

沉积矿床有机地球化学

(译文集)

科学出版社

沉积矿床有机地球化学

(译文集)

中国科学院地球化学研究所 译

科学出版社

1983

内 容 简 介

沉积矿床(石油、煤、金属及非金属矿产)是国民经济不可缺少的地下资源。了解其成因及聚、散规律以指导勘探和开发,具有重要意义。

本书编译(或摘译)了近20年来沉积矿床有机地球化学领域中具有代表性的文章34篇,内容分属:(1)生物标志化合物方面(10篇),涉及现代及古代沉积物中的生物标志化合物及其所反映的沉积环境、母质类型和成熟演化等地球化学特征;(2)干酪根地球化学方面(6篇),主要涉及干酪根的先体(腐殖酸)、干酪根的生成及干酪根结构研究等内容;(3)石油有机地球化学方面(10篇),涉及石油生成、运移、演化和油源对比等问题;(4)煤的有机地球化学方面(4篇),涉及成煤物质的组成、性质、地热史及鉴定方法等;(5)金属矿床有机地球化学方面(4篇),涉及天然有机质在其地球化学循环中对无机金属元素的溶滤、搬运、富集和转化为金属硫化物矿床的机制,以及在此过程中二者的相互联系、相互制约问题。

本书较好地反映了当前国外沉积矿床有机地球化学的新进展,突出了本学科领域中若干急待解决的关键问题。对生产、教学及科研都有一定的参考意义。可供石油、煤田、金属矿床、沉积和海洋等方面的地学工作者参考。

沉积矿床有机地球化学

(译文集)

中国科学院地球化学研究所 译
责任编辑 石永泰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年2月第一版 开本:787×1092 1/16

1983年2月第一次印刷 印张:13 $\frac{1}{4}$

印数:0001—2,250 字数:298,000

统一书号:13031·2111

本社书号:2882·13—14

定 价:2.10元

序

有机地球化学是近二十年地质学（特别是沉积学）与有机化学、生物学相互渗透而迅速发展起来的一门新分支学科，主要研究地质体与天体中有机物质的组成、结构，以及它们的发生、发展与演变规律。

有机地球化学与能源、矿产资源、海洋、环境和生命科学等重大生产和理论课题有着十分密切的联系，因此具有强大的生命力。近十年国外有机地球化学发展很快，特别是围绕着石油、煤和其它沉积金属与非金属矿产资源的成因与勘探，开展了大量研究工作，这一方面的研究可以称之为沉积矿产有机地球化学。

—

沉积矿床有机地球化学的现状是与整个有机地球化学的研究分不开的。那么，当前有机地球化学的研究现状又是怎样的呢？

岩石有机质由于含量少、分子量大、结构复杂而难于分析研究。近年来由于有机化学、生物化学和空间科学等领域中许多新技术的迅速引进，岩石有机质的分离、分析技术已大大提高。有机分离分析最基本的色谱技术有了很大改进，出现了薄层扫描器、高压液体色谱仪、裂解色谱仪和专用的氨基酸自动分析仪等。在有机物测试鉴定中，已广泛采用红外光谱、紫外光谱、拉曼光谱、顺磁共振和核磁共振等先进技术。最近又出现了各种联用的新型仪器，诸如气相色谱-质谱-电子计算机联用仪、色谱-红外光谱联用仪、裂解色谱-质谱联用仪，以及电子能谱仪等。

目前已能分析鉴定微量岩石有机质中的许多分子量较大而结构又较复杂的有机化合物，而对分子量特大而又极难研究的干酪根也取得了新认识。从岩石有机质中发现了一系列“生物标志化合物”，如类异戊二烯烷烃、甾烷和萜烷等，这表明人们对岩石有机质的组成、结构与成因的认识达到了一个新水平，有机地球化学研究已进入到分子级水平研究的新阶段。

有机地球化学基础研究的每一个新进展都可以推动整个有机地球化学前进，因而近年来基础理论研究已受到充分的重视，主要是：

1. 整个地质体中有机质的成因与演化模式，包括有机质的演化模式与有机碳的演化模式。有机质演化系指生物埋藏后，有机体经微生物分解以及生物大分子与干酪根经热裂解与聚合，最终转化为甲烷、水、二氧化碳和石墨等无机物的整个降解过程。现已建立起初步的有机质演化模式。有机碳演化是指天体演化和地球演化过程中，由无机物（如甲烷、水、二氧化碳和氨等）逐步演变产生简单有机化合物，生物大分子，以及在生命出现后这些有机物质进一步演变的整个进化过程。有机碳演化的前一部分为前生期化学演化，属于生命起源研究范畴，目前已取得较大进展；后一部分目前研究得较差，但也十分重

要,很可能是解决生物进化机理以及生物与环境关系问题的一个重要途径,从而开辟分子古生物学与分子地层学等新领域。

2. “生物标志化合物”的研究。许多科学家在这方面付出了大量的精力,例如藿烷(Hopane)系新化合物的发现就是法国有机地化专家长期研究的结果。新“生物标志化合物”的发现与研究,可以为有机质演化、沉积岩(矿)成因与海洋沉积作用开辟新的研究途径,可以指示沉积环境、有机母质来源与成岩作用等。

当前,有机地球化学基础理论研究采用了一种行之有效的研究路线,即现代沉积物有机质-典型沉积盆地岩石有机质-有机模拟实验的三位一体的综合研究。

近十年来,石油成因理论经历了巨大的变革。正是由于有机地球化学的研究,在有关沉积盆地沉积岩有机质的沥青与总烃的含量与性质随深度变化方面积累了大量资料,进一步否定了沉积物有机质直接成油说,并有力地证实了沉积岩有机母质大量转化成烃类需要一定的埋藏深度和温度。某些沉积盆地,如非洲喀麦隆杜阿拉盆地是研究有机质演化的良好对象,该盆地三千米厚的白垩系陆源碎屑岩的岩性与有机质类型非常单一,并且代表了有机质从未成熟、成熟到过成熟的一个完整系列。法国有机地球化学家对该盆地进行了十余年的研究,提供了一个有机质演化的最佳实例。至今,石油生成和破坏的现代成因理论,即石油演化理论已完整的建立起来了。这一理论不仅与基本地质事实相符合,而且已在指导石油地质勘探中发挥了重大作用而受到石油地质学家的重视。有人认为,石油有机地球化学可与石油地球物理学、石油地质学并列,构成石油勘探的三大理论基础之一。

