

盘星藻在湖泊沉积中的成矿作用^{*}

曾昭琪¹ 钱 峰²

(1: 南京大学生物科学与技术系, 南京 210093; 2: 新加坡大学微生物系, 新加坡 0511)

提 要 常被作为淡水湖泊沉积相的指示植物——盘星藻(*Pediastrum* spp.) 亚化石, 在许多国家均有发现. 我国新生代油田的岩芯中亦有较多的盘星藻化石的记载(包括江苏、湖北、河北、西北和东北等地). 本文报告了盘星藻在湖泊中沉积成矿的探索性研究, 证明盘星藻等浮游藻类在成矿或成油的过程中有一定的贡献.

关键词 盘星藻 藻类 绿藻 成矿生物

分类号 Q949.2 P512.3

有不少藻类化石在第三系湖泊沉积中出现, 特别是盘星藻化石在不少地方和近岸水域沉积中发现. 为模拟盘星藻在湖泊沉积物中的成矿作用, 作者用 BBM 培养基和 18% 的海水培养盘星藻一些种, 然后观察其变化, 用光学和电子显微镜观察同时分析光合色素, 发现短棘盘星藻(*P. boryanum*) 和四角盘星藻(*P. tetras*) 等变种, 不能在海水中培养生长, 短时间内便死亡. 因此作者认为在海边出现的盘星藻化石是由河水搬运到海中的. 然后对活体盘星藻与化石盘星藻的成矿条件作了分析, 结果是盘星藻脂溶性较高, 有少量的烷烃、烯烃、脂肪酸和较高色素. 盘星藻有较高 H/C 原子数比和低的 O/C 原子数比, 含有良好的生油母质, 盘星藻细胞壁不溶物的氧化降解产物, 与已知藻类成因的古干酪根氧化降解产物相似, 这些细胞壁不溶物是沉积物中干酪根的可能来源.

1 历史回顾

Enrenberg 早在 1854 年就记录了世界各地土壤中遗存的藻类标本, 而后 Von Post^[1,2] 于 1860 年和 1862 年也注意到瑞典“盖蒂亚湖”(Gyttja) 中保存了丰富的藻类沉积物. Borge^[3] 1893 年报告了高特兰(Gotland)湖泊沉积中的藻类, 而且这些藻类已变成亚化石(Subfossil). 这个亚化石的概念是 Borge 定的, 其含意为藻类沉积于冰后期(Post-glacial)湖泊中保存下来. 以后 Messikommer^[4]、Lagerheim^[5] 研究了瑞士、德国、芬兰、丹麦和瑞典等不同地区 35 个湖泊的沉积, Krieger^[6] 研究了德国 Diebelsee 湖敞水区和沼泽区的亚化石藻类, 他画出了绿球藻目的绿藻和金藻纲的囊孢图, 发现在不同地区生物群落(Biocoenoses)有很大的区别, 包括生态学上的差异. Messikommer 研究了采集的沉积物并收集了欧洲其他科学家的材料, 重点放在鼓藻(desmid)品系上, 同时进行生态学的评价^[4]. 接着 Steineck^[7] 研究和比较了采自德国 Zehlau 高位湿原(沼泽)的微体化石(Microfossils)的藻类品系和更多地比较了现代藻类的形态学内容. 在取自岩芯中的花粉孢子中, 分析时藻类经常与花粉孢子混在一起, 其中盘星藻出现频率最高而且保存了原有的形态. 经过鉴定后定为属, 甚至种也可准确无误. 除了绿藻中的代表, 还可以

鉴定蓝藻、金藻孢囊等。又据王开发^[8]称硅藻类、甲藻类、金藻类包括硅鞭藻、绿藻类的盘星藻等,是我国新生代沉积中常见的单细胞或群体藻类化石。他指出在三角洲平原相的藻类组合中,盘星藻种的量均有代表性。在中国东部油田原油孢粉组合与石油研究中,列举各油田的岩芯中盘星藻占有较大的比例。

