咸—咸水、半咸水、微咸—半咸水、微咸水 5 种沉积环境低熟油的成因机制,建立了多种有机质富集层及 5 种不同成因类型低熟油的判识标志。在上述基础上总结了胜利油区未熟—低熟油形成的地质—地球化学规律,突破了干酪根晚

期热降解生烃理论,揭示了石油形成的早期、多期连续性,提出了新的生化生烃阶段及生化、未成熟、低成熟、成熟的“四段式”生烃模式。

本书包括以下6个方面的内容:

1. 通过多种生化模拟研究了沉积早期有机质的生化生烃作用及成岩作用早期厌氧菌对有机质的成烃转化作用,证实成岩作用早期液态烃类的生成及生化生烃阶段的存在。

2. 对沟鞭藻、颗石藻、葡萄藻、松叶、原生动物梨形四膜虫等16种现代生物进行了系列生烃热模拟,研究了各种生物的生烃特征及生烃机理,并发现了新的生物标志物。

3. 根据富藻现代淡水湖底淤泥及半咸—咸水等四种不同沉积环境未熟、低熟烃源岩的加水加压热模拟,并结合不同强度有机溶剂对烃源岩的定量抽提,研究了4种不同沉积环境未熟—低熟油的生烃机理,提出藻类有机质的早期、多期连续生烃机制,并证实咸水(膏盐)、半咸—咸水、半咸水及微咸—半咸水富藻低熟烃源岩中可溶有机质对低熟油形成的贡献是主要的,低熟油主要来自可溶有机质的早期热降解。

4. 研究了胜利油区不同沉积环境有机质富集层的成因及地化特征,并提出有机质富集层的判识标志及分级评价标准,指出有机质富集层是未熟—低熟油形成的重要物质基础。

5. 对胜利油区未熟—低熟油的产状、分布规律及地化特征进行了研究,提出咸水(膏盐)、半咸—咸水、半咸水、微咸—半咸水及微咸水5种不同成因低熟油的判识标志。

6. 以胜利油区的罗家—垦西地区、孤南洼陷、阳信洼陷等6个地区为实例,系统研究了上述5种沉积环境及火成岩分布区低熟烃源岩及低熟油的地化特征、生源构成、油源及成因机制,总结了胜利油区未熟—低熟油形成的地质—地球化学规律,建立了半咸—咸水、半咸水及微咸—半咸水环境富藻烃源岩的“四段式”生烃模式,揭示了石油形成的早期、多期连续性。

全书共分十二章,具体执笔如下:前言由宋一涛执笔;第一章第一节由吴庆余(清华大学)执笔,第二节由吴庆余、周文执笔,第三、四、五节由吴庆余执笔;第二、三章由宋一涛执笔;第四章第一、二、三节由宋一涛执笔,第四节由吴庆余执笔;第五至第十二章由宋一涛执笔。全书由宋一涛、吴庆余审定。

在本书的编写过程中得到胜利石油管理局地质科学研究院杜贤樾、孙焕泉院长,郑和荣、张善文、宋国奇副院长及洪志华、廖永胜、张林晔、蔡进功4位副总地质师及王新洲高级工程师的关心与支持,徐金鲤高级工程师、张守春硕士参加了部分研究工作,农业部成都沼气科学研究所钱贻伯研究员协助完成厌氧菌生化模拟实验,笔者在此致以衷心的感谢。

本书的地球化学测试工作由李树青、李素娟、刘焕义、王忠、王彩文、宋长玉、吕慧、王广利、钟其芳、徐大庆、张晓、郭春清、石峪、何翠香、李佩珍、张学军、刘庆、王丽华、黄蓉、刘佳志、刘俊民、王志英、梁彤武、李鹏祥、周桂芹、赵敏、唐洪三、王宇荣、邱晓君、刘旋、李爱民、任英姿、曾辛英、李祥臣、卫英杰、王宝山、单梅、吴平、曹智、张蕾等同志完成。苗得玉、陈致林、李钜源、徐兴友、江晓军、黄开权、高肇宣、陶军明、应磊、李政、孔祥星等同志曾在工作中给予帮助,笔者一并表示感谢。

希望本书的出版对从事石油地质、地球化学科研及油气勘探的同事们有所帮助,书中如有谬误及不足之处,恳请批评指正。

作 者

2003年10月

目 录

第一章 沉积早期的生物化学成烃作用·····	(1)
第一节 钙化与非钙化普生颗石藻的形成及生烃作用·····	(1)
第二节 普生颗石藻 <i>Emiliana huxleyi</i> 与近海颗石藻 <i>Gephyrocapsa oceanica</i> 的生烃特征 ·····	(14)
第三节 盘星藻细胞死亡过程的生化降解作用及产烃特征 ·····	(27)
第四节 水解和细菌降解作用对小球藻产烃的影响 ·····	(32)
第五节 不同盐度条件下的盐藻生烃模拟实验 ·····	(40)
第二章 成岩作用早期微生物对有机质成烃转化的作用 ·····	(50)
第一节 生化产烃模拟方法原理 ·····	(50)
第二节 半咸水有利产甲烷条件下的生化产烃模拟 ·····	(52)
第三节 半咸水较有利产甲烷条件下的生化产烃模拟 ·····	(61)
第四节 咸水不利产甲烷条件下的生化产烃模拟 ·····	(67)
第五节 影响生化生烃作用的主要因素及生化生烃阶段的划分 ·····	(70)
第三章 颗石藻、沟鞭藻及葡萄藻的成烃机理模拟·····	(72)
第一节 颗石藻的生烃热模拟及成烃机理 ·····	(72)
第二节 沟鞭藻的生烃模拟实验研究 ·····	(83)
第三节 不同生长时间葡萄藻的烃类特征及生烃热模拟实验 ·····	(90)
第四章 藻类、高等植物及浮游动物的生烃热模拟实验与成烃机理·····	(99)
第一节 微囊藻、马尾藻及松叶有机质的热演化规律及生烃特征·····	(99)
第二节 甲壳类浮游动物及原生动物梨形四膜虫的烃类特征·····	(104)
第三节 环境和矿物因素对生物母质成烃过程的作用·····	(106)
第四节 碳酸盐矿物对蓝藻成烃演化的作用·····	(112)
第五章 不同沉积环境未熟—低熟油的成烃机理模拟及生烃模式·····	(119)
第一节 热模拟样品的地球化学特征·····	(119)
第二节 淡水富藻淤泥的生烃热模拟·····	(120)
第三节 半咸水富藻烃源岩生烃热模拟及生烃模式·····	(130)
第四节 半咸—咸水环境富藻未熟烃源岩的生烃热模拟·····	(142)
第五节 微咸—半咸水环境富藻低熟烃源岩的生、排烃模拟 ·····	(150)
第六节 不同沉积环境藻类有机质的早期、多期连续生烃机制 ·····	(159)
第六章 有机质富集层的成因、地化特征及判别标志 ·····	(161)
第一节 地质构造背景与生物发育特征·····	(161)
第二节 烃源岩有机质富集层的形成·····	(165)