石油成因理论的重大突破主要应归功于有机地球化学,在这个领域取得的成果表明有机地球化学已进入蓬勃发展的阶段。目前,有机地球化学的研究领域正在不断扩大,已深入到能源(石油、煤)、沉积矿产、海洋、环境、生命科学等各个方面,产生了许多分支研究领域。

二

沉积矿产有机地球化学的研究现状又是怎样的呢?它包括了石油、煤和其它沉积矿产的有机地球化学研究。

石油成因新概念系建立在有机质演化的理论之上。生物死亡并埋藏于沉积物中以后,经历了生物化学变化和热降解、聚合等两个阶段。首先是来源于生物的大分子逐步被改造,产生某些新生成的有机化合物,最后则完全演变为无机碳化物。按 E.T.迪更斯的意见,地质体中的有机质可以划分为两大类:(1)成岩作用中残存的有机质,包括卟啉、氨基酸、糖、嘌呤和嘧啶等;(2)成岩作用中新生成的有机质,如干酪根、腐殖酸、烃类等。石油的主要组分是烃类,可见它主要是有机质成岩演化系列一定阶段的产物。因此,从有机质演化的观点来看,石油并不是在有机体埋藏后就已大量存在的物质,而是在有机质演化达一定阶段时才大量生成的,并且还将随着有机质演化而最终转化为无机物。石油生成、演变以至最终消亡的全过程即为石油演化。

石油成因的另一重要方面是近几年开始盛行的干酪根成油说。干酪根即岩石不溶有机质,通常分为三类:腐泥型、腐殖型和过渡型。腐泥型干酪根是最重要的成油母质,而

腐殖型干酪根主要生成腐殖煤与干气。

但是,当前石油成因研究中也还存在一些急待解决的地球化学问题,诸如,(1)干酪根的结构与性质,干酪根热降解成油与脂类(可溶有机质)热解成油的关系,特别是早期成岩阶段存在的脂类的意义;即为了弄清石油演化,不仅要研究干酪根的演化,还要研究象MAB抽提物的演化以及各种生物大分子的演化;(2)原生运移,即分散状原油从生油岩迁移出来的机理问题,包括运移的时间、次数和数量;(3)生油岩应用研究方面的几个问题,包括煤、陆相生油岩与海相生油岩的有机母质类型、演化特征与评价方法;碳酸岩生油岩的成因机理与评价方法;含油盆地生油量计算的原理与方法。从我国实际情况出发研究这几个问题尤其具有重要的实践意义。

煤的有机地球化学系专门研究煤的有机质组成、性质及其沉积、成岩演变历的科学史,是煤成因理论研究的基础之一。这一研究开展较晚,但已取得了可喜的进展,其主要表现为成功的采用有机地球化学方法从有机化合物组成的深度,初步研究了某些煤、煤岩组分的成因机理。例如植物种子(孢子和花粉)富集而成的特种煤,经有机地球化学研究表明它们主要由木质素和高聚合的类胡萝卜素组成,在成岩过程中进一步聚合成为一种高聚合的芳烃结构物质——孢粉素(Sporopollenin)。藻烛煤由藻类富集而成,其成岩演化历史可能是:

藻→葡萄状小球烯→弹性藻沥青→藻烛煤式中葡萄状小球烯包括两种烃类:botryococcene与iso-botryococcene,分子式为 $C_{34}H_{58}$,弹性藻沥青则相当于藻烛煤演化的泥炭化阶段。采用有机地化指标还可以研究成煤沼泽的演化史,包括恢复成煤环境、沼泽营养状况和古生态演化等。

沉积金属矿床有机地球化学的研究开始较早。三十年代,B. И. 维尔纳茨基就已论述了生物物质在锰矿形成过程中的作用。关于有机质在元素迁移、富集过程中的作用,曾经集累了大量研究资料,C. M. 曼斯卡娅与T. B. 德罗兹多娃(1964)在《有机质的地球化学》一书中做了较系统地归纳,重点论述了沉积岩有机质对铀、钒、铜、锰、钴、镍、金、银、锌、铍等元素的富集作用。总的说来,沉积金属矿床有机地球化学的进展十分缓慢,无论在金属-有机质存在形式和有机质成矿机制方面,均未取得重要的突破。

必须指出的是,近年来在这方面已取得一些新进展,出现了值得重视的某些新动向。开展了一些非常有意义的模拟实验,如用模拟实验和现在沉积孔隙水研究证实,可溶腐殖酸的高分子量部分最易搬运铁、铜、镍、钴、锌。通过特别设计的沉积作用实验箱模拟结果表明,颗粒藻物质可从海水中富集铜、铅、锌,富集因子为200—300,并且铅、锌呈分散状存在于沉积物与有机质中。金属-胱氨酸络合物的成岩实验结果也很有意义,当温度达到200°C时,很容易从这些络合物生成铁、铜、铅、锌、镍的硫化矿物,同时产生多达35%的气体与25%的可溶油状物。同样重要的是在层状铅、锌矿中发现了烃类化合物,在伴生的萤石中找到了脂肪酸。在上述研究基础上,不仅提出了层状铅锌矿与油田卤水在成因上有联系,J. D. 萨克斯比(1977)在论述层控矿床成因时还进而提出了一个带普遍意义的重要观点,认为由于有机质的热稳定性低,尽管许多变质程度较高的层状金属矿床中有机质含量甚低,但有机质在金属沉积、成岩、成矿过程中的作用可能远比我们通常认识的大得多。

三

能源与金属矿产是国民经济中不可缺少的资源,具有重要的意义。有机地球化学在解决石油、天然气、油页岩与煤的成因和指导其勘探中的作用已十分明显;而金属矿床有机地球化学在最近几年也出现了一些十分有意义的新动向,特别是与当前世界金属成矿的重要理论——层控矿床成因说有着一定的联系。因此,我们编译了这本《沉积矿床有机地球化学》。