众所周知石油是由烷烃、环烷烃、芳烃及其他杂环化合物组成的极其复杂的混合物,是由埋藏在水环境中的生物有机物演变而来的。F. M. 斯温^[9]在《陆相有机地球化学》一书中说:目前普遍认为最好的成油母质是脂肪、树脂和色素等富氢贫氧的物质。脂肪酸在还原性沉积中经脱羧加氢等作用,极易于向脂族烃转化或聚缩于干酪根中。色素经演变可形成植烷、姥鲛烷等。它们来自于叶绿素的植醇,是石油和油页岩饱和烃的主要组分。由此可见在中国各油田的花粉孢子分析中频频发现盘星藻化石,反映了古代沉积在油田中的成矿生物中藻类是有一定贡献的。在我国油田中出现盘星藻化石的报告除了沿海油田^[10]之外,在内陆油田皆有记录。

2 盘星藻与富含盘星藻的岩芯对比实验

2.1 实验材料

所用盘星藻有四个种,即:四角盘星藻(*Pediastrum tetras*)、单角盘星藻(*Pediastrum simplex*)、短棘盘星藻(*Pediastrum boryanum*)和二孔盘星藻孔格变种(*Pediastrum var. clathratum*),取自南京大学生物系藻类培养室。岩芯取自胜利油田。

2.2 实验方法

用 BBM 培养基培养大量上述四种盘星藻,而后干燥取藻粉样供分析用,岩芯取自山东胜利油田第三系沙一段营 8-4 井,深 1813m 处薄灰岩,含有盘星藻、甲藻、裸藻等藻类化石。实验过程见图 1。

2.3 实验结果

2.3.1 脂溶物测定 盘星藻培养物脂溶物的测定,用两种材料进行,BBM 培养基培养的四角盘星藻和长期培养放置半年以上,老化成红色的单角盘星藻,索氏提取 72h,得新鲜藻提液为深绿色,老化藻提液为金黄色,两种提取液经旋转蒸干后称重,即得脂溶性有机物重量,并保存不溶性残余物备用。

$$\text{脂溶性有机物的含量}(\%) = \frac{\text{脂溶物}}{\text{干藻粉重}} \times 100\%$$

经测定其结果:BBM 鲜四角盘星藻的脂溶物含量是 11.5%,BBM 老化红色单角盘星藻的脂溶物含量是 11.9%。

2.3.2 石油醚馏分分析 岩芯样品粉碎后亦进行 72 小时氯仿索氏提取,抽提液为褐色,经旋转蒸干。将三种蒸干的脂溶物溶于石油醚进行柱层析。分别用石油醚、苯、乙醇作洗脱剂。四角盘星藻和单角盘星藻的苯洗脱馏分为无色和桔红色两部分,岩芯化石为褐色,将石油醚馏分进行气相色谱、气相色谱—质谱分析,结果如下:十四烷化合物(分子式 $C_{14}H_{30}$)、2,4,6-三甲基辛烷化合物(分子式 $C_{11}H_{24}$)、正十九烷化合物(分子式 $C_{19}H_{40}$)、3-二十烯(E)化合物(分子式 $C_{20}H_{40}$)、庚烯化合物(分子式 C_7H_{14})。

岩芯化石抽提物石油醚馏分气—质谱分析的结果为:2,7,10-三甲基十二烷和 2,6,11-三甲基十二烷化合物(分子式 $C_{15}H_{32}$)、2,6,10,15-四甲基十六烷化合物(分子式 $C_{20}H_{42}$) (植