第三节 富集层的有机质类型、丰度及分级评价	(167)
第四节 有机质富集层的判识标志	(171)
第七章 不同沉积环境未熟—低熟油的物理、化学特征及判识标志	(183)
第一节 未熟—低熟油的产状及分布	(183)
第二节 低熟油的物理性质	(188)
第三节 低熟油的化学组成及判识标志	(190)
第八章 膏盐环境低熟油的成因机制——以罗家—垦西地区为例	(203)
第一节 地质概况	(203)
第二节 有机质的类型、丰度及富集层评价	(204)
第三节 油源研究	(206)
第四节 有机质的成熟演化及生烃机制	(212)
第九章 半咸—咸水及微咸—半咸水环境低熟油的成因机制——以牛庄洼陷为例	(217)
第一节 地质概况	(217)
第二节 有机质类型、丰度及富集层评价	(219)
第三节 低熟烃源岩可溶有机组分特征	(223)
第四节 低熟油的物理、化学性质	(233)
第五节 有机质的成熟演化及低熟油成因机制	(244)
第十章 半咸水环境低熟油的成因机制——以孤南洼陷为例	(252)
第一节 地质概况	(252)
第二节 有机质的类型、丰度及富集层的评价	(253)
第三节 油源研究	(256)
第四节 有机质的成熟演化及低熟油的成因机制	(269)
第十一章 阳信洼陷火成岩地区低熟油的成因	(272)
第一节 地质概况	(272)
第二节 有机质类型、丰度及有机质富集层的评价	(274)
第三节 烃源岩的地化特征	(277)
第四节 低熟油的物理、化学性质及油源	(284)
第五节 有机质的成熟演化及低熟油成因	(289)
第十二章 胜海—埕岛、潍北地区多种类型低熟油的特征及成因	(293)
第一节 胜海—埕岛地区半咸水、微咸—半咸水低熟油的特征及成因	(293)
第二节 潍北凹陷微咸水环境低熟油的特征及成因	(304)
第三节 低熟油形成的地质-地球化学规律	(311)
参考文献	(314)
图版及图版说明	(320)

第一章 沉积早期的生物化学成烃作用

石油的有机成因学说认为形成石油和天然气的原始母质是藻类、高等植物、细菌、浮游动物等生物,而浮游藻类等微生物广泛分布于海洋和湖泊中,是海洋和湖泊中的初级生产力,生物资源量很大,对油气的形成有重要贡献。近几十年来,国内外均开展了浮游藻类生烃的常规热模拟实验,获得了类似石油和天然气的烃类。然而,藻类有机质在成烃过程中不仅受温度、压力等因素的影响,还受各种生物化学作用的控制和影响,某些生化作用主要发生在生物有机质沉积前及沉积早期,如细胞生长过程中的生化作用(异养黄化作用、细胞钙化作用等)、细胞死亡过程中的水解作用、细胞死亡后的细菌降解作用等。本章主要介绍颗石藻钙化与非钙化细胞的形成及对烃类生成的影响、近海与远海沉积环境对颗石藻形成烃类的影响、盘星藻细胞死亡过程中的水解作用及产烃特征、水解及细菌降解作用对小球藻产烃的影响、高盐沉积环境对盐藻生烃的控制作用等生化及热模拟系列实验结果,以研究沉积早期的生物化学成烃作用。

第一节 钙化与非钙化普生颗石藻的形成及生烃作用

一、颗石藻的特性

世界上颗石藻化石出现的最古老地层是晚三叠系,大量出现的地层是晚白垩系。胜利油区的一些主力烃源岩层中也发现了大量颗石藻化石,这些烃源岩中有机质含量极为丰富,对低熟原油的形成有重要贡献。

由于国内外对于颗石藻特性的研究工作较少,因此对于它们形成低熟原油的作用和机理尚不完全清楚。

Emiliania huxleyi (普生颗石藻)属金藻门(Chrysophyta)、定鞭藻纲(Haptophyceae)、钙板金藻目(Coccolithiales)的海洋超微浮游植物,也是海洋浮游生物中生物量最大的普生性种群。*Emiliania huxleyi* 区别于其他门类浮游藻类的最大特点在于其细胞外表面具有颗石板片,凡细胞外表面具有颗石板片的海洋超微浮游藻类被统称为颗石藻类,英文名称为 Coccolithophorids。

以下三方面的重要特性决定了颗石藻与低熟油的形成具有特殊关系:

(1) *Emiliania huxleyi* (普生颗石藻,以下通称为颗石藻)是海洋生物中生物量最大的种群。在大量生长和繁殖期,局部的分布范围可达数千平方公里,产生数十万吨的生物量,形成的大片藻细胞水华通过遥感卫星即可检测到。地球上原始有机体(即某些生物类群)必须有相当大的生物量,才可能形成具有工业勘探开发价值的油气田。从这一角度看,由于浮游藻类等微生物是海洋和湖泊中的初级生产力,处于海洋和湖泊食物链的基部,生物资源量最大,因而是沉积岩中有机质的主要母质来源。在胜利油区烃源岩中发现了大量的颗石藻化石表明颗石藻是对胜利油区低熟油形成贡献最大的生物之一。

(2) 对 *E. huxleyi* 颗石板片形成机理的研究已经揭示,其颗石板片的形成不是 CaCO_3 直接在细胞表面沉积结晶的结果,而是形成于细胞内的高尔基体/颗石体 (Golgi/Coccolith vesicle) 内,然后被转送到细胞表面。一些研究证明,*E. huxleyi* 区别于其他浮游藻类和植物的另一个最大特点在于它具有两条吸收和固定 CO_2 的途径及相应机制,即:① 通过光合作用将 CO_2 转化为有机质;② 通过细胞内高尔基体/颗石体的代谢作用将由 CO_2 溶于水形成的 HCO_3^- 离子吸收和固定,并形成以 CaCO_3 为主要成分的钙质板片(颗石板片)。因此, *E. huxleyi* 的生长和大量发生比其他浮游植物和藻类对环境 CO_2 含量的影响更大。它们不但对海洋碳酸钙沉积具有特殊贡献,而且对于有机质的沉积也有巨大贡献。

