

富有机质页岩和石油中 马来酰亚胺类化合物的分布与意义

王广利^{1,2}, 常睿^{1,2}, 李婧仪^{1,2}, 朱雷^{1,2}

1. 中国石油大学(北京) 油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油大学(北京) 地球科学学院, 北京 102249

摘要: 马来酰亚胺或 1*H*-吡咯-2,5-二酮来源于叶绿素或细菌叶绿素的降解, 是沉积有机质和石油中一类新型生物标志化合物。通过对国内外几个含油气盆地富有机质页岩的可溶有机质(EOM)和原油进行精细分离, 在目标馏分 F2 中发现了丰富的马来酰亚胺类化合物, 尤其是主要由光合绿硫细菌生成的 2-甲基-3-异丁基(Me, *i*-Bu) 和 2-甲基-3-正丙基(Me, *n*-Pr) 马来酰亚胺。研究表明, 2-甲基-3-异丁基和 2-甲基-3-正丙基马来酰亚胺在海相和咸化湖盆中十分发育, 表明透光滞水带(PZE)发生在松辽盆地嫩江组微咸水环境、渤海湾盆地沙河街组咸水—半咸水环境和奥连特盆地 Napo 组海相环境, 指示强还原的保存条件。北部湾盆地 2-甲基-3-异丁基和 2-甲基-3-正丙基马来酰亚胺的出现反映流沙港组二段油页岩形成过程中存在 PZE, 同样反映还原环境以及微咸水水体。可见, PZE 是有机质富集和优质烃源层发育的有利因素。进一步分析发现, (Me, *i*-Bu)/(Me, Et) (甲基, 乙基) 和 (Me, *n*-Pr)/(Me, Et) 参数可以区分海相、半咸水—咸水湖相和微咸水湖相环境。

关键词: 芳基类异戊二烯烃; 马来酰亚胺; 绿硫菌; 透光滞水带; 富有机质页岩; 烃源岩; 沉积环境

中图分类号: TE122.113

文献标识码: A

Distribution and significance of maleimides in organic matter-enriched shales and derived crude oils

WANG Guangli^{1,2}, CHANG Rui^{1,2}, LI Jingyi^{1,2}, ZHU Lei^{1,2}

1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China;

2. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

Abstract: The maleimides, or 1*H*-pyrrole-2,5-diones, are one of the novel types of biological markers existed in both sedimentary organic matter and petroleum, which could be products derived from the degradation of chlorophylls and bacteriochlorophylls. In this study, the maleimides composition was investigated in detail for several crude oils and petroleum source rocks with varying depositional settings, and abundant 2-methyl-3-*n*-propyl (Me, *n*-Pr) and 2-methyl-3-isobutyl (Me, *i*-Bu) maleimide, together with aryl isoprenoids were detected. These pigments-derived products were prominently generated by *Chlorobiaceae* and are especially abundant in the saline and marine black shales and related oils, indicating that PZE (photic zone euxinia) occurred in the brackish water environment of the Nenjiang Formation in the Songliao Basin, the saline to semi-saline water environment of the Shahejie Formation in the Bohai Bay Basin, and the marine environment of the Napo Formation in the Oriente Basin, showing strong reduction preservation conditions. It can be concluded that PZE is a favorable factor for the enrichment of organic matter and the development of high-quality source layers. In addition, the ratios of Me, *i*-Bu/Me, Et and Me, *n*-Pr/Me, when coupled together, could be used to diagnose the depositional conditions such as marine, saline, semi-saline or brackish water column.

Key words: aryl isoprenoid; maleimide; *Chlorobiaceae*; PZE (photic zone euxinia); OM-rich shales; source rock; deposition environment

有机质的沉积和富集机理是油气地球化学研究的重要内容之一, 有机质是油气来源的物质基

础, 也是碳循环的重要载体并影响气候变化。一般来说, 水体的初级生产力和含氧量是有机质富集和

保存的2个最为关键的条件,但对于二者之间的关系和相对重要性仍有争议^[1-2]。研究表明,松辽盆地青山口组和嫩江组、渤海湾盆地沙河街组等优质烃源岩形成于咸化湖泊,存在盐度分层,上部的藻类勃发和底部的还原环境共同作用导致富有机质页岩的形成^[3-6]。北部湾盆地淡水—微咸水条件下的分层湖泊带来丛粒藻或沟鞭藻的勃发和缺氧的底水环境,形成高质量的富有机质页岩(油页岩)^[7-9]。鄂尔多斯盆地延长组长7黑色页岩沉积时盐度较低,火山或热水活动导致水体上部富含营养物质,引起生物勃发,高生产力引起的有机质堆积,加之 H_2S 气体的存在产生缺氧环境^[10-13]。对于海相黑色页岩(TOC大于1%)的成因,则同时存在生产力驱动模型和保存模型两种截然不同的观点^[14]。生产力驱动模型主张高生产力导致有机质埋藏量增加;而保存模型提出底部水体有限的循环或较高的温度导致氧气输入量减少,含氧量降低,有机质受到微生物的降解作用减弱。

马来酰亚胺或1*H*-吡咯-2,5-二酮来源于叶绿素或细菌叶绿素的降解,是沉积有机质和石油中一类新型生物标志化合物^[15-16]。其中2-甲基-3-异丁基(Me, *i*-Bu)和2-甲基-3-正丙基(Me, *n*-Pr)马来酰亚胺相对更为富集¹³C(约增加10%~11%),是光合作用过程中反 C_3 (TCA)循环的结果,主要来自绿硫菌的贡献,因此它们被认为是透光滞水带(PZE)形成和出现的标志^[17-18]。本文通过对国内外几个含油气盆地富有机质页岩或原油的分析,研究和探讨不同沉积环境中2-甲基-3-异丁基和2-甲基-3-正丙基马来酰亚胺等生物标志物的分布和地球化学意义。

1 样品与实验

1.1 样品及基本地球化学特征

本次研究在国内外含油气盆地共采集和分析样品43件,包括原油26件和烃源岩17件。松辽盆地富有机质页岩主要形成于上白垩统青山口组和嫩江组沉积时期,为微咸水条件下沉积的泥岩、页岩和油页岩等^[3-4,19],在嫩一段采集页岩和油页岩样品7件,它们的有机质丰度同样较高(TOC为1.8%~7.8%, S_1+S_2 为12~61 mg/g),热演化程度较低(T_{max} 为435~445℃)。渤海湾盆地沙河街组沉积早期水体盐度高,沉积的泥岩、页岩、钙质页岩和油页岩等生烃潜力巨大^[5-6,20],在沙四上亚段采集烃源岩样品4件,有机质含量高(TOC为1%~4.5%, S_1+S_2 为5~32 mg/g),成熟度较低(T_{max} 为