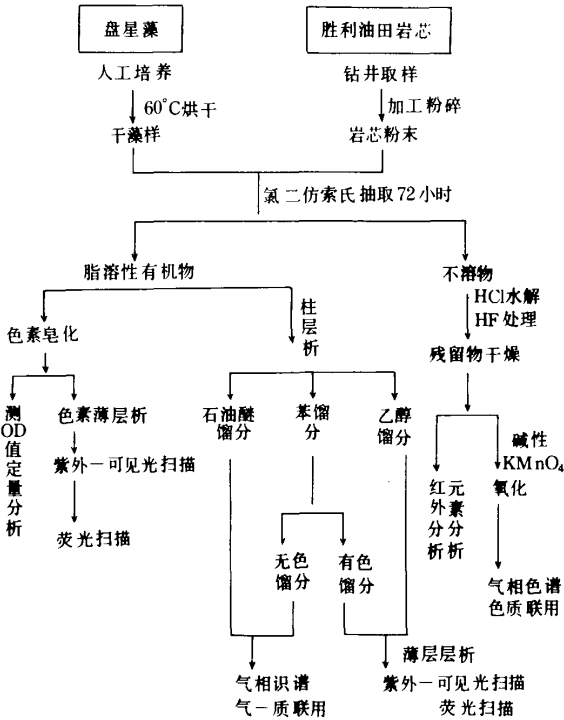


图 1 盘星藻与岩芯实验流程图

Fig. 1 The experiment flow chat of *Pediatrum* and sediments *Pediatrum* algae

烷)、2, 6, 10, 14—四甲基十七烷化合物(分子式 $C_{21}H_{44}$)。

2.3.3 盘星藻藻粉和岩芯化石苯馏分分析 见表 1。

表 1 盘星藻藻粉与岩芯化石化合物组分

Tab. Composition of chemical compounds from powder and fossils in sediments

盘星藻萃提取化合物	油田岩芯萃提取化合物
十六烷酸 $C_{16}H_{32}O_2$	十六烷酸 $C_{16}H_{32}O_2$
9, 12—十八二烯酸 $C_{18}H_{32}O_2$	9—十八烯酸 $C_{18}H_{34}O_2$
十八烷酸 $C_{18}H_{36}O_2$	十八烷酸 $C_{18}H_{36}O_2$
萘 酸 $C_{10}H_{20}O_2$	萘 酸 $C_{10}H_{20}O_2$

2.3.4 色素分析 将抽提物苯的有色馏分分别浓缩, 分别进行硅胶 G 薄层层析, 各板均获一条色带。将色带刮下溶于丙酮, 进行紫外至可见光扫描和荧光扫描测定。荧光法可排出其他附属色素的干扰, 而且灵敏、迅速、准确, 用分光光度法进行校正(图 2), 可知 BBM 培养的四角盘星藻和老化红色的单角盘星藻提取物苯的桔红色的组分是相同的, 都在 461nm, 487nm 处有吸收峰。而荧光扫描表明皆无吸收峰, 依照色素的标准紫外—可见光图谱 Abs, 可知这种色素

为 α, β 胡萝卜素.

对岩芯化石苯红褐色馏分薄层层析后一条色带进行紫外—可见光扫描发现,它在可见光部分没有吸收峰,只在紫外光部分 296nm 处有一吸收峰(图 3),荧光扫描结果没有荧光吸收峰.在肉眼观察时这种红褐色与鲜藻中苯桔红色十分相似.但实际上与藻体色素差异极大,即不是叶绿素也不是类胡萝卜素,亦不是卟啉等物,这可能是一种生物物质降解后的产物.

2.3.5 细胞壁不溶物及岩芯化石干酪根分析 干酪根(Kerogen)是存在沉积岩芯和沉积物中的有机溶剂、无机酸和碱液的不溶性无定形有机物,它在油层中极为丰富.不同样品中的干酪根结构随形成它的原始有机质类型,以及形成时和形成后经历的环境条件而变化.现在已知,类干酪根物质可以从现代沉积的藻类骸泥中分离得到.而且它们氧化降解的产物在性质上与已知藻类成因的古代干酪根经降解所得产物相似.古代页岩如:格林河油页岩中大多数有机物均来源于蓝藻、绿藻、细菌、真菌及其他微生物^[11].虽然这些生物在沉积形成干酪根之后,结构可发生重大变化,然而正是来源于这些生物残余物的有机质为干酪根的成因及其形成的可能方式方面提供有价值的资料.将培养的四角盘星藻素氏抽提 96h,对不溶物用 6N HCl 水解,然后再用氯仿彻底抽提,岩芯化石再用 48% HF 及 HNO₃ 去硅酸盐和黄铁矿.将彻底提取得到的残余物干燥用 KMnO₄ 氧化降解,红外光谱分析和元素分析.