(3) 除了在有机地球化学和生物地球化学循环中具有特殊的地位以外,颗石藻细胞内的生物化学成分也很独特:① 细胞内具有较高的脂肪类化合物含量;② 具有独特的不饱和长链烯酮和长链烯酸酯 (long-chain alkenone and alky alkenoates)。因此,在热演化生烃过程中,它们不但可能具有较高的产烃率,而且其独特的生物化学成分有可能与胜利油区低熟原油的形成密切相关,颗石藻在沉积和热演化的生烃过程中形成的一些特殊生物标志化合物及其特征有可能成为判识胜利油区低熟原油的生源输入、成熟度、沉积环境等的有效指标。

二、钙化与非钙化颗石藻热模拟生烃实验

1. 藻种采集和培养

海洋单细胞普生颗石藻 *Emiliania huxleyi* (strain EH2) 在海洋科学考察期间采集于北日本海的 Great Barrier (41 N, 141 E)。研究人员采用人工海水(海洋 ART[®]SF-1, 日本 Senju Selyaku 株式会社产品)添加 ESM 营养配方配制成的培养液进行保种和培养实验。

培养分两组进行,以便考察 HCO_3^- 离子对 *E. huxleyi* 生长的控制和影响。一组仅用人工海水添加 ESM 营养配方,培养液中不添加 HCO_3^- 离子,另一组在培养液中另添加 20 mmol/L HCO_3^- 离子 (NaHCO_3)。对两组培养分别进行藻细胞的生长测定、细胞表面钙化及有机质与无机物合成的定量分析、细胞形态分析、色素分析等。

2. 热模拟成烃实验

藻细胞培养至指数生长后期(5天),经离心沉淀和室温下的红外灯干燥,获得藻细胞干粉,将藻细胞干粉各 1.0 g 分别装入安瓿中,用高纯氮气多次连续吹洗和抽气,除去氧气,然后抽真空封口。将分装样品的安瓿置于马弗炉中,在 100, 200, 300, 400, 500 °C 恒温持续热解 100 h,得对应的热解样品。

3. 有机地球化学分析实验

将热解后的装有样品的安瓿从马弗炉中取出,经液氮冷冻后用排水集气法取气,并用气相色谱仪进行气体分析。取气后的热解样品和未经热解的样品(对照组)以氯仿为溶剂进行 72 h 索氏抽提获可溶有机质。用石油醚沉淀沥青后上硅胶—氧化铝柱,用正己烷、苯和丙酮相继洗脱分离为饱和烃、芳烃和非烃 3 种组分。用色质仪对烷烃和芳烃组分进行分析。

三、钙化细胞与非钙化细胞的化学组成特征

1. HCO_3^- 离子对 *E. huxleyi* 细胞钙化的控制

在不添加 HCO_3^- 离子的 ESM 人工海水培养液中生长的 *E. huxleyi* 细胞收获后,用蒸馏水和 0.1 mol/L HCl 分别洗涤完全相同的 2 份藻细胞样品,发现 0.1 mol/L HCl 洗涤处理没

有明显减少藻细胞的干重,反映了在不添加 HCO_3^- 离子的 ESM 人工海水培养液中生长的 *E. huxleyi* 细胞,其表面基本没有生成由 CaCO_3 形成的钙质板片,即细胞表面没有发生钙化。但是,采用相同的方法处理的培养液中添加了 $20 \text{ mmol/L HCO}_3^-$ 离子后生长的 *E. huxleyi* 细胞, 0.1 mol/L HCl 洗涤处理使藻细胞的干重减少了 71.2% ,即 0.1 mol/L HCl 溶去了细胞表面大量的无机物。对 0.1 mol/L HCl 溶解物进行成分分析证实其中都是钙离子和碳酸根离子。这些结果反映了添加 HCO_3^- 离子后培养的 *E. huxleyi*,其细胞表面生成了大量由 CaCO_3 形成的钙质板片(颗石板片),即细胞表面已相当钙化(该结果已被细胞形态的扫描电镜分析所证实)。

据实验分析和计算,不添加 HCO_3^- 离子培养的 *E. huxleyi* 形成的非钙化细胞(noncalcify cells),其细胞的化学组成为 4.7% ^① 的无机物和 95.3% 的有机质,细胞无机物与有机质之比为 $0.05:1$;添加 HCO_3^- 离子培养的 *E. huxleyi* 形成的钙化细胞(calcify cells),其细胞的化学组成为 71.2% 的无机物和 28.8% 的有机质(图 1-1),细胞无机物与有机质之比为 $2.47:1$ 。两类细胞无机物的含量相差 14.1 倍,有机质的含量相差 2.3 倍。

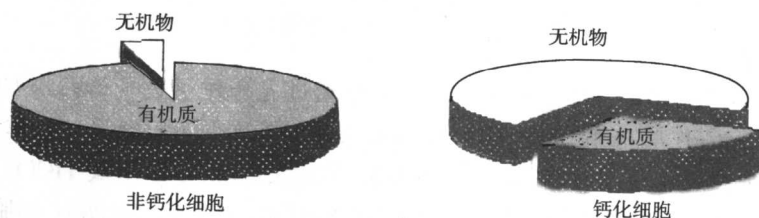


图 1-1 非钙化颗石藻和钙化颗石藻细胞的化学组成

2. *E. huxleyi* 细胞表面钙化形态

对不添加 HCO_3^- 离子培养的 *E. huxleyi* 非钙化细胞和添加 HCO_3^- 离子培养的 *E. huxleyi* 钙化细胞的扫描电镜分析结果如图 1-2 所示。不添加 HCO_3^- 离子培养的 *E. huxleyi*,其细胞表面光滑,未形成以 CaCO_3 为主要成分的颗石板片构造,在细胞的局部表面还可观察到轻微的皱缩和下陷。添加 HCO_3^- 离子培养的 *E. huxleyi*,其细胞表面形成了以 CaCO_3 为主要成分的完整的颗石板片精细构造。具颗石板片的钙化细胞明显大于非钙化细胞。另外,钙化细胞照片中还可观察到一些从细胞表面脱落下来的老的单个颗石板片。两者的形态差异进一步证明,培养液中 HCO_3^- 离子的浓度是控制 *E. huxleyi* 细胞钙化的最主要因素。