如果说有机地球化学研究分别在石油、煤、金属矿床成因与勘探中的意义已逐渐被认识了,那么关于它们相互联系的重要意义则尚未受到应有的重视。例如国外虽然出版了许多有机地球化学著作,但却只有石油有机地球化学专著和金属矿床有机地球化学专著,而没有一本既包括石油又包括煤与金属矿床的有机地球化学著作。按照干酪根成油观点,有机母质可以分为三大类:腐泥型、腐殖型和过渡型,而煤也按其成因划分为腐殖煤与腐泥煤两大类。也就是说,这两种分类是完全一致的,从有机母质来看,石油成因与煤的成因是密切联系,不可分割的,即海相与陆相生油岩(或腐泥煤)以及腐殖煤(非生油岩)乃是一个相互联系的完整系列。金属矿床与石油、天然气的成因联系则更不为人们所注意,但正如前面谈到的,二者在空间分布与成因上是密切相关的。本书的出版也是我们的一种尝试,希望引起注意,能够从三者联系中深入研究,将沉积矿床有机地球化学提高到一个新的水平。

为了编译好这本《沉积矿床有机地球化学》,我们于1978年收集了七十年代以来(1971—1980年)十余种主要刊物中的有机地球化学论文共五百余篇,从中筛选出五十七篇具代表性的论文,并进一步精选出本书目前采用的重要论文三十四篇,属于生物标志化合物方面的10篇,干酪根地球化学方面的6篇,石油有机地球化学方面的10篇,煤有机地球化学方面的4篇,以及金属矿床有机地球化学方面的4篇。附图均按原书复制。由于石油有机地球化学的论文特别多而本书篇幅有限,这里侧重翻译了国内刊载的石油有机地球化学译文中较少注意的重要内容。

傅家谟

1981年4月于贵阳

目 录

序	傅家谟 (i)
深海沉积物中的二萜类和其它类脂化合物及其地球化学意义	B. R. T. 西蒙尼特 (1)
降解的和伸长的藿烷衍生物 (C_{27} — C_{35}) 是普遍存在的地球化学标志物	A. V. 多塞莱厄等 (12)
洲波湖沉积物中甾烯醇高还原带的地球化学特征及控制甾烯醇转变为甾烷醇的环境因素	西村贡 (15)
现代海相沉积物中有机质的热转变实验——Ⅱ. 类异戊间二烯化合物	R. 伊坎等 (25)
萜二烯的芳构化作用——一个地球化学模型	M. 弗伦克尔, L. 赫勒-卡莱 (30)
岩卟啉是地热成熟作用的指标	B. M. 迪迪克等 (33)
爱尔兰湖沉积物中的嘌呤和嘧啶	W. 范德维尔登等 (36)
酚醛类是海中陆源有机质的指示剂	W. S. 加德纳, D. W. 门泽尔 (39)
墨西哥湾和西大西洋的JOIDES沉积物中有机化合物的分布及其成岩作用	Z. 艾增什塔特等 (46)
岩卟啉的结构及其高压液体色谱指纹的地球化学应用	G. 埃格林顿等 (58)
藻类和细菌的不溶细胞壁物质是沉积物中不溶有机质 (干酪根) 碎屑的可能来源	R. P. 菲尔普 (66)
干酪根结构研究——I. 梅塞尔页岩中干酪根的低温臭氧裂解	M. L. J. 范登伯格等 (70)
用碱性高锰酸盐氧化格林河 (科罗拉多) 页岩干酪根所获得的有机酸	M. 德贾里西克 (76)
干酪根的研究	C. M. 曼斯卡娅等 (80)
用 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振及红外光谱方法研究海洋和陆地的腐殖物质	J. M. 德里佩等 (85)
类黑精——干酪根的前身物和类脂化合物的地球化学沉降剂: 用热解气相色谱 (PGC) 进行的一项研究	S. R. 拉尔特, A. G. 道格拉斯 (92)
石油中 C_{28} -五环三萜烷结构首次得到证实	W. K. 塞弗特, J. M. 莫尔德温 (100)
西班牙原油中正烷烃偶碳优势的意义	J. 阿尔贝格斯, J. M. 托拉达斯 (102)
沉积岩中呈烃类和沥青质化合物分布的碳	J. M. 亨特 (104)
石化有机质和石油	C. M. 曼斯卡娅 (108)
高蜡原油生油层的沉积环境	K. J. 里德 (112)
海相和陆相物质对石油组成的影响	G. T. 菲利皮 (117)
胶态皂——烃类的一种主要运移介质	R. T. 科德耳 (126)

原油的石油三萜烷指纹法.....	J. G. 皮姆等(137)
碳氮同位素在烃的研究和石油勘探中的应用.....	W. J. 斯塔尔(146)
质磁共振波谱——一种测量石油成熟度的方法.....	R. 亚历山大等(155)
古孢粉质的性质.....	B. H. 格涅拉洛娃等(163)
藻烛煤前身物的有机地球化学.....	R. F. 凯恩, P. R. 阿尔比恩(171)
沥青和煤的鉴定.....	J. M. 亨特(176)
煤中氮的来源.....	W. 弗莱格(179)
天然水中铁和铝的有机络合物.....	E. M. 珀迪尤(190)
用腐殖酸从玄武岩中萃取金属.....	A. 辛格, J. 纳佛罗特(193)
与瑞典莱斯瓦尔铅锌矿伴生的烃类	D. T. 里卡德等(196)
沉积物中金属-有机络合物的成岩作用——由胱氨酸络合物形成的 金属硫化物.....	J. D. 萨克斯比(198)

深海沉积物中的二萜类和其它类脂化合物及其地球化学意义

B. R. T. 西蒙尼特 (Simoneit)

一、前 言

二萜烷酸、烃类、醇类和酚类都是高等植物树脂以及支撑组织的主要成分。二萜烷酸是针叶树树脂的主要组分,它们主要含有松香烷(I)和海松烷(II)类型的骨架。这类针叶树在晚古生界很发育。

因此,在岩石圈上发现有二萜类化合物是毫不奇怪的。这种化合物主要产出在树脂化石、煤以及森林地带的土壤中。据报道,这些化合物在格林河建造的油页岩、深海钻探样品、墨西哥班达拉斯湾的沉积物以及尸体蜡中产出较少。二萜类化合物也是人类活动,如牛皮纸生产过程中所排出的副产物,并作为一种来源进入到现代沉积物中。