红外光谱图可以看出鲜藻和岩芯化石均有 2900cm⁻¹ 吸收带,推测有饱和脂肪族化合物存在,也在 1600cm⁻¹ 有吸收带,可能由 C=C 所引起.同时盘星藻和藻化石干酪根的红外光谱也有较大的差异.说明盘星藻类干酪根与产油的藻化石类干酪根不同,这表明地质演变过程对干酪根的形成仍是重要的.根据气相色谱求得最佳分离条件后,进行色质联用分析,由测得的质谱图和美国 NBS 谱库^[12] 进行计算机检索,选取匹配程度符合率高的作为初步结果(图 4、图 5).

2.3.6 微量元素的测定 石油及有关的有机物中微量元素的研究,已有近百年的历史.进入 20 世纪 60 年代人们进一步研究石油中微量元素的有机和无机成因机制.1967 年 Costartinides 和 Arich 将金属微量元素分为三类^[13]:

(1) 不受酸影响的金属—有机化合物;

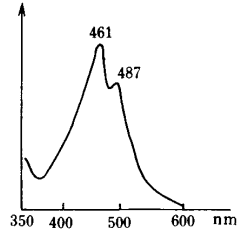


图 2 BBM 培养的四角盘星藻和老化成红色单角盘星藻的吸收峰

Fig.2 Absorbance peaks of BBM cultured *Pediatrum tetras* and aged red *Pediatrum simplex*

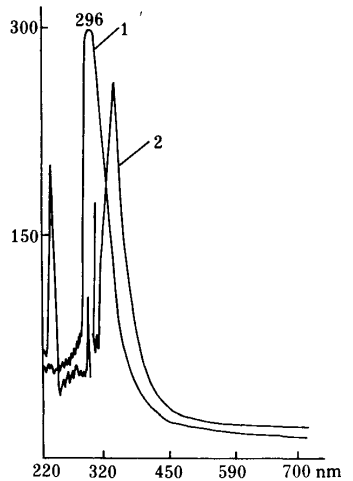


图 3 岩芯化石苯红褐色馏分薄层后,紫外光扫描

1. 苯红褐色馏分部位; 2. 乙醇馏分部位
Fig.3 Ultraviolet scanning results from the thin section of aniline red fraction from sediment fossils

1. The position of aniline red fraction; 2. The position of ethanol fraction

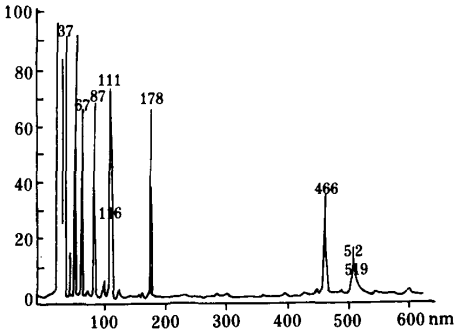


图 4 藻化石类干酪根降解产物的
总离子流色谱图

Fig. 4 Total ion beam chromatography of
kerogen degrades production from algae fossils

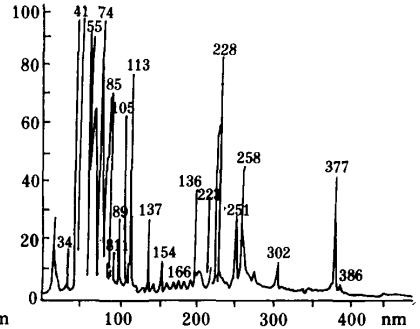


图 5 盘星藻(鲜)类干酪根降解产物的
总离子流色谱图

Fig. 5 Total ion beam chromatography of
kerogen degrades production from *Pediatrum* spp.