3. HCO_3^- 离子对 *E. huxleyi* 细胞生长的控制作用

对不添加 HCO_3^- 离子培养的 *E. huxleyi* 非钙化细胞和添加 HCO_3^- 离子培养的 *E. huxleyi* 钙化细胞分别采用光密度法和细胞计数法测定了生长曲线。以光密度为指标获得的生长曲线反映,添加 HCO_3^- 离子培养的 *E. huxleyi* 钙化细胞,其生长速率和指数生长期后的生物量大大高于不添加 HCO_3^- 离子培养的非钙化细胞;相反,以细胞数为指标获得的生长曲线反映,添加 HCO_3^- 离子培养的 *E. huxleyi* 钙化细胞,其生长速率和指数生长期后的生物量大大低于不添加 HCO_3^- 离子培养的非钙化细胞。进一步分析发现,上述结果并不相互矛盾。

^① 书中涉及的元素和化合物的含量及其比值,如没有特殊注明,固体、液体为质量分数(ω_B),气体为体积分数(φ_B)。

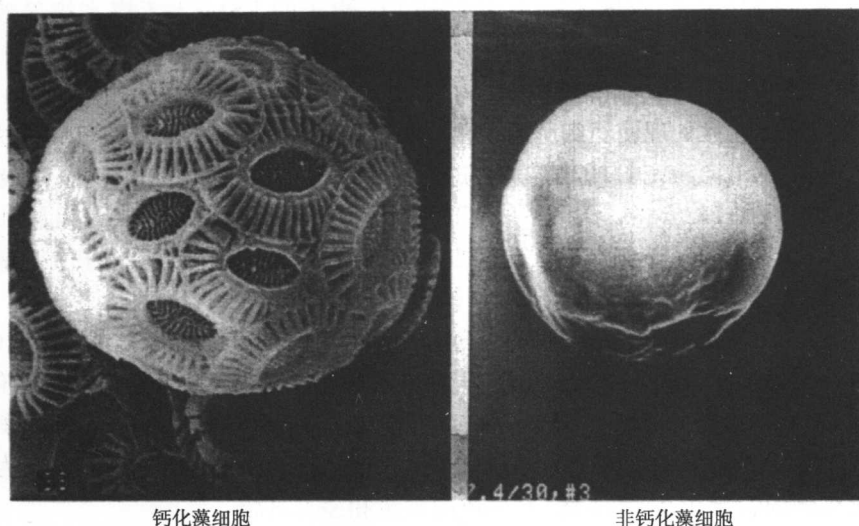


图 1-2 钙化藻细胞和非钙化藻细胞的扫描电镜照片

在缺少 HCO_3^- 离子的培养液中, *E. huxleyi* 主要通过光合作用吸收和固定 CO_2 来合成有机质;而在添加了 HCO_3^- 离子的培养液中, *E. huxleyi* 细胞不但可以通过光合作用固定 CO_2 ,而且可以通过细胞内高尔基体/颗石体的代谢作用,将由 CO_2 溶于水形成 HCO_3^- 离子吸收和固定,并形成以 CaCO_3 为主要成分的钙质板片(颗石板片)。由于 *E. huxleyi* 细胞通过后一种途径固定 CO_2 并形成无机物(颗石板片)的能力很强,因此添加 HCO_3^- 离子培养的 *E. huxleyi* 钙化细胞光密度的增加大大快于细胞数的增加,证明 *E. huxleyi* 细胞比其他门类的浮游藻类具有更强的 CO_2 固定能力,海洋中大量的普生性的 *E. huxleyi* 对全球环境、特别是对全球 CO_2 循环和温室效应具有重要的影响和控制作用,它们所形成的巨大生物量既是碳酸盐岩沉积的物质基础,又是石油与天然气形成的生物有机质输入的物质基础。

4. 钙化和非钙化 *E. huxleyi* 细胞的光合色素

用 90% 丙酮提取的钙化和非钙化两类细胞中的光合色素分析结果如图 1-3 所示。从定性分析结果来看, *E. huxleyi* 钙化和非钙化两类细胞中的光合色素组成没有明显差异,但以单位藻悬浮液密度为基础的非钙化细胞叶绿素 a 含量和叶绿素 c_1+c_2 含量比钙化细胞分别高 2.22 和 1.74 倍,接近于两类细胞有机质含量的差异。

5. 颗石藻可能是未检出颗石板片烃源岩的生物输入母质

钙化和非钙化 *E. huxleyi* 细胞的脂类化合物含量和热模拟产烃量的分析结果显示,非钙化 *E. huxleyi* 细胞的脂类化合物含量和热模拟产烃量都大大高于具有颗石板片的钙化细胞。非钙化细胞由于缺少细胞表面的颗石板片而仅有富含脂类化合物的细胞膜,在沉积埋藏和经过热演化后,其细胞形态难以得到保存。上述研究证明,由于环境因素的影响,可形成大量缺少颗石板片的藻细胞,它们可产出很多的烃类,但在烃源岩中这些颗石藻不可能保存化石形态和颗石板片。因此,颗石藻也就可能是胜利油区部分未检出颗石板片烃源岩的生物输入母质。该研究结果扩大了颗石藻成烃的可能范围,也进一步提出了寻找有机地球化学新指标来判识颗石藻生物输入的重要课题。