421~441℃)。北部湾盆地古近系流沙港组沉积时期为淡水或微咸水湖盆,流二段是主要的烃源层^[7-9,21],在涠西南凹陷采集流二段页岩和油页岩样品6件及原油样品12件,这些烃源岩有机质丰度高(TOC为2.1%~7.5%, S_1+S_2 为7~40 mg/g),处于未成熟—低成熟阶段(T_{max} 为429~442℃)。南美洲奥连特(Oriente)盆地是在中生代裂谷盆地基础上发育的新生代前陆盆地,白垩系Napo组海相页岩是目前发现油气的主力烃源层^[22-24],在Napo组U砂岩层采集海相原油样品14件(表1)。

1.2 分析方法

烃源岩样品粉碎后进行有机碳、热解分析和索氏抽提,在抽提物或原油中加入过量正己烷沉淀并过滤脱除沥青质,经过硅胶/氧化铝柱层析分离得到饱和烃和芳烃组分,然后分别进行气相色谱—质谱(GC-MS)分析,其依据为国家和石油行业推荐的有关标准^[25-26]。马来酰亚胺的分析方法见文献^[16,27],在分析前将一定量的 D_{10} -菲加入样品作为内标,主要步骤包括:柱分离前将硅胶在450℃活化4h,用二氯甲烷淋洗出F1组分;之后用二氯甲烷:乙酸乙酯为4:1(体积比)的混合溶液淋洗,获得目标组分F2;将F2组分溶于吡啶溶液,用MTBSTFA进行衍生化反应,在负压条件下将溶剂吡啶挥发,剩余组分用DCM转移至硅胶柱上,并用DCM淋洗,之后进行GC-MS分析。GC-MS分析仪器为Agilent 6890GC-5977iMS气相色谱—质谱联用仪,色谱柱采用HP-5MS毛细柱(60 m×250 μm×0.25 μm)。样品不分流进样1 μL,色谱炉升温程序如下:初始温度40℃,恒温1 min,以10℃/min升至100℃,之后以4℃/min升至260℃,最后以15℃/min升温到320℃,恒温20 min。传输线温度为280℃,全扫描(SCAN)采集(50~580 amu),离子源电压为70 eV,载气为氦气,流速1 mL/min。

2 结果和讨论

2.1 富有机质页岩和原油样品的沉积环境

本次研究的样品主要为不同盆地、不同沉积环境中形成和发育的富有机质页岩或其生成的原油(图1)。依据正构烷烃和类异戊二烯烃(Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18})的分布(图1a),这些样品在母质来源和沉积环境上各不相同,反映其成因上的差异^[28]。北部湾盆地流二段油页岩及原油为混合有机质来源和过渡环境;松辽盆地嫩一段富有机质页岩以藻类生源为主,沉积环境则在强还原和还原之间;渤海湾盆地沙河街组四段富有机质页岩沉积时期水

