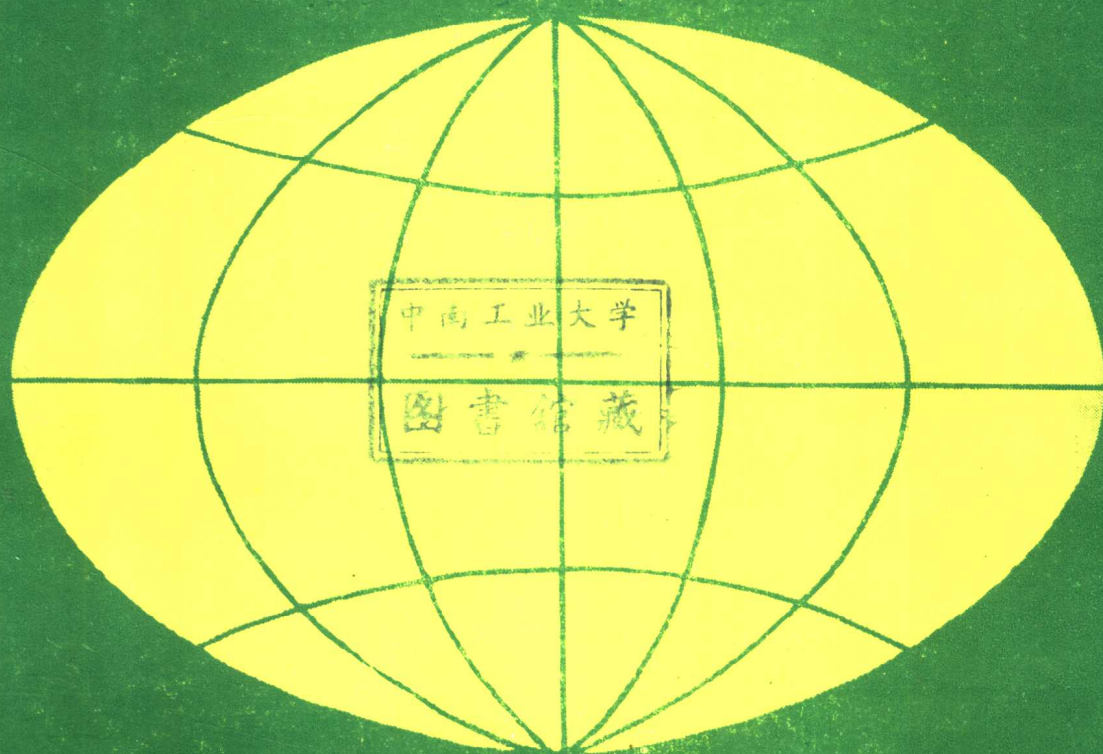




普通高等教育地质矿产类规划教材

有机地球化学概论

张长年 罗铸金 郭秀云 编



地质出版社

普通高等教育地质矿产类规划教材

有机地球化学概论

张长年 罗铸金 郭秀云 编

地质出版社

(京)新登字085号

内 容 简 介

本书是编著者在多年教学和科研基础上,参阅了多种版本有机地球化学著作和大量文献资料后撰写的。

全书共分七章。前三章介绍了有机地球化学的学科特点和研究现状、地质体中有机物质的主要类型、分布规律及沉积作用。后四章侧重从有机质演化角度,阐述了可燃有机矿产地球化学和有机质在金属元素迁移富集过程中的作用。本书的特点是注意有机作用 and 无机作用之间的衔接与渗透,对许多研究成果进行了系统的理论概括。

经地质矿产部地球化学专业课程教学指导委员会推荐,本书作为地球化学专业和地质学专业本科及研究生的教科书或教学参考书。也可以作为地质勘探、地球化学、环境科学等方面的专业人员及有关院校师生的参考。

* * *

本书由张爱云、戎秋涛主审,经地质矿产部高等地质院校地球化学专业课程教学指导委员会第五次会议(1991.10)审定,同意作为高等院校规划教材出版。

* * *

普通高等教育地质矿产类规划教材

有机地球化学概论

地质矿产部教材编辑室编辑

张长年 罗铸金 郭秀云 编

*

责任编辑:施名 周继荣

地质出版社出版

(北京和平里)

北京地质印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所发行

*

开本:787×1092¹/₁₆ 印张: 9.5 字数:220000

1993年9月北京第一版·1993年9月北京第一次印刷

印数:1—1000册 定价:4.45元

ISBN 7-116-01343-1/P·1112

前 言

《有机地球化学概论》是根据地质矿产部地球化学专业课程教学指导委员会第四次会议（1989年12月）决定编写的。作为高等学校地球化学专业和地质学专业的试用教材，也可以作为研究生教学参考用书。