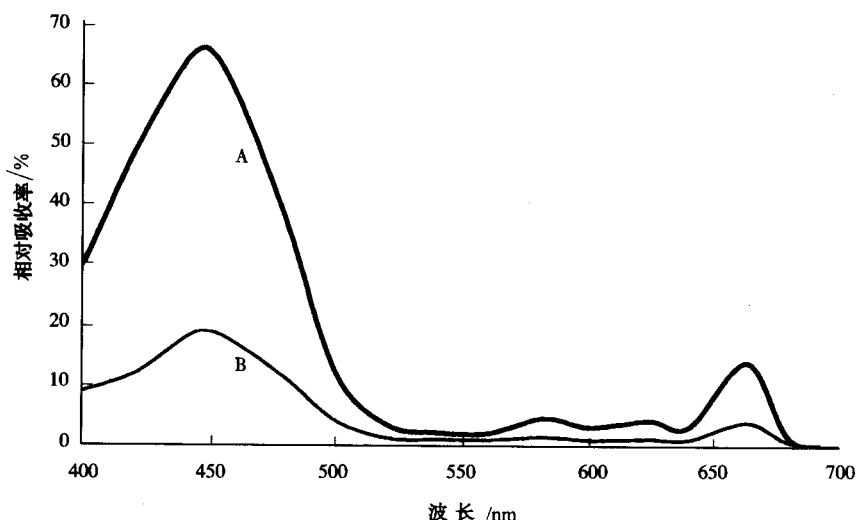


图 1-3 非钙化细胞(A)和钙化细胞(B)色素可见光谱图

四、普生顆石藻 *Emiliania huxleyi* 的生烱特征

1. 链烷烃的分布特征

非钙化的 *Emiliana huxleyi* 细胞热解产物和钙化的 *Emiliana huxleyi* 细胞热解产物饱和烃组分(共 10 个样品)GC-MS 分析的 TIC 谱图和 m/z 85 质量色谱图分别比较和显示于图 1-4 和图 1-5。其中,A0 为非钙化细胞未经热解样品(对照组),A1,A2,A3,A4 和 A5 分别为非钙化细胞 100,200,300,400,500 °C 热模拟产物的饱和烃组分样品;B0 为钙化细胞未经热解样品(对照组),B1,B2,B3,B4 和 B5 分别为钙化细胞 100,200,300,400,500 °C 热模拟产物的饱和烃组分样品。

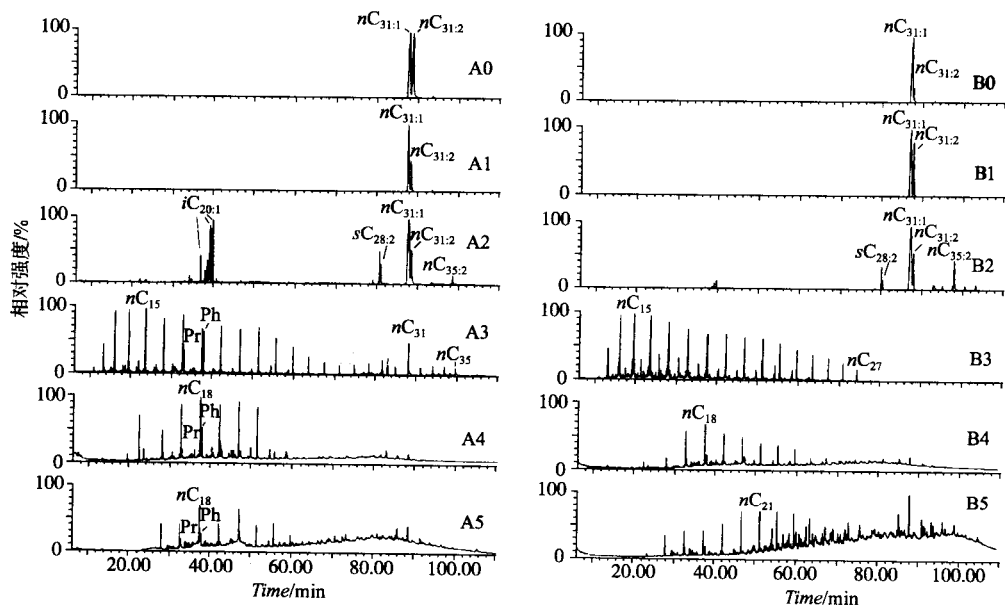


图 1-4 非钙化颗石藻(A0~A5)与钙化颗石藻(B0~B5)各温度段饱和烃 TIC 图

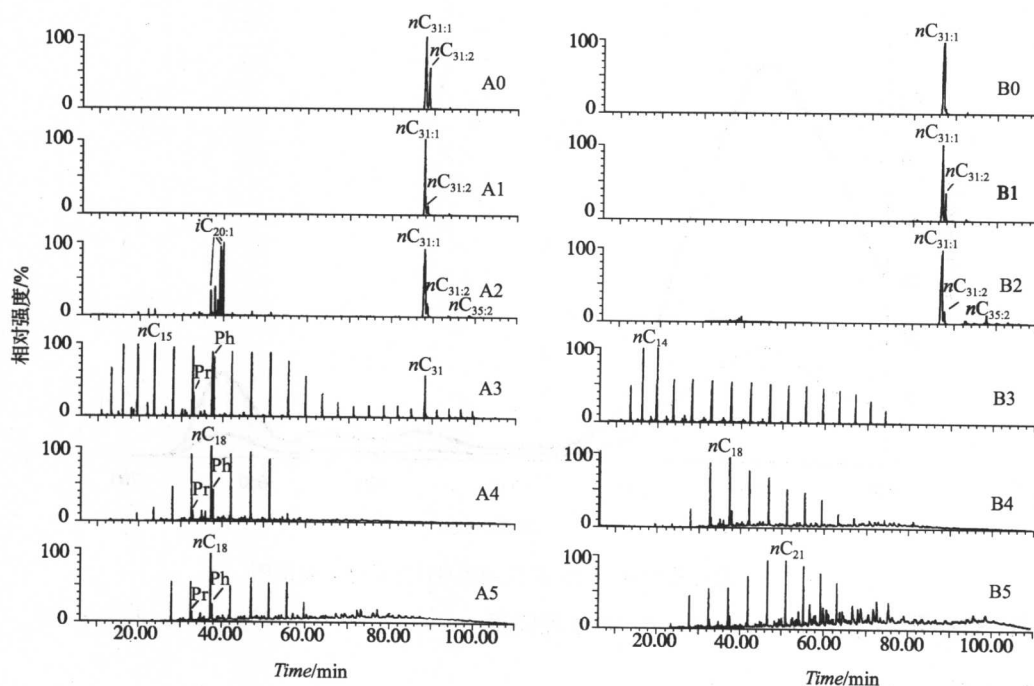


图 1-5 非钙化颗石藻(A0~A5)与钙化颗石藻(B0~B5)各温度段饱和烃 m/z 85 质量色谱图

图 1-4 和图 1-5 显示,非钙化和钙化细胞样品的饱和烃主要成分基本相同,未经热解样品和 100℃热解样品(A0,A1,B0,B1)的 TIC 图中只有正三十一碳单烯烃($nC_{31:1}$)和正三十一碳双烯烃($nC_{31:2}$)。200℃热解样品(A2,B2)除了仍然存在这些烯烃化合物外,又明显生成了正三十五碳双烯烃($nC_{35:2}$)和 C_{28} 甾烯,但是,200℃热解的非钙化细胞样品生成了一组 C_{20} 类异戊二烯烃化合物,而在钙化细胞样品中没有明显检出这一组化合物。