表 1 原油和页岩样品基本地球化学信息
Table 1 Basic information of oil and shale samples

编号	井号	盆地	类型	层位	$\omega(\text{TOC})/\%$	$S_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$S_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Pr/Ph	Pr/ $n\text{C}_{17}$	Ph/ $n\text{C}_{18}$	DBT	GI	AIR	<i>i</i> -Bu	<i>n</i> -Pr
1	3380	北部湾	油页岩	流二段	4.85	2.77	12.91	442	1.59	1.38	0.75	0.11	0.07	-	0.07	0.07
2	3490	北部湾	油页岩	流二段	7.52	6.86	23.40	432	1.49	0.53	0.32	0.05	0.15	-	0.18	0.04
3	2-1	北部湾	油页岩	流二段	6.34	0.43	7.03	429	1.49	0.51	0.33	0.06	0.12	-	0.03	0.03
4	2-2	北部湾	油页岩	流二段	2.08	0.90	6.04	442	1.48	4.15	3.20	0.08	0.11	-	0.00	0.01
5	2326	北部湾	油页岩	流二段	5.31	1.62	38.53	435	3.21	3.73	1.23	0.08	0.03	-	0.00	0.03
6	2644	北部湾	油页岩	流二段	6.47	3.21	33.55	435	2.67	1.42	0.58	0.10	0.03	-	0.01	0.05
7	3-4	北部湾	原油	流三段					1.82	0.54	0.30	0.01	0.07	-	0.21	0.01
8	1N-2	北部湾	原油	流一段					1.52	0.65	0.42	0.00	0.04	-	0.05	0.04
9	1N-3	北部湾	原油	流一段					1.42	0.84	0.52	0.01	0.04	-	0.09	0.06
10	1-5	北部湾	原油	流三段					1.81	0.61	0.34	0.02	0.05	-	1.17	0.19
11	1-6	北部湾	原油	流二段					1.74	0.66	0.36	0.02	0.05	-	0.39	0.19
12	2-5	北部湾	原油	流二段					2.14	0.79	0.40	0.03	0.04	-	1.72	0.56
13	2-1	北部湾	原油	流三段					1.86	0.70	0.37	0.00	0.05	-	1.72	0.50
14	11-3	北部湾	原油	流二段					1.86	0.56	0.31	0.02	0.04	-	4.54	0.49
15	2SA	北部湾	原油	流一段					2.17	0.85	0.40	0.01	0.04	-	2.73	0.53
16	10-1	北部湾	原油	流三段					1.70	0.53	0.30	0.02	0.06	-	1.61	0.39
17	8-1	北部湾	原油	流一段					2.13	1.29	0.64	0.01	0.13	-	3.76	0.53
18	1S-2	北部湾	原油	流一段					1.99	0.52	0.27	0.00	0.06	-	1.88	0.39
19	C2	松辽	油页岩	嫩一段	7.76	2.25	58.91	439	0.35	0.81	2.92	0.03	0.14	1.05	0.000	0.006
20	L65	松辽	油页岩	嫩一段	2.11	1.17	11.82	437	0.38	0.72	2.76	0.01	0.60	0.89	0.000	0.003
21	D610	松辽	油页岩	嫩一段	2.29	0.68	13.12	435	0.42	1.02	4.02	0.01	0.15	0.78	0.000	0.003
22	Y15	松辽	油页岩	嫩一段	1.94	3.17	9.76	438	0.85	0.26	0.24	0.02	0.24	1.09	0.009	0.076
23	G12	松辽	油页岩	嫩一段	5.72	5.03	35.38	445	0.76	0.48	0.65	0.01	0.11	0.88	0.011	0.059
24	J1	松辽	页岩	嫩一段	1.80	2.50	9.91	442	0.68	0.75	1.11	0.00	0.35	0.57	0.006	0.035
25	J3	松辽	油页岩	嫩一段	2.46	2.58	15.84	441	1.05	0.39	0.34	0.01	0.44	0.87	0.004	0.028
26	L2	渤海湾	页岩	沙四段上部	1.05	1.04	4.01	437	0.24	0.23	0.49	2.00	0.25	0.06	0.08	0.12
27	L53	渤海湾	页岩	沙四段上部	1.46	1.27	7.88	421	0.28	0.29	0.59	1.85	0.22	0.13	0.058	0.13
28	G2	渤海湾	油页岩	沙四段上部	4.55	2.71	29.02	430	0.64	1.93	3.64	0.18	0.68	0.66	0.001	0.005
29	L89	渤海湾	页岩	沙四段上部	1.84	0.64	6.66	441	0.81	0.69	0.86	0.07	0.72	1.05	0.05	0.17
30	M38	奥连特	原油	Napo 组					0.79	2.34	3.52	0.29	0.30	0.65	0.87	0.40
31	M27	奥连特	原油	Napo 组					1.13	0.79	0.81	0.30	0.35	0.85	1.03	0.21
32	M14	奥连特	原油	Napo 组					0.81	2.34	3.48	0.38	0.30	0.74	0.30	0.24
33	M16	奥连特	原油	Napo 组					0.81	2.43	3.62	0.37	0.30	0.61	0.44	0.33
34	M21	奥连特	原油	Napo 组					0.84	1.24	1.75	0.34	0.37	0.51	0.62	0.32
35	M22	奥连特	原油	Napo 组					0.81	2.24	3.37	0.37	0.30	0.43	0.56	0.42
36	M35	奥连特	原油	Napo 组					0.82	2.33	3.48	0.40	0.30	0.80	0.71	0.42
37	M42	奥连特	原油	Napo 组					0.83	0.83	1.14	0.63	0.34	0.53	0.24	0.32
38	M45	奥连特	原油	Napo 组					0.82	2.04	3.07	0.37	0.30	0.53	0.25	0.31
39	M50	奥连特	原油	Napo 组					0.82	2.14	3.16	0.34	0.30	0.63	0.61	0.52
40	M51	奥连特	原油	Napo 组					0.82	2.06	3.05	0.35	0.30	0.59	0.51	0.36
41	M52	奥连特	原油	Napo 组					0.86	0.99	1.20	0.37	0.32	0.66	0.59	0.36
42	M53	奥连特	原油	Napo 组					0.78	1.86	2.82	0.38	0.31	0.52	0.54	0.37
43	M54	奥连特	原油	Napo 组					0.79	2.39	3.56	0.39	0.29	0.67	0.61	0.41

注: DBT 为 DBT/PHEN(二苯并噻吩/菲); GI 为伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷; AIR 为 $\text{C}_{13-17}/\text{C}_{18-22}$ 芳基类异戊二烯; *i*-Bu 为 $(\text{Me}, i\text{-Bu})/(\text{Me}, \text{Et})$; *n*-Pr 为 $(\text{Me}, n\text{-Pr})/(\text{Me}, \text{Et})$ 。

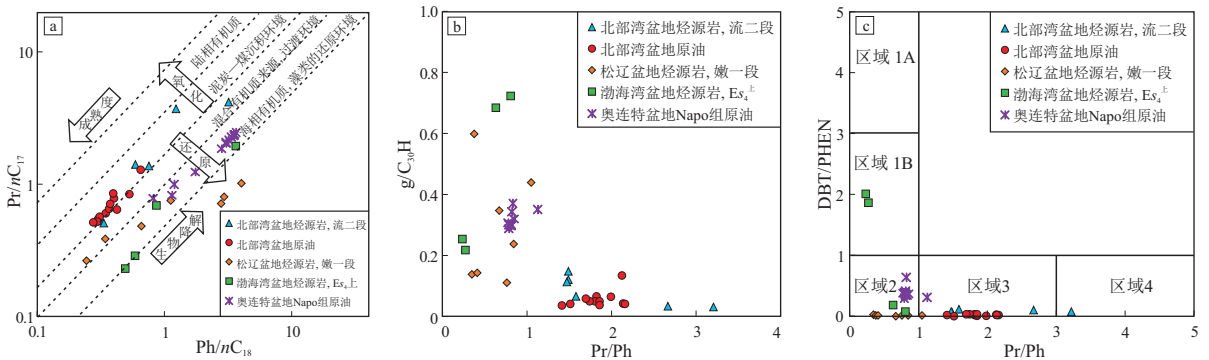


图 1 富含有机质页岩和原油样品地球化学参数交会图
Fig.1 Geochemical indicators for OM-rich shale and crude oil samples

体还原性强,藻类具有高生产力;海相沉积的奥连特盆地原油为还原环境,以藻类等低等水生生物为主要生源。嫩江组、沙河街组和 Napo 组等富有机质页岩中伽马蜡烷含量相对较高(图 1b),伽马蜡烷指数分别为 0.11~0.60,0.22~0.72 和 0.29~0.37,表征微咸水、半咸水和咸水环境^[29-30];而 Pr/Ph 分别为 0.35~1.05,0.24~0.81 和 0.79~0.84,均指示还原环境。有所不同的是,流二段油页岩和原油中的伽马蜡烷不甚发育,伽马蜡烷指数为 0.03~0.15,Pr/Ph 为 1.4~2.7,反映出其水体盐度较低,还原性较弱。结合 DBT/PHEN 与 Pr/Ph(图 1c)的关系来看,沙河街组富有机质页岩有 2 个样品处在区域 1B(DBT/PHEN 为 1~2),显示高硫和强还原环境下的碳酸盐岩烃源岩特征。Napo 组海相原油中同样具有较为丰富的有机含硫化合物(DBT/PHEN 为 0.3~0.6),聚集于区域 2(1 件样品在区域 3),反映还原环境^[31-32]。嫩一段富有机质页岩同样处在区域 2,但有机含硫化合物低(DBT/PHEN=0~0.03),显示贫硫和还原水体。流二段油页岩样品集中处于区域 3(DBT/PHEN 为 0~0.1),反映较还原的水体环境。总的来看,研究区烃源岩或原油样品的形成环境,从沙四上亚段的强还原或缺氧环境,到 Napo 组和嫩一段的还原环境,再到流二段的还原—弱还原环境,还原性是降低的。