近二十余年，有机地球化学蓬勃发展，形成了较完整的学科体系，特别是石油有机地球化学取得了丰硕的研究成果。针对使用这本教材的专业特点，我们对教材的结构和内容进行了反复推敲和比较，征求过有关院校老师的意见。大多数老师认为这本教材在适当论述有机地球化学基础理论和可燃有机矿产地球化学的同时，应尽可能突出金属成矿过程有机地球化学研究方面的内容，而这一部分又恰巧是有机地球化学中最薄弱的部分。因此，编写这本教材遇到的困难是显而易见的。

全书共分七章。第一、三、四、五、七章由张长年编写；第二章由郭秀云编写；第六章由罗铸金编写；张长年统一定稿。全部书稿经中国地质大学张爱云教授和浙江大学戎秋涛副教授审定，于地质矿产部地球化学专业课程教学指导委员会第五次会议（1991年10月）审查通过。根据会议提出的意见，我们又对初稿进行了修改。

本教材编写过程中，承蒙南京大学刘英俊教授、中国地质大学於崇文教授和陈德兴副教授、西北大学王俊发教授、刘文荣副教授和沈福农副教授等的关怀和支持。骆正乾和郭旗工程师绘制了全部图件。在此对他们表示诚挚的谢意。

限于我们的经历和学识水平，作为初次尝试，这本教材在体系安排和内容选择上难免存在诸多差错和不妥之处，恳请使用教材的师生和读者批评指正。

西北大学

张长年 罗铸金 郭秀云

1992年6月5日

目 录

第一章 绪论	1
第一节 有机地球化学的定义和基本任务.....	1
第二节 有机地球化学研究概况.....	2
第三节 地质体中有机质的研究方法.....	4
第二章 地质体中的有机物质	7
第一节 有机圈的物质组成及其演变.....	7
第二节 烃和卟啉化合物.....	14
第三节 脂肪酸和氨基酸.....	24
第四节 腐殖酸和干酪根.....	35
第五节 地球化学中的重要有机反应.....	39
第三章 有机质的沉积地球化学	42
第一节 沉积有机质的主要特征.....	42
第二节 有机质的沉积作用.....	45
第三节 有机质的沉积环境.....	53
第四章 有机质在元素迁移中的作用	58
第一节 金属-有机配体的络合作用	58
第二节 界面有机地球化学作用.....	67
第三节 地下卤水的形成与成矿元素的活化迁移.....	72
第四节 有机质氧化与铁锰的行为.....	76
第五章 有机质的稳定同位素地球化学	78
第一节 常用的稳定同位素.....	78
第二节 同位素分馏作用.....	79
第三节 生物和有机物的同位素组成.....	85
第六章 可燃有机矿产地球化学	94
第一节 石油和天然气地球化学.....	94
第二节 煤的地球化学	115
第三节 油页岩地球化学	124
第七章 金属矿床的有机地球化学作用	127
第一节 有机质在元素聚集过程中的作用	127
第二节 有机质在层控矿床形成中的作用	133
主要参考文献	143

第一章 绪 论

第一节 有机地球化学的定义和基本任务

有机地球化学是地球化学的一个重要分支。它是地学与有机化学、生物学互相渗透发展起来的一门边缘学科。

随着有机地球化学的迅速发展和学科研究领域的不断拓展,国内外学者对有机地球化学的定义也在逐渐演变。例如, C. D. 霍布森 (Hobson, 1966) 认为, 有机地球化学主要研究沉积物、沉积岩和各种天然水体中有机质的组成和成因。E. T. 迪更斯 (Degens, 1965) 认为, 有机地球化学还要研究有机质的精确的化学性质和存在形式, 研究影响有机质在地质历史过程中保存、变化和破坏的种种作用与机理。美国全国地球化学委员会地球化学发展方向小组委员会1973年以美国国家科学院名义编写的《地球化学的发展方向》中写道: 有机地球化学研究的是宇宙中任何地方所发现的有机分子的组成、分子状态、空间分布和演化历史。它和生物地球化学的区别在于它通常不研究活的有机体内所发生的各种作用。有机地球化学所关心的是活有机体中进去什么, 出来什么, 以及它们的整个化学组成, 而不是在其内部所发生的作用。

我国著名有机地球化学家傅家谟 (1981) 认为, 有机地球化学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、发展与演化规律。