只有在高等植物中才有大量的环状二萜类化合物,因而,它们可以作为陆源标志化合物。本研究测定了二萜类含量的样品有:太平洋东北部的大陆边缘、北大西洋以及卡里亚库深海槽(Cariaco Trench)的深海钻探岩心样品,还有黑海的重力岩芯样品,以探讨利用这些化合物作为陆源高等植物标志的可能性。

本工作中所采用的三环二萜类化合物是根据松香烷(I)系统或甾族化合物罗汉松烷(III)的习惯命名法而定的。

二、实 验

岩芯样品取自深海钻探工程(DSDP)和阿特兰蒂斯II号第49次巡洋的重力岩芯。

小岩芯样品(5—10克):冰冻干燥后,用甲苯:甲醇(3:1)混合液或用多尔氏(Dole's)混合液(异丙醇:庚烷=4:1)进行湿抽提(作为标准的),用重氮甲烷的乙醚溶液处理浓缩的总抽提物。然后,采用硅胶薄层色谱法(TLC),用己烷:乙醚(9:1)作展开剂进一步分离抽提物。并用乙醚或乙酸乙酯冲洗分离出相应的烃类($R_f \approx 0.9$)和酯类($R_f \approx 0.5$)的条带。(为了进行对比,在TLC板的边上点入标准的正烷烃和甲酯化合物)。然后用毛细管气相色谱(GC)法和色谱-质谱法(GC-MS)分析每一馏分。

大样(100—500克):在烘箱中于95—100°C条件下干燥后,用甲苯:甲醇(3:1)混合液抽提,采用化学法将抽提物分离成烃馏分和酸馏分;酸馏分在BF₃·甲醇溶液中进行酯化。GC法分析后,再用硅胶薄层层析(TLC)法进一步纯化,并用尿素加成法分离成正构的、支链-环烷烃。挑选一些馏分进行毛细管GC法和GC-MS法分析。在质谱法和色谱法分析中,分别采用与标准质谱图对照法以及内标法鉴定各种化合物。

三、结 果

1. 标准二萜烷酸和烃类的质谱分析

本节讨论了一些主要的二萜类化合物的气相色谱和质谱特征。

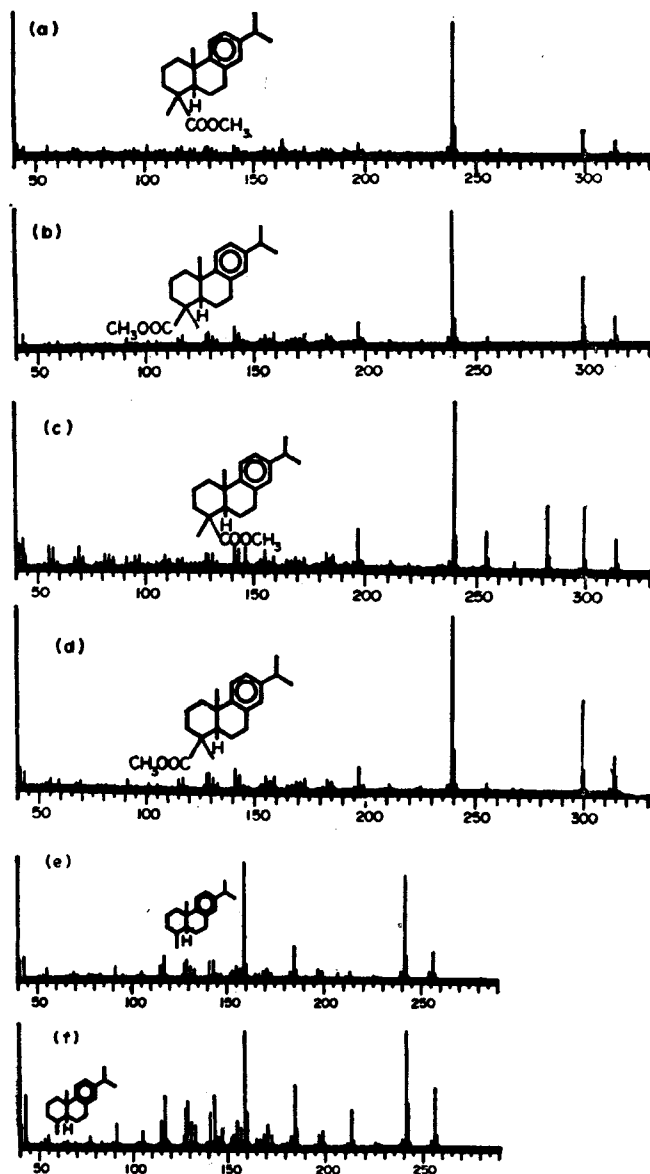


图1 可靠标准化化合物的质谱图

(a) 脱氢松香酸甲酯, (b) 卡里松甲酯, (c) 13-异丙基-5β-罗汉松-8,11,13-三烯-15-酸甲酯, (d) 13-异丙基-5β-罗汉松-8,11,13-三烯-16-酸甲酯, (e) 19-降松香-8,11,13-三烯, (f) 18-降松香-8,11,13-三烯 (GC-MS) (Dupont 21-492-1型)

生了 m/e 254 峰, 好像是失去了 CH_3 而产生 m/e 239 峰。

用毛细管GC法测定了脱氢松香酸的气相色谱相对逸出次序 (IV 所分析的酸都是甲酯) 和三种非对映异构体 (V—VII) 的甲酯。在 OV-101 固定液上的逸出次序为: 13-异丙基-5β-罗汉松-8,11,13-三烯-15-酸甲酯 (VI), 13-异丙基-5β-罗汉松-8,11,13-三烯-16-酸甲酯 (VII), 松香-8,11,13-三烯-19-酸甲酯 [卡里松酸甲酯 (methyl callitricate)-V], 还有甲基松香-8,11,13-三烯-18-酸甲酯 (脱氢松香酸甲酯-IV)。

图1列出了四种异构体的质谱图 (除了脱氢松香酸甲酯外, 全部是外消旋配对的)。脱氢松香酸甲酯 (IV-图1a), 卡里松酸甲酯 (V-图1b) 和 13-异丙基-5β-罗汉松-8,11,13-三烯-16-酸甲酯 (VII-图1d) 的基本碎片图实际上是一样的。在这三种图谱中, 主要碎片离子的相对强度有明显的区别。13-异丙基-5β-罗汉松-8,11,13-三烯-15-酸甲酯 (VI-图1c) 遵照图形发生了碎裂, 并直接从分子离子上消除了 CH_3OH 而产生了 m/e 282 峰, 以后又随着 CO 的丢失产