2.2 Me,*i*-Bu 和 Me,*n*-Pr 马来酰亚胺的分布

前人研究结果认为 Me,*n*-Pr 和 Me,*i*-Bu 马来酰亚胺主要是细菌叶绿素 c/d/e 等 B 环上醛基被还原的结果,可指示绿菌门(Chlorobi)来源。根据绿硫细菌的生存环境,则可进一步认为原始沉积环境中存在明显的透光滞水带(PZE)或透光缺氧带(PZA),亦即水体出现高度分层并且富含 H₂S 的厌氧水体自底部一直延伸至透光带^[17-18]。本次研究的 4 个盆地的原油和烃源岩样品中不仅检出丰富而完整的 Me,Et(甲基,乙基)、Me,Me(甲基,甲基)和苯基马来酰亚胺等系列化合物,而且 Me,*n*-Pr 和 Me,*i*-Bu 马来酰亚胺出现在各个盆地的样品中(图 2)。Me,*n*-Pr 和 Me,*i*-Bu 马来酰亚胺含量之间相关性良好(北部湾盆地烃源岩 $R^2=0.90$, $n=6$;北部湾盆地原油 $R^2=0.74$, $n=12$;松辽盆地 $R^2=0.95$, $n=7$;渤海湾盆地 $R^2=0.99$, $n=4$;Oriente 盆地 $R^2=0.68$, $n=14$),表明这些不同成因和环境的原油和烃源岩,Me,*n*-Pr 和 Me,*i*-Bu 马来酰亚胺非常可能具有相同的来源即绿硫菌(图 3)。不过,有个别样品(北部湾盆地和 Oriente 盆地原油各 1 件)的 Me,*n*-Pr 马来酰亚胺明显偏高,推测其中可能有部分叶绿素 a 的贡献(图 3a,e)。不过,

Me,*n*-Pr 和 Me,*i*-Bu 马来酰亚胺含量与不同成因的原油之间并未表现出显著的相关性。例如,北部湾盆地流二段原油中 Me,*i*-Bu 马来酰亚胺含量分布于 1.14~17.5 ng/g(平均 6.04 ng/g),而奥连特盆地海相原油其含量在 1.02~6.12 ng/g(平均 3.66 ng/g)。可见,Me,*n*-Pr 和 Me,*i*-Bu 马来酰亚胺的含量或发育程度,一方面应与绿硫菌的繁盛程度和保存条件有关;另一方面也可能会受到其他一些因素的影响,例如古生产力的大小、陆源碎屑输入导致的稀释作用以及沉积速率等。

根据短链与长链芳基类异戊二烯(或称为类异戊二烯烷基苯)化合物比率 AIR(AIR=C₁₃₋₁₇/C₁₈₋₂₂)来指示 PZE,AIR 处于低值区(约 0.5)时指示永久性 PZE,而 AIR 处于高值区(约 3.0)时反映幕式或周期性的 PZE^[33-36]。除北部湾盆地流二段富有机质页岩和原油中芳基类异戊二烯烃含量较低或未检测到而未计算 AIR 值外,本次分析样品的 AIR 为 0.2~0.85(表 1,图 2,图 4),进一步表明 PZE 出现在嫩江组、沙河街组和 Napo 组富有机质页岩形成和发育过程中。这与一些已经报道的海相盆地中黑色页岩的发育机制类似^[14]。总的来看,Me,*i*-Bu 和 Me,*n*-Pr 马来酰亚胺的相对丰度,即(Me,*i*-Bu)/(Me,Et)和(Me,*n*-Pr)/(Me,Et)马来酰亚胺分别与 AIR 呈现出一定的负相关性,即高(Me,*i*-Bu)/(Me,Et)和(Me,*n*-Pr)/(Me,Et)马来酰亚胺值对应低 AIR 值,这意味着它们的母质来源和对 PZE 事件的响应是一致的(图 5)。因此,(Me,*i*-Bu)/(Me,Et)和(Me,*n*-Pr)/(Me,Et) 2 个参数及 AIR 都是重建 PZE 的有效指标。此外,图 5 还可以很好地区分海相、咸水湖相和半咸水湖相环境。奥连特盆地 Napo 组的原油样品中,(Me,*i*-Bu)/(Me,Et)和(Me,*n*-Pr)/(Me,Et)值分别为 0.44~0.87 和 0.21~0.52,均大于 0.2,而且分布集中,显示为同一族群的原油;而在松辽盆地和渤海湾盆地中这 2 个参数值均小于 0.2,存在明显差别。松辽盆地嫩一段富有机质页岩(Me,*i*-Bu)/(Me,Et)和(Me,*n*-Pr)/(Me,Et)值分别为 0.000 2~0.011 和 0.002 8~0.076,它们与 AIR 值没有明显的相关性。而在渤海湾盆地沙河街组中,(Me,*i*-Bu)/(Me,Et)和(Me,*n*-Pr)/(Me,Et)参数值分布在 0.001 9~0.083 和 0.005~0.17,它们与 AIR 有一定的负相关关系。这些反映出嫩江组与沙河街组富有机质页岩在沉积环境上的差别,后者水体分层更为强烈,绿硫菌也更为勃发。