(2)金属—卟啉配合物;

(3)与类卟啉系统有关的金属化合物。

而 Hodgson 和 Peake^[10]认为钒和镍参与了动、植物中的色素交换反应,并从实验上证明了叶绿素向卟啉转化的可能途径。为了证明盘星藻及其化石的微量元素与成油的关系,用等离子体发射光谱法进行测试(表 2)。

表 2 BBM 培养基培养盘星藻干粉与藻化石元素分析

Tab. 2 The element analysis from BBM cultured *Pediatrum* and algae fossils

元素	藻化石 类干酪根	淡水藻 /mg·L ⁻¹	元素	藻化石 类干酪根	淡水藻 /mg·L ⁻¹
Al	6.96%	0.14%	Cr	85.1	9.82
As	<0.05	<0.05	Cu	37.23	292.3
B	<0.004	27.30	Fe	1.4%	328.3
Ba	638.0	12.38	Li	42.5	1.52
Be	<0.001	<0.001	K	2.27%	<0.300
Ca	4585	300.3	Mg	4414	209.1
Cd	0.002	<0.002	Mn	86.1	57.51
Co	<0.003	1.86	Mo	<0.005	3.73
Na	1.9%	65.6	Ni	74.46	6.04
P	393.6	461.4	Pb	<0.025	8.99
Si	<0.0031	108.2	Sr	169.1	2.34
Ti	5202	61.07	V	38.20	1.74
Zn	414.8	<0.004			

不少学者认为 V/Ni(钒镍)比值具有时代和年龄意义,卟啉和微量元素具有重要的石油地球化学意义,其中 Ni 卟啉和 V 卟啉的意义最大。叶绿素分子在沉积作用时期失去 Mg,在成岩作用时间,V 和 Ni 络合到卟啉上,由于卟啉从它的源岩进入原油,所以含有卟啉的石油具有 V/Ni 分布的特征,从表 2 中可以看出 BBM 培养的盘星藻 V/Ni = 0.29 < 1 符合陆相原油的 V/Ni 之比。

此外也进行了盘星藻干粉的索氏抽提 72h 后所剩残余物及经过 HCl 水解和彻底抽提后的残余不溶物进行元素分析(表 3, 4, 5)。

从表中可知:①盘星藻体富氢贫氧,符合作为成油生源物质所需的条件;②索氏抽提后,特别是经过 HCl 水解之后彻底抽提残余物的 O/C 比相对升高,而 H/C 原子数比下降说明抽提出的脂溶物,比整个盘星藻有有机体更具富氢贫氧的性质,是盘星藻细胞中最有利成油母质的物质;③残余物的高 O/C 原子比说明它们还需在还原性环境中经地球化学作用才可能转变成利于成油的富氢贫氧干酪根物质。

3 讨论

湖泊沉积研究较早的 Lundqvist G^[14]根据其自己及其他研究者的资料曾经把湖泊沉积绘成一个理想的剖面图,并得到不少湖泊工作者的赞同和引用。在他标出的 11 层沉积剖面中,把藻类在每一层段都有骸泥,除了硅藻骸泥可保留原有形态外,其他如绿藻、蓝藻等则已经成为藻骸泥,形态有了变化。由于在胜利油田第三系沙一段营 8-4 井,深 1813m 的薄层灰岩中找到的盘星藻的化石,十分清楚容易辨认,经测定比较,使人们相信藻类在湖泊中沉积后,经过地质和细菌作用形成为矿物是必然的。1961 年著名的学者 Harlan Johnson^[15]所著的“造灰岩藻和藻类成岩”辩证的观察藻类与矿物之关系是值得人们信服的。

参 考 文 献

- 1 Post H. Resultater af en undersokning utaf gyttja, dy, torf och mylla samt deras huvudbestandsdelar. *K Vet-Akad Forhandl.*, 1860, 17: 41-57
- 2 Post H. Studier ofver Nutidens Koprogena Jordbildningar, gyttja, dy, torf och mylla. *K Svenska Vetenskapsakademien Handlingar*, 1862, 4: 1-59
- 3 Borge. O. Chlorophyllophyceer fran Norrska Finmarken Bih. *Kongl Sv Vet-Akad Handl.*, 1892, 17 Afd.3(2): 1-16.
- 4 Messikommer Ed Biologische Studien ion Torfmoor Von Robenhausen unter besondere Berucksichtigung der Algenvegetation. *Mitt Bot Mus Univ Zurich*, 1927, 122: 1-171
- 5 Lagerheim G. Bidrag till Kannedomen Om Stockholmstraktens Pediasteer. *Protococcaeer Och Palmellaceer Oefvo Kongl Sv Vet-Akad Forhandl.*, 1882, 39(2): 47-81; pls. 2. 3.
- 6 Krieger W. Untersuchungen uber plankton-chrysomonaden. Die Gattungen Mallomonas und Dinobryon in mono, 1932
- 7 Eitt W R. Occurents of Freshwater Algae Pediastrum in Cretace Marine Sediments. *Amer J Sed.*, 1965
- 8 王开发等. 中国东部油田原油孢粉组合与原油研究. 上海: 同济大学出版社, 1986
- 9 F M 斯温. 陆相有机地球化学. 北京: 科学出版社, 1979
- 10 朱浩然, 曾昭琪, 张忠英. 江苏北部下第三系戴南组的盘星藻化石及其沉积环境的初步分析. *古生物学报*, 1978, 17(3):