18-降松香-8,11,13-三烯 (Ⅷ) 和19-降松香-8,11,13-三烯 (Ⅸ) 的质谱图也示于图1中。实际上这两种异构体的碎片图相同。但是,两个异构体之间峰的强度有差别,这样也许能够确定它们的结构。可以比较 M^+ 对 $M^+-C_3H_7$ ($m/e213$) 的比值。18-降松香-8,11,13-三烯 (Ⅷ) 为1.6 ($M^+/m/e213$), 19-降松香-8,11,13-三烯 (Ⅸ) 为4.2。

2. 太平洋东北部沉积物中的二萜类

地质位置 取自太平洋东北部的一套样品用来代表哥伦比亚河口流出物中的岩屑。岩样描述见表1。5号钻位33—36号钻孔位于大陆边缘附近。37号钻孔位于深海平原。9号钻位80号钻孔也位于深海平原,18号钻位175号钻孔位于阿斯托里亚(Astoria)扇形地的大陆坡。大陆边缘,陆坡附近沉积物的一般岩性主要是陆源碎屑岩,而深海样品是远海相。陆源部分主要由浊流砂和粉砂组成,并夹有较细的陆源粘土。这些粘土作为浊流沉积下来或通过水柱沉降而沉积。9号钻位80号样品是位于赤道东部太平洋深海平原的一种浅棕色白垩。

表1 太平洋东北部和北大西洋岩芯样品的描述、抽提物产率以及其它结果

样 品	位置 (见图2)	水深 (米)	样品在 海平面 以下的 深度 (米)	地质时代	碳*		CaCO ₃ (%)	沉积物的岩 性(粘土%)	总抽 提物 (μ g /g干基)	CPI (C ₁₂ —C ₃₅)		Pr/ Ph***
					总 (%)	有机 (%)				烷烃	酸	
5-33-5-3** (12—123厘米)	39°29'N127°30'W	4284	155.7	晚上新世	0.7	0.3	3.3	有孔虫, 超微化石, 放射虫, 粘土(53)	370	0.53	4.25	0.62
5-34-4-4 (5—150厘米)	39°28'N127°17'W	4322	112.3	晚上新世	1.2	0.5	8	放射虫, 粘土(50)	250	0.60	2.14	1.20
5-34-5-4 (0—40厘米)	39°28'N127°17'W	4322	121.3	晚上新世	0.6	0.6	0	粉砂质粘土(55)	450	0.66	4.0	1.05
5-34-10-1 (40—150厘米)	39°28'N127°17'W	4322	270.0	晚上新世	0.9	0.3	5	超微化石, 白垩和粉砂质粘土(63)	430	0.10	3.4	0.45
5-35-6-3 (15—40厘米)	40°40'N127°29'W	3373	160.3	更新世	1.1	0.3	7	沸石、粘土软泥(55)	360	3.06	15.4	0.60
5-36-8-0 (0—19厘米)	40°59'N130°07'W	3273	75.0	早上新世	2.5	0.4	10	有孔虫, 超微化石, 软泥(42)	110	0.39	3.9	0.71
5-37-3-0 (0—16厘米)	40°59'N140°43'W	4682	23.1	晚上新世	0.2	0.2	0	沸石粘土(90)	210	0.09	3.1	0.50
9-80A-5-5 (60—150厘米)	0°58'S121°33'W	4411	177.1	晚中新世	10.8	0.5	89	有孔虫, 超微化石, 放射虫, 白垩(50)	140	n.d.	n.d.	n.d.
12-114-5-5 (80—140厘米)	59°56'N26°48'W	1937	507	中中新世	2.3	0.15	22	粉砂质粘土(35)	700	5.8	7.8	0.26
18-175-2-2 (45—47厘米)	44°50'N125°15'W	1999	6.9	更新世	1.6	1.2	4	绿色的含硅藻的粉砂质粘土(56)	115	0.61	11.5	1.10
18-175-2-4 (10—12厘米)	44°50'N125°15'W	1999	9.6	更新世	1.6	1.0	5	绿色的含硅藻的粉砂质粘土(58)	60	0.36	10.7	0.63

*数据由圣迭戈加利福尼亚大学临时海洋学研究院深海钻探工程的G.博德(Bode)提供;

**深海钻探工程(DSDP)样品编号如下: 钻位-岩芯段(间距);

***烷烃/植烷比;

n.d.未测定。

这些样品的总体矿物学和粒度分析资料说明粘土矿物在沉积物的矿物组成中占有重要比例,“粘土粒级”在沉积物组成中也占有重要的比例,说明这些样品是非常细粒的。

有机地球化学结果

大量的地球化学结果、正烷烃和正脂肪酸的 CPI 值以及样品的描述见表 1。表 1 还列出了可能作为古环境氧化度指示剂的姥鲛烷/植烷比。

图 2 所示为正烷烃和正脂肪酸分布图的一些典型例子。据发现正烷烃分布有下列两类：一种主要是海相来源的，具有明显的强还原环境，另一种是海洋和陆源结合型，也具有明显的强还原环境。