2.3 地质意义

马来酰亚胺及芳基类异戊二烯烃类化合物的

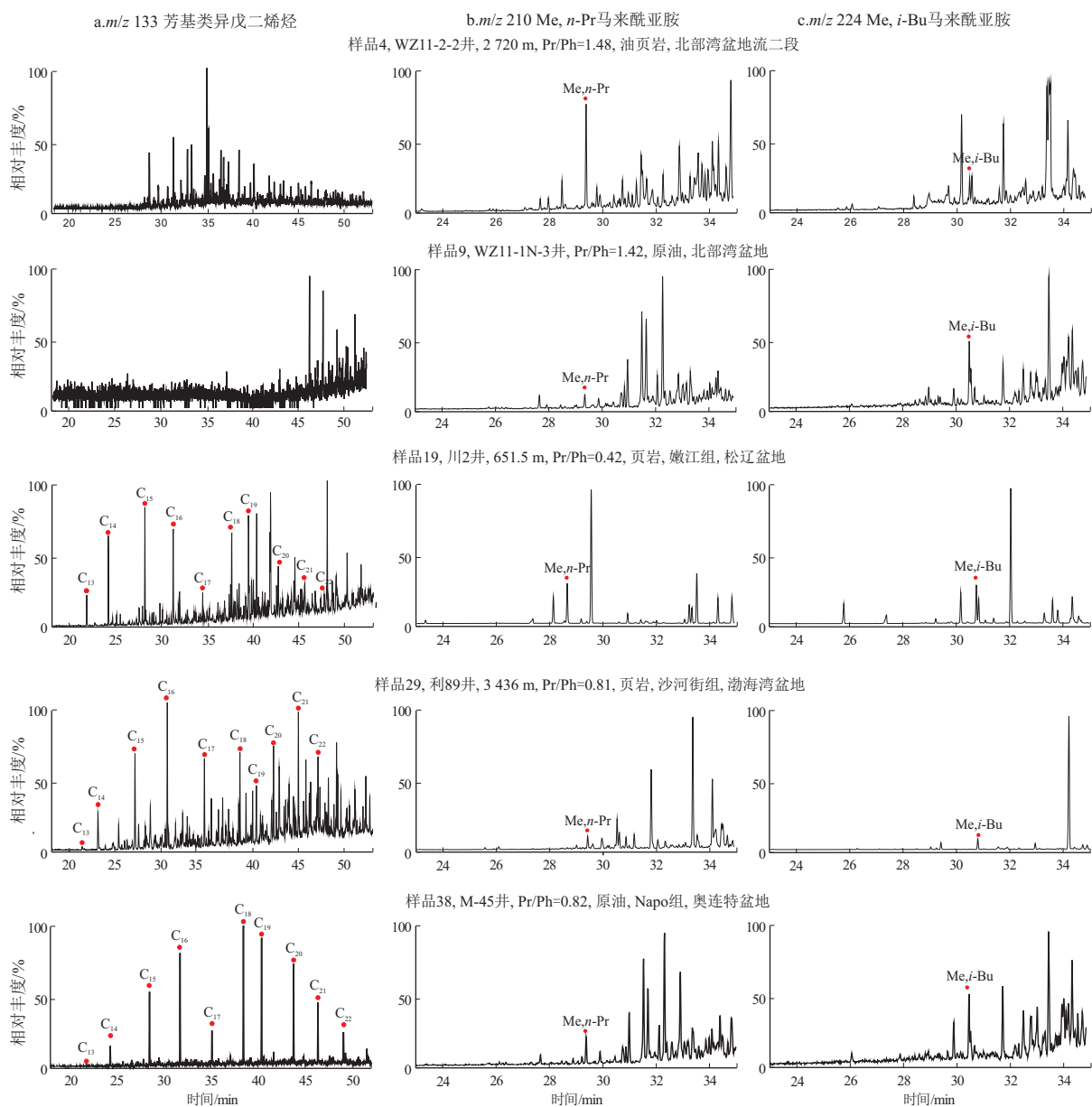


图 2 富有机质页岩和原油中芳基类异戊二烯烃与 Me,*i*-Bu 和 Me,*n*-Pr 马来酰亚胺的质量色谱图

Fig.2 Mass chromatograms of aryl isoprenoids and Me,*i*-Bu and Me,*n*-Pr maleimides for OM-rich shale and crude oil samples

组成和分布表明, PZE 事件在国内外海相和陆相含油气盆地发育的富有机质页岩中广泛存在, 不论是海相沉积, 还是在半咸水(沙河街组)、微咸水(嫩江组)或淡水—微咸水(流沙港组)沉积过程中。PZE 的出现表明流二段沉积期间出现微咸水环境^[9], 富有机质页岩的形成与之有关。烃源岩是油气藏形成的物质基础, 而优质烃源岩的分布和发育与大油气田的形成密切相关。Me,*i*-Bu 和 Me,*n*-Pr 马来酰亚胺以及芳基类异戊二烯烃类化合物的存在, 表明 PZE 在咸化及一些海相沉积盆地中广泛发育, 它对于有机质的富集和保存具有至关重要的作用; 一方面上部富氧或循环的水体可以形成高生产力及藻类的勃发; 另一方面底部的滞水缺氧

和还原, 为有机质的保存提供有利的条件。因此, PZE 是有机质富集和优质烃源层发育的有利环境。前人^[37-40]研究认为我国东部一些盆地, 如松辽、渤海湾和苏北等盆地在烃源岩沉积期间曾经发生过海侵, 尽管这仍然有待更多地研究和证实, 但海水的入侵或湖海沟通对于 PZE 的发生和优质烃源层的形成无疑是有益的。

3 结论

马来酰亚胺类是赋存于石油和沉积有机质极性组分中一类新的具有地球化学意义的生物标志物。通过对流沙港组、嫩江组、青山口组、沙河街组和 Napo 组富有机质页岩或原油的分析表明, 来自