最有意义的分析结果出现在 300℃热解样品(A3,B3)中,两类细胞样品的饱和烃主要成分与 300℃以下样品相比发生了量与质的明显差异,两类细胞样品中都产生了分布范围较广并且以 nC_{15} 为主峰的正构烷烃系列。非钙化细胞样品产出的正构烷烃系列,其碳数分布范围为 $nC_{11} \sim nC_{35}$,还出现了 nC_{31} 的次主峰,比钙化细胞样品产出的正构烷烃系列碳数分布范围($nC_{12} \sim nC_{27}$)更广。另外,在非钙化细胞样品中还检出姥鲛烷、植烷和 C_{28} 甾烷,在钙化细胞样品中则没有出现这些化合物。

在热解温度进一步升高到 400℃和 500℃后,两类细胞样品的饱和烃含量下降,正构烷烃系列碳数分布范围变窄,主峰碳后移至 nC_{18} 和 nC_{21} 。

2. 甾萜类化合物分布特征

非钙化细胞未经热解样品和 100℃热解样品(A0,A1)以及 300℃热解的钙化细胞样品(B3)没有检测到甾烷系列化合物,其他样品(A2,A3,A4,A5,B1,B2,B4,B5)都检测到了甾烷或甾烯(图 1-6)。但其中除了 200℃和 500℃热解时非钙化细胞与钙化细胞样品表现出相同的甾烷化合物系列特征外,在其他相对应热解温度段,两类样品 m/z 217 质量色谱图都有显著的差异。在非钙化细胞样品中,仅有 A5 具有完整的 $C_{27} \sim C_{29}$ 甾烷系列($sC_{27}, sC_{28}, sC_{29}$),A2 仅检

测到 C_{28} 甾烯 ($sC_{28,2}$), A3 和 A4 样品中都令人吃惊地出现了 8 个 C_{28} 甾烷的同分异构体。而在钙化细胞样品中,除了 B2 与 A2 相同地检测到 C_{28} 甾烯 ($sC_{28,2}$) 外, B1, B4, B5 样品都具有完整的 $C_{27} \sim C_{29}$ 甾烷系列。在所有这些完整的 $C_{27} \sim C_{29}$ 甾烷系列中都呈现出 C_{29} 甾烷的优势, A5, B4, B5, C_{29} 甾烷的优势反映了较高温度下非钙化细胞及钙化细胞甾烷的分布特征。

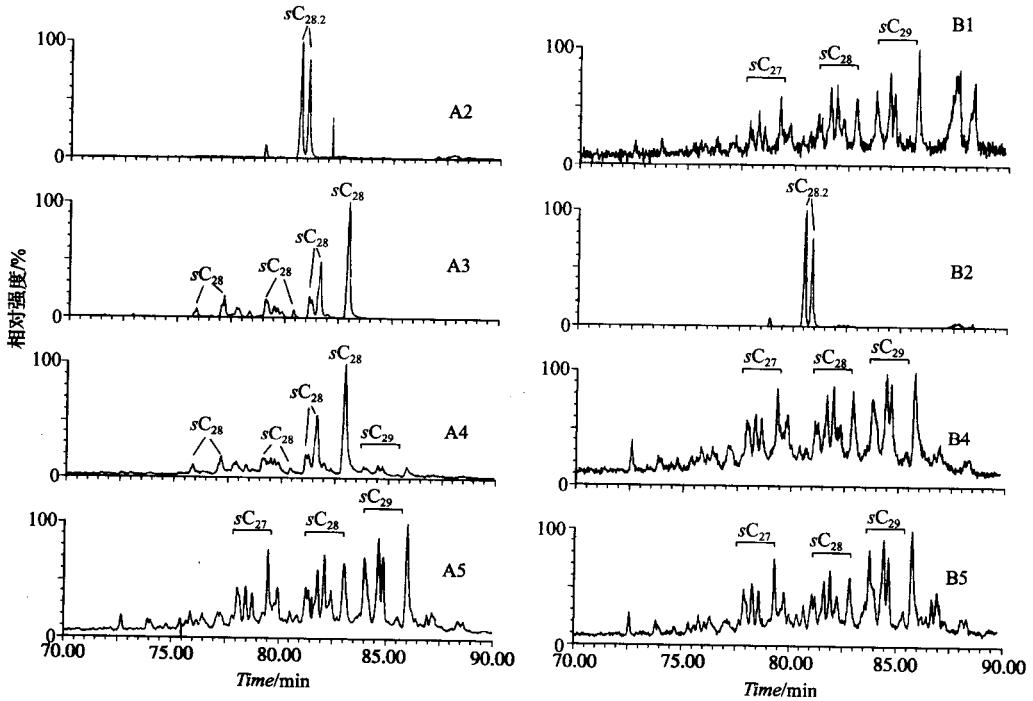


图 1-6 非钙化颗石藻 (A2~A5) 与钙化颗石藻 (B1~B5) 各温度段饱和烃 m/z 217 质量色谱图

m/z 191 质量色谱图 (图 1-7) 反映了非钙化细胞与钙化细胞样品在相对应热解温度段都具有相同的藿烷类化合物特征。① 在正构烷烃系列大量生成的 300℃ 温度段 (A3, B3), 未检测到藿烷类化合物。② 两类细胞未经热解样品 (A0, B0) 只含微量藿烷类化合物。③ A1, B1, A4, B4, A5, B5 等样品存在较完整的包括 C_{27} , $C_{29} \sim C_{35}$ 的藿烷系列, 通常认为藿烷类化合物为细菌生源标志物, 因此两类细胞热解样品中出现的少量藿烷类化合物可能不是来自颗石藻细胞。