目前, 有机地球化学的研究对象主要是地球上的各种有机物。有机物是含碳化合物, 也有学者把有机物限定为具有碳键的含碳化合物。碳是一种有独特化学性质的元素, 在地壳丰度顺序中居第十位 (黎彤, 1976), 它不但能以同种原子键合 (碳键) 形成成分和构型非常复杂的多种大分子, 而且还能与氢、氧、氮、磷、硫及其它许多微量元素结合。天然有机化合物的种类远比无机矿物的种类多得多, 据估计, 生物活细胞中存在着多达10万种不同类型的有机分子。由于处在热力学上的不稳定状态, 生物有机质在进入沉积物被埋藏后还会发生转变, 形成更多种类的分子。虽然有机化合物的种类繁多, 但是按生物化学分类, 它们主要属于五种有机组分, 即蛋白质、糖 (碳水化合物)、脂类、色素和木质素。地球上有机物的空间分布范围为有机圈, 包括大气圈下部 (对流层)、水圈和岩石圈。时间范围从30多亿年以前直到现代。

有机地球化学也研究地球以外物质中的有机物质, 特别是陨石 (如碳质球粒陨石) 中的各种有机组分。目前在陨石中已发现的有机化合物包括氨基酸, 卟啉, 烷族、芳香族、脂肪族烃类, 嘌呤, 嘧啶等60余种。这些化合物可能是在太阳系云凝聚晚期, 在低温和富含挥发分的环境下合成的。如1969年陨落在澳大利亚的默奇逊陨石 (C₁) 中, 仅氨基酸就鉴定出52种, 其中主要是非生物过程合成的非蛋白质氨基酸。陨石和其它星体中有机组分的研究, 对于了解原始地球前生期化学演化和生命起源有着十分重要的意义。

由于工农业的发展, 人口增长和废物排放的加剧, 作为环境污染物的天然有机物 (如

石油)和人工合成的有机物(如农药和洗涤剂)已大量进入自然界,对人类生存环境构成严重威胁。海湾战争中大量石油的泄漏和燃烧对生态环境的破坏甚至达到了灾难性程度。因此,有机污染物成为环境有机地球化学的研究对象。

综上所述,有机地球化学主要是研究地球有机圈和其它宇宙体中有机物质形成、演化和聚集规律,以及它们在理论上和实际上应用的科学。它的基本任务是:

1. 研究地质体内有机质的成因和演化规律;有机物与无机物之间相互作用的实质和聚集条件;为能源和金属非金属矿产的合理开发和利用提供依据。

2. 研究各种生物标志化合物对沉积环境、有机质母源和成岩成矿条件等方面的指示作用,为有机质演化、沉积-成岩(矿)过程、事件沉积(缺氧事件和冰期事件等)开辟新的研究途径。

3. 研究地球古老岩石、陨石及其它宇宙体中有机化合物的产生条件,阐明有机碳演化的规律,探索生命发生和发展的可能过程。

4. 研究天然的和合成的有机污染物的运移规律及其引起的环境质量变化,寻求控制环境恶化和改善环境的途径和方法。

随着能源、矿产资源、海洋、环境和生命学科等的发展,有机地球化学与之融合渗透,研究范围不断扩大,产生了许多新的分支。如宇宙有机地球化学、分子古生物学和分子地层学、固体矿床有机地球化学、环境有机地球化学等。而高精度分析测试方法的发展和同位素示踪技术应用,促进了地质体中某些有机组分及生物标志物的深入研究,有机地球化学在传统的石油和煤地球化学的基础上,又出现了像煤成烃地球化学、氨基酸生物地球化学、界面有机地球化学、有机包裹体矿物学、有机实验地球化学等许多新的研究领域。

第二节 有机地球化学研究概况

有机地球化学是70年代以来地球化学中发展最迅速的分支学科之一。由于能源在国民经济中的重要地位,不断地推动着石油和煤有机地球化学的发展,同时也带动了其它分支学科。有机地球化学的形成和发展过程大体经历了两个阶段:

一、学科形成阶段

有机地球化学的出现与生物地球化学有着极其密切的联系。生物地球化学的奠基人前苏联维尔纳茨基院士,早在20年代就开始了有机地球化学方面的研究,他的著作中曾详细论述过石油的有机组成和石油有机成因,首次提出了自然界的碳循环模式。1927年前苏联科学院地球化学及分析化学研究所建立了生物地球化学研究室,这是世界上最早从事有机地球化学方面研究的一个机构。戈尔德施密特(1933)经过高度的理论概括,在他的著名元素地球化学分类中,划分出亲生物元素: C、H、O、N、P、S、Cl、I、B、Ca、Mg、K、Na、V、Mn、Fe、Cu。它们是构成生物有机质的主要和次要组分。

有机地球化学早期研究中,A.特莱布斯(1933)曾做出了卓越的贡献,他首次发现并证实了不同时代、不同成因石油、沥青等有机产物中普遍存在卟啉化合物,为石油的有机成因找到了一个极重要的依据。他认为卟啉化合物是叶绿素经过生物作用和地球化学作用而转化为脱氧植红初卟啉,这个假说开辟的思路对生物标志化合物的成因研究有着极深远的影响。