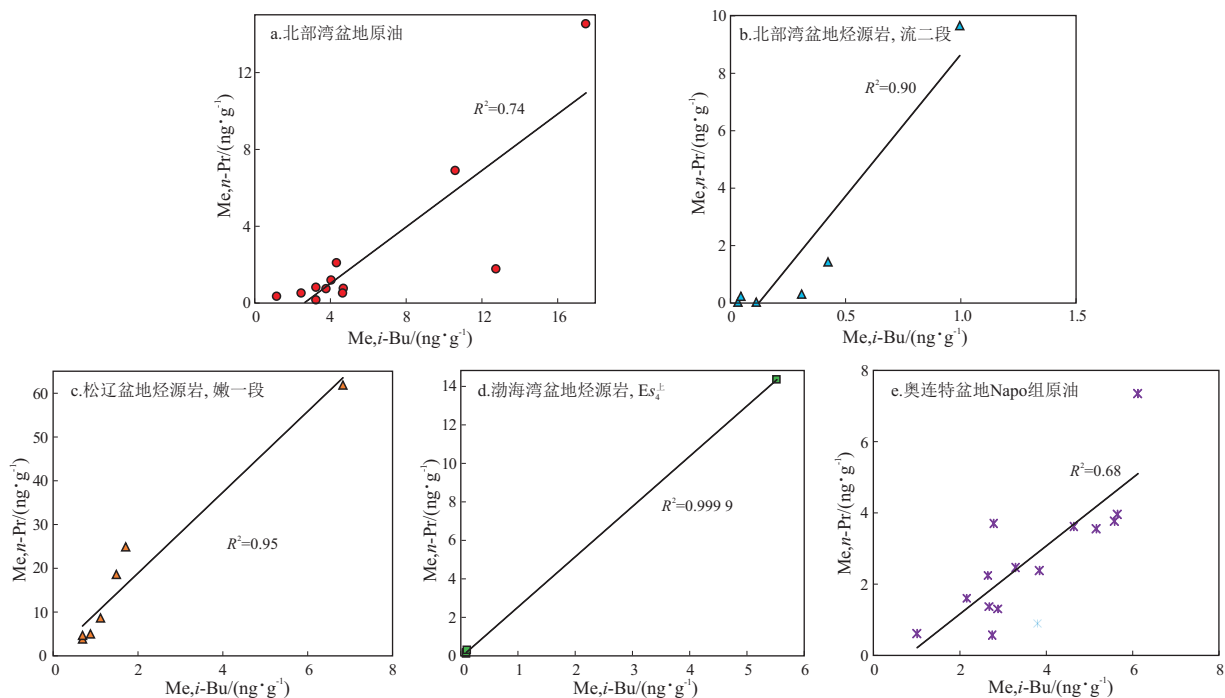


图 3 富有机质页岩和原油样品中 Me, *i*-Bu 和 Me, *n*-Pr 马来酰亚胺含量相关图

Fig.3 Concentrations of Me, *i*-Bu and Me, *n*-Pr maleimides for OM-rich shale and crude oil samples

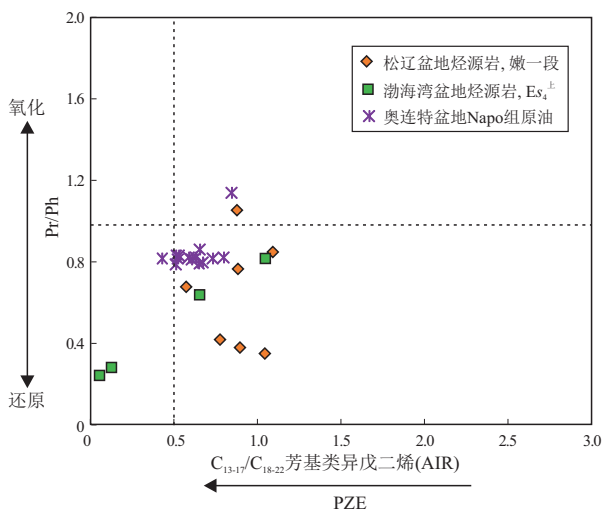


图 4 富有机质页岩和原油样品中 Pr/Ph 和芳基类异戊二烯 C₁₃₋₁₇/C₁₈₋₂₂ (AIR) 交会图
北部湾盆地原油和油页岩样品中未检测到芳基类异戊二烯或丰度较低,未计算 AIR 值。

Fig.4 Pr/Ph ratio vs. AIR for OM-rich shale and crude oil samples

光合绿硫细菌的 Me, *n*-Pr 和 Me, *i*-Bu 马来酰亚胺在咸化湖泊(微咸水、半咸水和咸水)和海相中普遍存在,它们的出现表明透光滞水带(PZE)是有机质富集或优质烃源岩形成的有利环境,这通常与分层咸化湖泊或局限海相盆地有关。同时, Me, *i*-Bu 和 Me, *n*-Pr 马来酰亚胺的相对丰度,即 (Me, *i*-Bu)/(Me, Et) 和 (Me, *n*-Pr)/(Me, Et) 值还可以很好地区分海相和咸水、半咸水或微咸水沉积环境。因此,

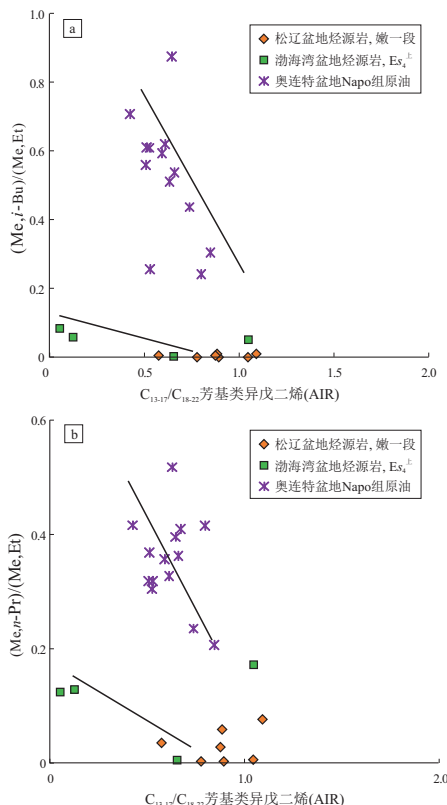


图 5 富有机质页岩和原油样品中 (Me, *i*-Bu)/(Me, Et) 马来酰亚胺 (a) 和 (Me, *n*-Pr)/(Me, Et) 马来酰亚胺 (b) 与芳基类异戊二烯 C₁₃₋₁₇/C₁₈₋₂₂ (AIR) 相关图
北部湾盆地原油和油页岩样品中未检测到芳基类异戊二烯或丰度较低,未计算 AIR 值。

Fig.5 Me, *i*-Bu/Me, Et (a) and Me, *n*-Pr/Me, Et (b) maleimides vs. AIR for OM-rich shale and crude oil samples

马来酰亚胺类化合物在有机质富集机制和古沉积环境重建以及含油气系统分析中将发挥积极作用。

参考文献:

- [1] PANCOST R D, CRAWFORD N, MAXWELL J R. Molecular evidence for basin-scale photic zone euxinia in the Permian Zechstein Sea[J]. *Chemical Geology*, 2002, 188(3/4): 217-227.
- [2] GALLEGO-TORRES D, MARTÍNEZ-RUIZ F, PAYTAN A, et al. Pliocene-Holocene evolution of depositional conditions in the eastern Mediterranean; role of anoxia vs. productivity at time of sapropel deposition [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 246(2/4): 424-439.
- [3] 冯子辉, 霍秋立, 王雪, 等. 松辽盆地松科 1 井晚白垩世沉积地层有机地球化学研究[J]. *地质学前沿*, 2009, 16(5): 181-191.
FENG Zihui, HUO Qiuli, WANG Xue, et al. Geochemical research on the Late Cretaceous strata of well SK1 in Songliao Basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2009, 16(5): 181-191.
- [4] 冯子辉, 方伟, 李振广, 等. 松辽盆地陆相大规模优质烃源岩沉积环境的地球化学标志[J]. *中国科学(地球科学)*, 2011, 41(9): 1253-1267.
FENG Zihui, FANG Wei, LI Zhenguang, et al. Depositional environment of terrestrial petroleum source rocks and geochemical indicators in the Songliao Basin[J]. *Science China(Earth Sciences)*, 2011, 54(9): 1304-1317.
- [5] 张林晔, 刘庆, 张春荣. 东营凹陷成烃与成藏关系研究[M]. 北京: 地质出版社, 2005.
ZHANG Linye, LIU Qing, ZHANG Chunrong. Study on the genetic relationships between hydrocarbon occurrence and pools formation in Dongying Depression[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005.
- [6] ZHANG Linye, LIU Qing, ZHU Rifang, et al. Source rocks in Mesozoic-Cenozoic continental rift basins, east China: a case from Dongying Depression, Bohai Bay Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(2): 229-242.
- [7] 黄保家, 黄合庭, 吴国璋, 等. 北部湾盆地始新统湖相富有机质页岩特征及成因机制[J]. *石油学报*, 2012, 33(1): 25-31.
HUANG Baojia, HUANG Heting, WU Guoxuan, et al. Geochemical characteristics and formation mechanism of Eocene lacustrine organic-rich shales in the Beibuwan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33(1): 25-31.
- [8] 李友川, 兰蕾, 王柯, 等. 北部湾盆地流沙港组湖相烃源岩的差异[J]. *石油学报*, 2019, 40(12): 1451-1459.
LI Youchuan, LAN Lei, WANG Ke, et al. Differences in lacustrine source rocks of Liushagang Formation in the Beibuwan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2019, 40(12): 1451-1459.
- [9] 常睿, 王广利, 张枝焕, 等. 北部湾盆地沟鞭藻类分子化石的分布及成因[J]. *沉积学报*, 2021. doi: 10.14027/j.issn.1000-0550.2021.075.
CHANG Rui, WANG Guangli, ZHANG Zhizhuan, et al. Distribution and genesis of dinoflagellate-derived molecular fossils in Beibuwan Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2021. doi: 10.14027/j.issn.1000-0550.2021.075.
- [10] 张文正, 杨华, 彭平安, 等. 晚三叠世火山活动对鄂尔多斯盆地长 7 优质烃源岩发育的影响[J]. *地球化学*, 2009, 38(6): 573-582.
ZHANG Wenzheng, YANG Hua, PENG Ping'an, et al. The influence of Late Triassic volcanism on the development of Chang 7 high grade hydrocarbon source rock in Ordos Basin[J]. *Geochimica*, 2009, 38(6): 573-582.
- [11] 张文正, 杨华, 解丽琴, 等. 湖底热水活动及其对优质烃源岩发育的影响: 以鄂尔多斯盆地长 7 烃源岩为例[J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(4): 424-429.
ZHANG Wenzheng, YANG Hua, XIE Liqin, et al. Lake-bottom hydrothermal activities and their influences on the high-quality source rock development: a case from Chang 7 source rocks in Ordos Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(4): 424-429.
- [12] 张文正, 杨华, 解丽琴, 等. 鄂尔多斯盆地延长组长 7 优质烃源岩中超微化石的发现及意义[J]. *古生物学报*, 2011, 50(1): 109-117.
ZHANG Wenzheng, YANG Hua, XIE Liqin, et al. Discovery of micro- and nanofossils in high grade hydrocarbon source rocks of the Triassic Yanchang Formation Chang 7 member in Ordos Basin and its scientific significance[J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 2011, 50(1): 109-117.
- [13] 韩载华, 赵婧舟, 孟选刚, 等. 鄂尔多斯盆地三叠纪湖盆东部“边缘”长 7 段烃源岩的发现及其地球化学特征[J]. *石油实验地质*, 2020, 42(6): 991-1000.
HAN Zaihua, ZHAO Jingzhou, MENG Xuanguang, et al. Discovery and geochemical characteristics of Chang 7 source rocks from the eastern margin of a Triassic lacustrine basin in the Ordos Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2020, 42(6): 991-1000.
- [14] PANCOST R D, CRAWFORD N, MAGNESS S, et al. Further evidence for the development of photic-zone euxinic conditions during Mesozoic oceanic anoxic events [J]. *Journal of the Geological Society*, 2004, 161(3): 353-364.
- [15] GRICE K, GIBBISON R, ATKINSON J E, et al. Maleimides (1*H*-pyrrole-2,5-diones) as molecular indicators of anoxygenic photosynthesis in ancient water columns [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(20): 3913-3924.
- [16] 王广利, NAEHER S, 李婧仪, 等. 1*H*-吡咯-2,5-二酮(马来酰亚胺): 油气地球化学中的新生物标志物[J]. *石油学报*, 2019, 40(2): 176-181.
WANG Guangli, NAEHER S, LI Jingyi, et al. 1*H*-Pyrrole-2,5-diones (maleimides): the novel biomarkers in petroleum geochemistry[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2019, 40(2): 176-181.
- [17] GRICE K, SCHAEFFER P, SCHWARK L, et al. Changes in palaeoenvironmental conditions during deposition of the Permian Kupferschiefer (Lower Rhine Basin, northwest Germany) inferred from molecular and isotopic compositions of biomarker components[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(11/12): 677-690.
- [18] NAEHER S, GRICE K. Novel 1*H*-Pyrrole-2,5-dione (maleimide) proxies for the assessment of photic zone euxinia [J]. *Chemical Geology*, 2015, 404: 100-109.
- [19] 丁聪, 孙平昌, 热西提·亚力坤, 等. 松辽盆地青山口乡青山口组细粒沉积岩分类及其成因[J]. *新疆石油地质*, 2021,