3. 烷基环己烷系列化合物分布特征

当热解温度由 200℃ 上升到 300℃ 后, 随着正构烷烃的大量生成, 非钙化细胞与钙化细胞样品 (A3, A4, A5, B3, B4, B5) 同时生成了一定量的烷基环己烷系列化合物, m/z 82 质量色谱图反映这些烷基环己烷系列化合物的碳数分布等特征随着温度的升高而有规律地变化。A3 和 A4 样品以 C_{15} 烷基环己烷为主峰, A5 样品主峰为 C_{19} 烷基环己烷。B3 样品具有双主峰, 分别为 C_9 和 C_{15} 烷基环己烷, B4 样品也具有双主峰, 分别为 C_{15} 和 C_{19} 烷基环己烷, B5 样品主峰为 C_{17} 烷基环己烷。A4, A5 和 B4 样品具有明显的奇碳数优势。

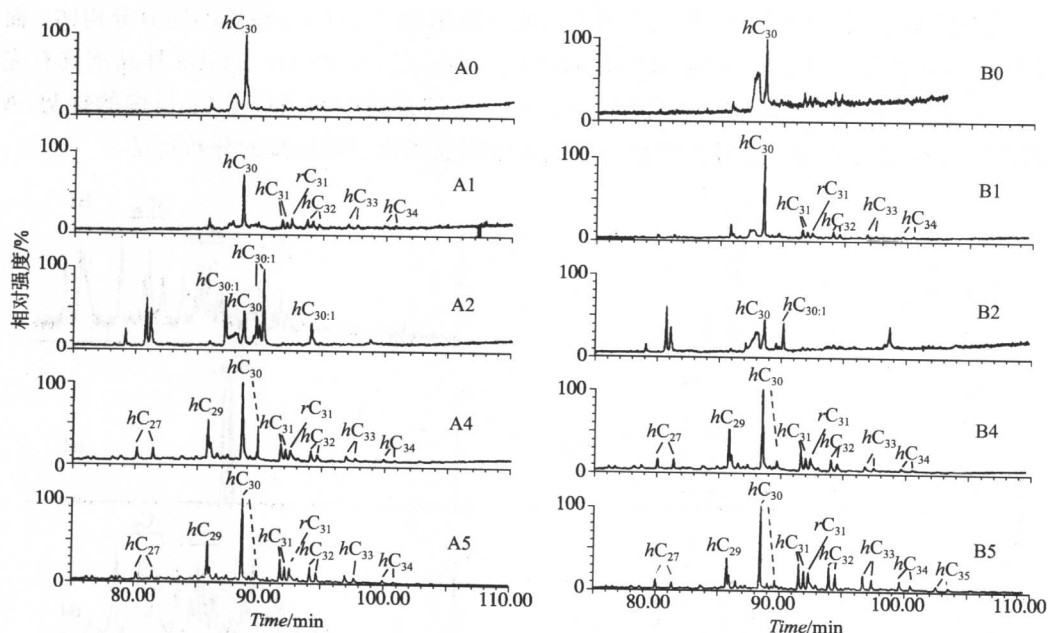


图 1-7 非钙化颗石藻 (A0~A5) 与钙化颗石藻 (B0~B5) 各温度段饱和烃 $m/z191$ 质量色谱图

五、普生颗石藻 *Emiliania huxleyi* 的生烃潜力和颗石板片的催化作用

1. 非钙化颗石藻与钙化颗石藻产出的可溶有机质及其族组成

E. huxleyi 区别于其他海洋浮游藻类的最主要特点在于其对 CO_2 吸收和固定的能力特别强, 以及它们的生物量特别大。大量的 *E. huxleyi* 细胞又是石油与天然气实在的生物输入源, 因此了解它们热解成烃的潜力具有特别意义。

在不同的热解温度条件下, 非钙化颗石藻与钙化颗石藻产出的可溶有机质(氯仿沥青“A”)的量随温度上升的变化如图 1-8 所示。由于非钙化颗石藻脂类化合物含量高于钙化颗石藻, 非钙化原始细胞中总的有机物含量大大高于钙化的细胞, 而无机物(以 CaCO_3 为主)的

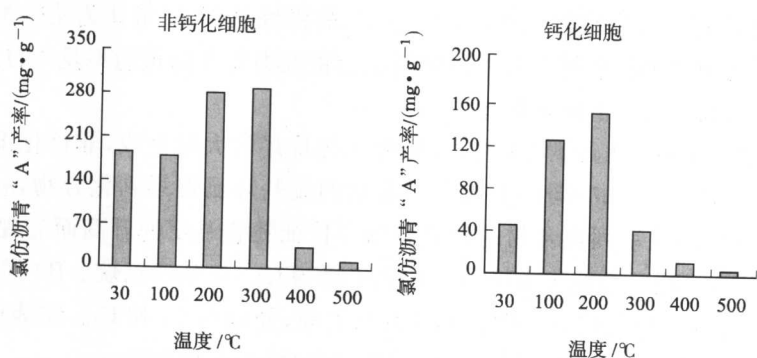


图 1-8 非钙化颗石藻与钙化颗石藻产出的氯仿沥青“A”产率随温度的变化

含量大大低于钙化细胞(图 1-1),因此,在热解的各个温度阶段,非钙化颗石藻产出的可溶有机质(氯仿沥青“A”)含量都明显高于钙化颗石藻。特别值得重视的实验结果是:① 这两类原始细胞中总的有机物含量相差 2.3 倍,但在 200℃热解时,产出的可溶有机质仅相差约 0.8 倍;② 非钙化颗石藻产出可溶有机质的高峰在 200~300℃,钙化颗石藻产出可溶有机质的高峰在 100~200℃。

在不同的热解温度条件下,非钙化颗石藻与钙化颗石藻产出的饱和烃的量随温度上升的变化如图 1-9 所示。它反映两类细胞热解样品的饱和烃产出高峰都在 300℃。由于非钙化颗石藻脂类化合物含量高于钙化颗石藻,其结果是非钙化颗石藻产出的饱和烃量都明显高于钙化颗石藻。特别有意义的是,富含脂类和长链不饱和烯酮及烯酸酯的 *E. huxleyi* 热转化产生的烃组分中,饱和烃产率高达 28.4 mg/g,与以往研究相比较,这一产率是其他光合自养绿藻和蓝藻(蓝细菌)饱和烃产率的 6~15 倍。海洋浮游藻类普生性种群 *E. huxleyi* 的高产烃能力则属首次发现。同时可推测,这些细胞中的脂肪和长链不饱和烯酮及烯酸酯是热转化形成烃类分子的主要生化物质来源。这一结论也与笔者用异养小球藻热转化成烃的实验结果相吻合。