表 3 BBM 培养的四角星藻干粉元素分析

Tab.3 Powder element analysis from
BBM cultured *Pediastrum tetras*

元素	碳 C	氢 H	氮 N	O(减差值)
WT(%)	57.04	7.80	5.16	30.00

H/C 原子数比 1.64, O/C 原子数比 0.394.

表 4 四角星藻粉索氏抽提 72h 后元素分析

Tab.4 *Pediastrum tetras* powder element
analysis using S-abstract method with 72h

元素	碳 C	氢 H	氮 N	O(减差值)
WT(%)	49.01	6.75	6.39	37.85

H/C 原子数比 1.63, O/C 原子数比 0.58.

表 5 盐酸(HCl)水解并彻底抽提后的盘星藻元素分析

Tab.5 *Pediastrum* element analysis after
hydrolysis with HCl and abstraction completely

元素	碳 C	氢 H	氮 N	O(减差值)
WT(%)	41.70	6.43	6.27	45.60

H/C 原子数比 1.58, O/C 原子数比 0.82.

233-243

- 11 B 杜朗. 干酪根-沉积岩中不溶有机物石油实验. 地质编委会编译. 北京: 地质出版社, 1983
- 12 R P 菲尔普. 化石燃料生物标志物——应用与谱图, 北京: 科学出版社, 1987
- 13 R P Philp. Possible origin for insoluble organic (Keragen) debris in sediments from insoluble cell-wall materials of algae and bacteria. *Nature*, 1976, 262(5564):134-136
- 14 Lundqvist G. Bodenablagerungen und Entwicklungstypen der seen Die Binnengewasser, Bd II, 1927
- 15 Harlan Johnson. Limestone-building and algae limestones. Colorado: Johanson Publishing Company, 1957

Pediastrum in Lake Sediment and Its Mineralization

ZENG Zhaoqi¹ QIAN Feng²

(1: Department of Biological Science and Technology, Nanjing University, Nanjing 210093, P. R. China;

2: Department of Microbiology, National University of Singapore, Republic of Singapore 0511)

Abstract

A lot of algae fossils were found in Cenozoic lake sediments, especially *Pediastrum* fossil sedimentary deposits in some places of China and also in some nearby seacoasts. For imitating *Pediastrum* mine ralization in lake sediments, several species of *Pediastrum* are cultured using BBM medium and sea water with 18% salt. By optical and electronic microscope observation and photo-synthetic pigment analysis, we found that *Pediastrum boryanum*, *P. duplex* var *clathratum* and *P. tetras*, etc. cannot grow well in sea water. If cultured in saline medium, the specimen will die in a short period of time. We consider that probably the *Pediastrum* fossil that appeared in marine sediments were transported to the sea by river.

In order to prove the mineralization condition of in living organism and fossils of *Pediastrum*, the following analysis is made.

The fat-soluble substances are high and they contain a small amount of alkane, alkene fatty acid and a great deal of plant pigments. *Pediastrum* has high H/C and low O/C (atom number ratio) value. Therefore, it is a good resource of oil formation. The products of oxidative degradation of the insoluble cell-wall of *Pediastrum* are similar to the production obtained by kerogen, which is known to be of algal origin. So, the insolable materials of cell-wall are probably a source of kerogen during the deposition.

Key Words *Pediastrum*, algae, green algae, Bio-mineralization