468

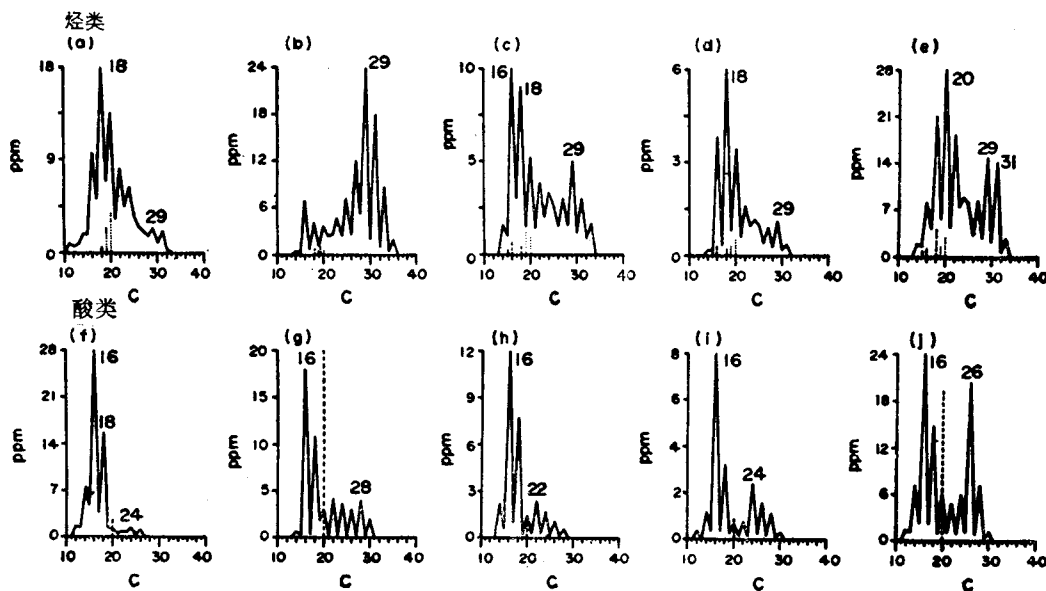


图2 某些具有代表性的深海沉积物样品中的正烷烃，异戊二烯烃和二萜类烃以及正脂肪酸和二萜烷酸（甲酯）的分布图（——表示二萜类化合物，-----表示异戊二烯类化合物）

烃类：(a) 5-33-5-3 (12—123厘米)；(b) 5-35-6-3 (15—40厘米)；(c) 18-175-2-2 (45—47厘米)；(d) 18-175-2-4 (10—12厘米)；(e) A Ⅱ-49-1462—1.9米。酸类：(f) 5-33-5-3 (12—123厘米)；(g) 5-35-6-3 (15—40厘米)；(h) 18-175-2-2 (45—47厘米)；(i) 18-175-2-4 (10—12厘米)；(j) A Ⅱ-49-1462—1.9米

大多数样品的正烷烃，其最大值都在 $n-C_{16}$ 或 $n-C_{18}$ 处，并在 $n-C_{24}$ 以内具有强烈的偶碳优势。有几个正烷烃图谱在 $n-C_{22}$ 以内的分布和该地区的正脂肪酸分布情况相似，尽管损失了一些挥发性较强的正烷烃。这一事实有力地说明了这些正烷烃可能是由相应的正脂肪酸在沉积物中经还原作用而形成的，因为，这样的正烷烃偶碳优势是任何已知的生物体或混合型的生物所不能产生的。

假设陆源物质的正烷烃组分是由碳数范围为 $n-C_{25}$ — $n-C_{35}$ 的同系物组成的，并且所有样品的最大值都在 $n-C_{29}$ 处。样品5-35-6-3（见图2b）中陆源组分最多，而样品18-175-2-2（见图2c）中较少。其它样品只有少量的高分子量正烷烃，说明它们主要是海洋来源的。

植烷、姥鲛烷（参看表1中Pr/Ph部分），异构烷烃和二萜类只占烃类组成的一小部分。对于大部分样品来说，植烷的含量高于姥鲛烷。鉴定出的异构烷烃是由异构 C_{14} ， C_{16} ， C_{18} ， C_{20} 和 C_{22} 烷的同系物组成的，没有检测出反异构烷。

所发现的直链烷酸基本上有两种分布类型，主要是海洋型，另一种是海洋、陆地混合

型。海相分布的特征是碳数在 $n-C_{12}$ 到 $n-C_{20}$ 的范围内;最大值为偶数在 $n-C_{16}$ 处,并具有强烈的偶碳优势。陆源组分看来主要是在 $n-C_{20}$ 到 $n-C_{30}$ 范围内,最大值在 $n-C_{24}$ 或 $n-C_{28}$ 处,并具有强烈的偶碳优势。

在一些脂肪酸馏分中鉴定出了少量反异构烷酸,它们是由 C_{11} , C_{13} , C_{15} 和 C_{17} 的同系物组成的。最大值在反异- C_{15} 处,并含有少量的异构烷酸。

从这些样品中鉴定出的二萜类化合物列于表2,这些化合物的相对浓度以各种分布图(虚线的高度表示相对含量)示于表2中。存在的主要化合物是脱氢松香酸(IV)。经鉴定有少量脱氢松香亭(VIII)和萜烯(X)。在样品5-35-6-3和9-80A-5-5中检测出了一种脱氢松香酸的 C_{21} 同系物。

表2 深海样品中鉴定出的二萜类

样 品	脱氢松香酸 (IV) (~ μ g/g)	脱氢松香亭 (VIII) (~ μ g/g)	萜 烯 (X) (~ μ g/g)	西蒙内莉类同系物* (~ μ g/g)
太平洋东北部				
5-33-5-3(12—123厘米)	2	--	0.5	--
5-34-4-4(5—150厘米)	1.5	--	--	--
5-34-5-4(0—40厘米)	--	--	--	--
5-34-10-1(40—150厘米)	4	--	--	--
5-35-6-3(15—40厘米)	20	1.0	0.8	+(XV)
5-36-8-0(0—19厘米)	0.8	--	--	--
5-37-3-0(0—16厘米)	1.8	--	--	--
9-80A-5-5(60—150厘米)	+	n.d.	n.d.	+(XV)
18-175-2-2(45—47厘米)	1.0	--	0.5	0.7(XVI), 0.3(XVII)
18-175-2-4(10—12厘米)	0.9	--	0.2	0.3(XVI), 0.1(XVII)
黑海-A I 49				
1461k-0.4米	30	+	+	+(XVI), +(XVII), +(XVIII)
1462k-1.9米	19	--	4	0.8(XVI), 0.6(XVII)
1462k-5.0米	0.2	--	--	--
1464-3.0米	+	--	--	--
1474p-11.55米	0.9	+	--	+(XI)
卡里亚库, 特兰契深海钻探15-147				
B-1-3	0.15	--	--	--
B-4-1	0.10	--	--	--
B-5-6	+	--	--	--
C-7-1	0.8	--	--	--
北大西洋				
12-114-5-5(80—140厘米)	1.2	+	0.2	1.4(XII)