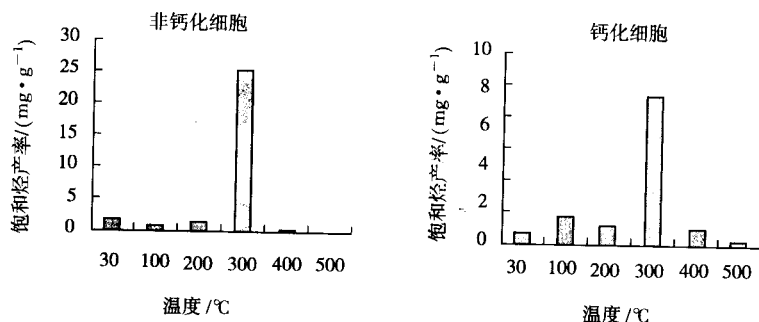


图 1-9 非钙化颗石藻与钙化颗石藻的饱和烃产率随温度的变化

在不同热解温度条件下,非钙化颗石藻与钙化颗石藻产出的可溶有机质(氯仿沥青“A”)经分离获得的族组成分析结果见图 1-10。随着热解温度的升高,两类样品的饱和烃与芳烃的相对含量逐步增加,而非烃相对含量逐步减少。比较非钙化颗石藻与钙化颗石藻族组成分析结果后发现,具有颗石板片的钙化样品其饱和烃与芳烃的相对含量随温度升高增加得更多更早,说明细胞钙化和颗石板片在较低的温度下可导致有机质热解产物中烃类相对含量的增加。

2. 非钙化颗石藻与钙化颗石藻热解气态烃类化合物的生成

在热模拟实验中,非钙化颗石藻和钙化颗石藻的气体产量测定结果分别显示于图 1-11 和图 1-12。在 100~300℃温度范围内,两类细胞产出的气体产量都较低,当热解温度由 300℃上升到 400℃时,气体产量急剧上升,非钙化颗石藻气体产率达到 183 mL/g,钙化颗石藻的气体产率也达到 100 mL/g。大量气体化合物的生成有两种可能的来源:① 来源于产出了液态有机质后的颗石藻细胞剩余有机体;② 来源于 200℃或 300℃时已产出的液态有机质。比较不同温度条件下产气率和可溶有机质的族组成(包括饱和烃、芳烃和非烃)的变化(图 1-11 和图 1-12)发现,热解温度由 300℃上升到 400℃的过程中,随着气体产率急剧上升,两类样品的饱和烃、芳烃和非烃产率急剧下降,由此可以得出,400℃热模拟条件下生成的大量的气体化合物主要来源于原先较低温度条件下产出的液态有机质。

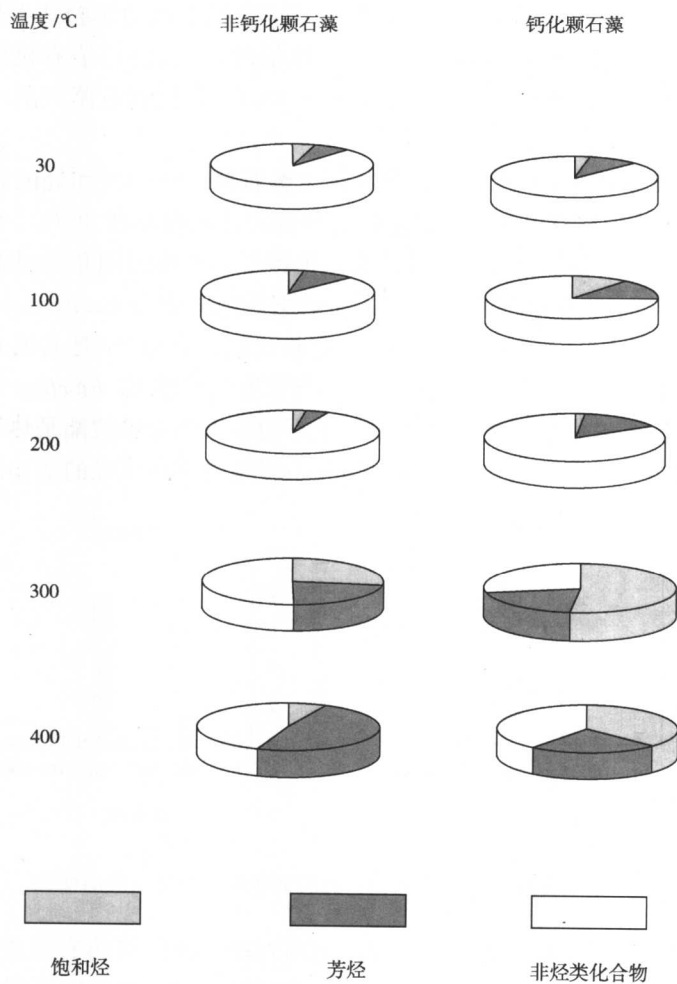


图 1-10 非钙化颗石藻与钙化颗石藻两类样品的族组成示意图

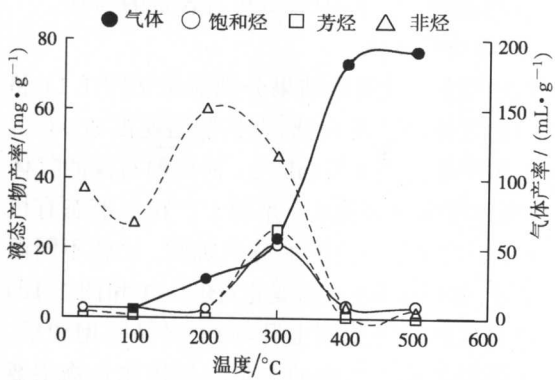


图 1-11 非钙化颗石藻气体产率与来源分析

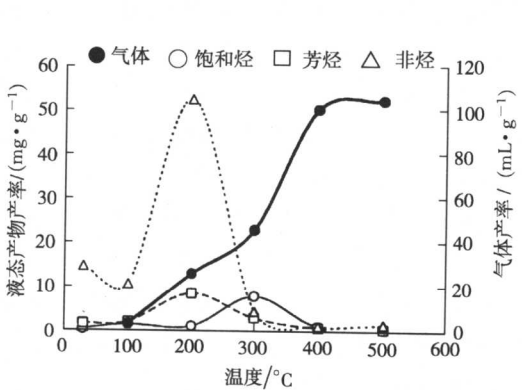


图 1-12 钙化颗石藻气体产率与来源分析