- 42(4):418-427.
- DING Cong, SUN Pingchang, Rexiti · YALIKUN, et al. Classification and genesis of fine-grained sedimentary rocks of Qingshankou Formation in Songliao Basin [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2021, 42(4):418-427.
- [20] 赵琳洁, 陆建林, 王保华, 等. 基于不同岩性的总有机碳分段预测方法: 以东营凹陷始新统沙河街组三段下亚段为例 [J]. *石油实验地质*, 2021, 43(4):721-727.
- ZHAO Linjie, LU Jianlin, WANG Baohua, et al. Segmented prediction of TOC based on lithology: a case study of the lower sub-member of the third member of the Eocene Shahejie Formation, Dongying Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2021, 43(4):721-727.
- [21] 高岗, 徐新德, 刘诗局, 等. 涪西南凹陷流沙港组二段优质烃源岩判别及其控油作用 [J]. *石油与天然气地质*, 2020, 41(2):339-347.
- GAO Gang, XU Xinde, LIU Shiju, et al. Organic geochemistry identification of high-quality source rocks in the 2nd member of Liushagang Fm and its controls on petroleum occurrence in the Weixi'nan Sag, Beibuwan Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2020, 41(2):339-347.
- [22] 谢寅符, 季汉成, 苏永地, 等. Oriente-Maranon 盆地石油地质特征及勘探潜力 [J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(1):51-56.
- XIE Yinfu, JI Hancheng, SU Yongdi. Petroleum geology and exploration potential of Oriente-Maranon Basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(1):51-56.
- [23] MA Zhongzhen, TIAN Zuoji, ZHOU Yubing, et al. Geochemical characterization and origin of crude oils in the Oriente basin, Ecuador, South America [J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 2020, 104:102790.
- [24] MA Zhongzhen, CHEN Heping, YANG Xiaofa, et al. Geochemical characteristics and charge history of oil in the Upper Cretaceous M1 sandstones (Napo Formation) in Block T, Oriente Basin, Ecuador [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 2021, 44(2):167-186.
- [25] 王广利, 王铁冠, 张林晔. 济阳拗陷渤南洼陷相碳酸盐岩成烃特征 [J]. *石油学报*, 2007, 28(2):62-68.
- WANG Guangli, WANG Tieguan, ZHANG Linye. Hydrocarbon-generation characteristics for lacustrine carbonate source rocks in Bonan Sag of Jiyang Depression [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2007, 28(2):62-68.
- [26] WANG Guangli, SIMONEIT B R T, SHI Shengbao, et al. A GC×GC-ToFMS investigation of the unresolved complex mixture and associated biomarkers in biodegraded petroleum [J]. *Acta Geologica Sinica—English Edition*, 2018, 92(5):1959-1972.
- [27] NAEHER S, LENGGER S K, GRICE K. A new method for the rapid analysis of 1H-Pyrole-2,5-diones (maleimides) in environmental samples by two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1435:125-135.
- [28] PETERS K E, FRASER T H, AMRIS W, et al. Geochemistry of crude oils from eastern Indonesia [J]. *AAPG Bulletin*, 1999, 83(12):1927-1942.
- [29] MOLDOWAN J M, SEIFERT W K, GALLEGOS E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks [J]. *AAPG Bulletin*, 1985, 69(8):1255-1268.
- [30] SINNINGHE DAMSTÉ J S, KENIG F, KOOPMANS M P, et al. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(9):1895-1900.
- [31] HUGHES W B, HOLBA A G, DZOU L I P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(17):3581-3598.
- [32] WANG Guangli, WANG Tieguan, SIMONEIT B R T, et al. Sulfur rich petroleum derived from lacustrine carbonate source rocks in Bohai Bay Basin, East China [J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(4):340-354.
- [33] SCHWARK L, FRIMMEL A. Chemostratigraphy of the Posidonia black shale, SW-Germany; II. Assessment of extent and persistence of photic-zone anoxia using aryl isoprenoid distributions [J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3/4):231-248.
- [34] REPETA D J, SIMPSON D J. The distribution and recycling of chlorophyll, bacteriochlorophyll and carotenoids in the Black Sea [J]. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 1991, 38, Suppl 2:S969-S984.
- [35] KOOPMANS M P, KÖSTER J, VAN KAAM-PETERS H M E, et al. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: molecular indicators for photic zone anoxia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(22):4467-4496.
- [36] 孙永革, 肖中尧, 徐世平, 等. 塔里木盆地原油中芳基类异戊二烯烃的检出及其地质意义 [J]. *新疆石油地质*, 2004, 25(2):215-218.
- SUN Yongge, XIAO Zhongyao, XU Shiping, et al. Aryl-isoprenoids in crude oil and its implication in geological exploration [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2004, 25(2):215-218.
- [37] 段宏亮, 刘世丽, 付茜. 苏北盆地古近系阜宁组二段富有机质页岩特征与沉积环境 [J]. *石油实验地质*, 2020, 42(4):612-617.
- DUAN Hongliang, LIU Shili, FU Qian. Characteristics and sedimentary environment of organic-rich shale in the second member of Paleogene Funing Formation, Subei Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2020, 42(4):612-617.
- [38] 张玉玺, 陈建文, 周江羽. 苏北地区早寒武世黑色页岩地球化学特征与有机质富集模式 [J]. *石油与天然气地质*, 2020, 41(4):838-851.
- ZHANG Yuxi, CHEN Jianwen, ZHOU Jiangyu. Geochemical features and organic matter enrichment in the Early Cambrian black shale, northern Jiangsu area [J]. *Oil & Gas Geology*, 2020, 41(4):838-851.
- [39] 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 Petrolei Sinica*, 1999, 20(2):30-34.
- [40] 侯读杰, 王铁冠, 张一伟, 等. 中国东部第三系陆相沉积中的甲藻甾烷: 海侵指相的标志物? [J]. *地质论评*, 1997, 43(5):524-528.
- HOU Dujie, WANG Tieguan, ZHANG Yiwei, et al. Dinosteranes in the tertiary terrestrial deposits, eastern China the marker of marine transgression facies? [J]. *Geological Review*, 1997, 43(5):524-528.