+ 存在(GC-MS检测出); -- GC-MS法未检测出; n.d. 没有测定。

* 原文为“Miscellaneous homologs”, 文中未出现过, 可能是“Simonellaneous”——译者注。

从样品18-175-2-2和18-175-2-4的脂肪酸馏分的GC-MS数据中检测出了组成 $C_{16}H_{14}$ 和 $C_{15}H_{12}$ 的芳香烃化合物。 $C_{16}H_{14}$ 的同系物可能是海松烯(pimanthrene)(XVI)。 $C_{15}H_{12}$ 系列的化合物可能是1-甲基菲(XVII)。鉴定出的化合物也有可能是4-甲基菲或其它任一种甲基菲, 现在还不能排除这种可能性, 但看来不象是生物成因。

在所有的GC-MS资料中也鉴定出有下列二萜类化合物: 松香酸, 焦松香酸, 异海松酸, 海松酸(只有一些样品), 隐海松酸(只有一些样品), 贝壳杉烯(也只有一些样品), 1,2,3,4-四氢化萜烯(XIII), 1,1,7-三甲基-1,2,3,4-四氢化萜(XIV), 艾奥斯烯(iosene(XIX)), 朽松木烷(XX), 脱氢松香烷(X), 以及西蒙内莉烯(XII)。在每一种样品中都检测出了脱氢松香烷和西蒙内莉烯, 用GC-MS法测定的任何样品的抽提物中都没有遇到过其它化合物。

在样品5-33-5-3, 5-34-5-4, 5-34-10-1和5-36-8-0的GC-MS资料中都没有发现甾族化合物或三萜类化合物。表3列出了含有一些甾类或三萜类的样品。在175号钻孔取的两个样品中检测出了甾烷, 但都没有甾烯。与正烷烃相比, 三萜类的含量较低。鉴定出的主要化合物是组成为 $C_{29}H_{50}$ 的三萜烃, 可能是 $17\alpha(H)$ -降藿烷($17\alpha(H)$ -norhopane)和 $C_{30}H_{52}$, 也许是 $17\alpha(H)$ -藿烷(根据GC保留时间), 组成为 $C_{30}H_{50}O$ 的三萜酮, 并发现了少量三萜类, 包括藿-22(29)-烯(diploptene), 17β , (H)-藿烷和 C_{32} 三萜烷酸。

表3 从太平洋东北部和大西洋的一些样品中所检测出的多环化合物

化合物或系列	成 分	分子 量	样 品					
			5-34- 4-4	5-35- 6-3	5-37- 3-0	18-175- 2-2	18-175- 2-4	12-114- 5-5
(1)甾烷类	$C_{27}H_{48}$	372	---	---	---	++	++	---
	$C_{28}H_{50}$	386	---	---	---	+	+	---
	$C_{29}H_{52}$	400	---	---	---	++	++	---
(2)甾烯类	$C_{27}H_{46}$ - $C_{29}H_{50}$		---	---	---	---	---	++
(3)三萜类	* 17α 和 $17\beta(H)$ -三降藿烷							
	$C_{27}H_{46}$	370	---	---	---	---	---	++
	$17\alpha(H)$ -降藿烷	$C_{29}H_{50}$	398	++	+	---	++	---
	藿-17(21)-烯	$C_{30}H_{50}$	410	---	---	---	---	++
	diploptene	$C_{30}H_{50}$	410	+	---	+	---	++
	$17\alpha(H)$ -藿烷	$C_{30}H_{52}$	412	+	+	+	++	++
	$17\beta(H)$ -藿烷	$C_{30}H_{52}$	412	---	---	---	+	++
	$17\alpha(H)$ -高藿烷	$C_{31}H_{54}$	426	---	---	---	---	++
	酮	$C_{30}H_{50}O$	426	---	++	---	---	---
	酸	$C_{32}H_{54}O_2$	470	---	---	---	+	++
	(4)未知物	---	---	+	---	+	---	---
	(5)多环芳烃							
芘	$C_{20}H_{12}$	252	---	---	---	---	---	++

+ 微量(GC-MS法); ++ 大量(GC-MS法); --- 未检测出。

* 原文为“trisnorhopane”, 按文中意思及结构应该是“trinorhopane”——译者注。

3. 黑海沉积物中的二萜类

在黑海样品中所发现的主要二萜类化合物是脱氢松香酸(IV, 参看表2)。

样品1461-0.4米也含有少量组成为 $C_{18}H_{24}O_2$ 的脱氢松香酸低级同系物。它们的甲酯所显示的碎片图如下: 分子离子峰 M^+ 在 m/e 286处, M^+-CH_3 (m/e 271)和基峰在 m/e 211处($M^+-CH_3-C_2H_4O_2$)。该化合物的大致结构为XVIII(不知道它的对应立体异构体)。在样品1474-11.55米中也鉴定出了脱氢松香烯。 m/e 219的色谱图表示萜烯逸出的区域, 并且它的质谱图(图2d)恰好与标准萜烯吻合。在样品1462-1.9米中也

发现了惹烯。

在样品 1461-0.4米 和 1462-1.9 米中有少量的芳 烃： $C_{15}H_{12}$ （可能是 XVII）和 $C_{16}H_{14}$ （可能是 XVI）。只在样品 1474-11.5 米中发现了脱氢松香烷（XI），并且它的质谱图与标准的阿松香三烯（*ar-abietatriene*）极其相符。

4. 卡里亚库深海槽沉积物中的二萜类

关于卡里亚库深海槽样品的有机地球化学在别处已经作过讨论。

卡里亚库深海槽样品的脂肪酸馏分中检测出的唯一二萜类化合物是脱氢松香酸（IV，见表 3）。15-147B-1-3, B-4-1, B-5-6 和 C-7-1号样品中也含有少量这类化合物。在所测定的馏分中没有检测出任何三环二萜类或芳香烃（即 XVI 或 XVII）。

5. 北大西洋沉积物中的二萜类

地质位置：样品 12-114-5-5（80—140 厘米）说明见表 1。该样品采自北大西洋的雷克雅恩斯岭（Reykjanes Ridge）的侧翼，是由海绿石粉砂质粘土组成的。这种沉积物是在上新世由于底流使该处南部的沉积物进行再分配沉积而成的。根据粘土矿物学推断，该沉积物属于陆相成因。

有机地球化学结果 一般性的有机地球化学结果见表 1。正烷烃分布为典型的高等植物蜡，最大值在 $n-C_{29}$ 处， $CPI = 5.8$ 。海相组分（最大值 $< n-C_{29}$ ）极低。没有发现异构和反异构烷烃。正构脂肪酸分布呈双峰态，主要的最大值在 $n-C_{24}$ 处，并由于海相组分的影响使次要的最大值在 $n-C_{16}$ 处。总的 CPI 值为 7.8，从 $n-C_{20}$ 到 $n-C_{30}$ 范围内的同系物可能是来源于陆源高等植物。总酸的总浓度大约是总烃浓度的 25%。此外还鉴定出了植烷酸和姥鲛烷酸，它们的浓度比（ Pr/Ph ）为 1.7。

该样品中测出的二萜类化合物的产率列于表 2。鉴定出的主要组分是脱氢松香酸（IV）和西蒙内莉烯（XII）。前一化合物的结构式是根据它的质谱图和共注（毛细管 GC）标准化合物两者对照确定的，而后者则是由下面的质谱碎片图鉴定的： M^+ 在 $m/e 252$ ， $M^+ - CH_3$ （ $m/e 237$ 基峰）和各种峰都处于低 m/e 值处。该质谱图与标准化合物的完全吻合。标准化合物同时注入毛细管 GC 中，增高了抽提物中的对应峰，鉴定出的其它少量的二萜类化合物是脱氢松香烯（可能是 VIII）和惹烯（X）。

样品中检测出的主要环链烃类是三萜类和甾烯。甾烯由范围从 $n = 26$ 到 30 的 C_nH_{2n-8} 系列组成，并以 $n = 29$ 为主要组分。这些化合物的鉴定只用了 GC-MS 法，并指明双键的位置主要在 4 和 5 处。组成三萜类烃的主要化合物为：藿烷；藿-22(29)-烯（*diploptene*）以及 $17\alpha(H)$ -高藿烷，还有少量藿-17(21)-烯， $17\alpha(H)$ -藿烷和 $17\beta(H)$ -三降藿烷， $17\alpha(H)$ -藿烷以及莫尔-22(29)烯（*moret-22(29)-ene*）。在脂肪酸馏分中鉴定出的主要是氧化态的多环化合物，约有 4ppm 的双高藿烷酸（*bishomohopanoic acid*）和一些 $21\alpha(H)$ -石长酮（ $21\alpha(H)$ -*adiantone*）。这个馏分中也有约 3ppm 的萜和大量的 C_{18} 异戊二烯酮。

四、讨 论

1. 作为陆源标志物的二萜类

所测定的海相沉积物中鉴定出的主要二萜类化合物是脱氢松香酸(Ⅳ),并含有少量的二萜类烃和其它酸类。说明树木类的树脂可能是这些化合物的生物成因来源。树脂类广泛产出在高等植物中,它的基本功能是以物理方法对植物起保护作用。产树脂最丰富的是温带的针叶树和热带的被子植物。在树浆(bled)树脂和木本树脂中,主要的组分通常是二萜类和一些三萜类化合物。树脂由挥发组分和非挥发组分组成。挥发组分常含有单萜、倍半萜和一些二萜烃。非挥发组分的主要组分是不饱和的二萜烷酸,偶尔还有三萜类化合物。在原始森林环境中,假如这些树脂能保持足够的稳定而不发生降解作用并且遇到合适的沉积条件,则大多数树脂的挥发组分就会蒸发掉,残余物可能变成化石。范·克沃维伦(Van Krevelen)和舒耶尔(Schuyer)等指出,树脂是具有高度抗化学侵袭能力的植物产品,并提出最稳定的成分是树脂酸。

针叶树有利的生长时代好象是在石炭系末期,同时早在第一批发现的针叶树中,就可以看出它们明显地分成南、北半球群。针叶树的树脂中主要的化合物通常是羧酸。松科,尤其是松树的树脂中通常含有高含量的松香酸(XXI)及其海松烷异构体,不过从云杉属和木杉属类流出的树脂也含有大量的劳丹烷。南洋杉属中,在贝壳松中大量的二萜类树脂是由劳丹烷-海松烷-松香烷骨架组成的,而在南洋杉中则是劳丹烷骨架组成的。

目前在世界各地的土壤和煤中,有时在沉积岩中均发现有树脂化石。他们产出的时代要比石炭系早得多,而且在某些地区,如波罗的海沿岸和刚果都发现有大量的这类树脂化石。

在热力作用下或诸如压力和矿物催化这样的成岩条件下,海松骨架则转变成松香骨架。因此,地质环境中松香烷类的骨架要比海松烷骨架占优势是不奇怪的。据发现,脱氢松香亭(确证为Ⅷ)是公元前贝拉-科拉(Balla Coola)森林土壤中的一种主要成分。羧酸馏分正在分析以测定二萜羧酸的含量。

目前已在陆地上见到了单萜类和二萜类的歧化反应,也就是松香酸经歧化反应生成澳松烯和惹烯。通过歧化作用可以解释这些样品中存在的惹烯;然而,在任一样品中都没有检测出澳松烯。

还原作用和氧化作用两者交替,好象只有在二萜类化合物的情况下才会发生。既然大多数样品中找到的主要是脱氢松香酸,脱氢松香亭和惹烯,因此看来是氧化作用占优势。对于黑海样品AⅠ49-1474-11.53米中二萜类化合物来说,氧化作用和还原作用都可能,在这些样品中发现有脱氢松香烷(XI)和脱氢松香酸以及脱氢松香亭,但没有惹烯。脱氢松香烷可能是一种天然产物,因为已经在*Thujopsis dolabrata*和*podocarpus ferrugineus*中鉴定出有脱氢松香烷。在北大西洋沉积物中存在有西蒙内莉烯(Ⅻ)和惹烯、脱氢松香酸以及脱氢松香亭。在意大利的褐煤中首先发现了西蒙内莉烯,并通过合成法证实了它的结构。北大西洋沉积物中存在有这种化合物和其它的二萜类,说明成岩过程中的芳构化可能与三萜类化合物的类似。

这些二萜类化合物的出现及其区域分布,看来与海洋沉积物中的陆源粘土组分以及