50年代到60年代中期,随着以色谱技术为主的分析测试方法纷纷引入有机地球化学领域,大大推动了地质体中微量可溶有机质的研究,从现代沉积物、土壤、沉积岩、天然水中鉴定出的各种有机化合物已达500多种(E. T. 迪更斯, 1965)。首次从化石中提取出甘氨酸等六种热稳定性较高的氨基酸(P. H. 艾贝尔松, 1954),动摇了化石就是“石头”的传统概念,为地质体氨基酸的研究开辟了道路。

这个时期,有机地球化学的研究主要围绕以石油为中心的沉积矿产成因研究。例如发现生物和现代沉积物中正烷烃碳原子数的奇偶优势分布及正脂肪酸碳原子数的偶奇优势分布,而有机质的演化使古代沉积岩和石油中,这种优势分布规律逐渐消失。

一批系统的有机地球化学方面的专著相继问世,如L. A. 布雷格(1963)主编的《有机地球化学》,比较全面地总结了各类天然有机质的地球化学、沉积物(如硫、硅、碳酸岩)的有机地球化学、有机宇宙化学和前生期有机质演化等基本问题研究的成果。C. M. 曼斯卡娅等在《有机质的地球化学》中,论述了有机质对金属元素U、V、Cu、Ni、Co、Mn、Au、Ag、Zn、Be等的富集作用,及金属-有机物相互作用的原理。

1959年国际地球化学学会开始成立有机地球化学分会,并于1962年在意大利米兰召开了第一次国际有机地球化学会议,组织出版了《有机地球化学进展》。

这些都标志着有机地球化学的学科体系已逐步形成,成长为一门独立的分支学科。

二、蓬勃发展阶段

60年代中期以后,随着各国对能源需求的增长,有机地球化学基础理论和应用研究得到加强,研究机构和队伍已具有相当规模,有机地球化学进入了蓬勃发展的阶段。

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,对岩石中分散有机质的分离提纯和分析鉴定技术有了很大提高,发现了许多分子量大、结构复杂的新生物标志化合物,如异戊二烯型烃、甾烷和萜烷等,标志着有机地球化学已步入分子级水平研究的新阶段。石油有机地球化学仍然是最活跃的领域,“液体窗”概念的提出(W. C. 普西第三)、干酪根成油观点的确立,为石油形成与演化的现代理论奠定了基础,并在石油地质勘探中发挥了重大作用。

我国是世界主要产油国之一,50年代末随着大庆油田等一批油田陆续发现,我国石油地质和地球化学工作者,在陆相成油理论研究方面取得重要进展,现代和古代湖泊沉积物、陆相含油气盆地形成与演化、生油岩(特别是碳酸岩生油岩)、油气运移及对比、石油演化等方面,有机地球化学研究发挥了重要作用。我国又是煤炭资源最丰富的国家,随着能源开发势头的迅猛增长,国家对煤及煤成烃的地球化学研究十分重视。例如通过“六五”科技联合攻关,较深入地研究了煤成烃母质的组成与结构、煤成烃的组成与性质、成烃机理以及评价指标等,出版了《煤成烃地球化学》(傅家谟等主编, 1990)。这一时期的研究为80年代末在陕甘宁盆地发现大型气田奠定了基础。

生命的起源是当代科学正在探讨的重大基础课题之一。生命起源研究与地质学结合以后,摆脱了化学家的纯模拟实验,更多地考虑地球早期演化的具体环境特点。M. G. 鲁顿(Rutten, 1971)编写的《生命起源的自然原因》一书在这方面进行了有益的尝试,他详细搜集了各种地质证据,论述了早期地球演化的环境模式和生命起源的可能关系。自霍林(Hoering, 1963)首先应用有机地球化学方法研究前寒武纪古老岩石中的有机组分以来,国内外学者都十分重视地球古老岩石以及陨石、月岩中各种生物标志化合物的探索。例如

通过对氨基酸分子手性系统的形成机理研究,证明陨石(如默奇逊陨石、吉林陨石)中的氨基酸都是外消旋的,是非生物合成过程的产物,地质体(如化石)中,L型氨基酸是生命活动的标志,它在成岩过程中部分外消旋化形成D型氨基酸。陨石和地质体中虽然都是D、L型氨基酸,但来源有本质上的区别。这方面的研究不仅支持了前生期化学演化中非生命物质合成有机质的观点,也为分子古生物学和分子地层学的产生和发展打下了基础。

由于资源开发的需求和地学的发展形势,英、法、美、德、荷及我国等国家,建立了一批装备精良的实验室,技术骨干队伍迅速成长。国际合作研究和学术交流十分活跃。例如,由联合国教科文组织主办和资助的国际地质对比计划(IGCP),从1973年以来已组织实施了200多项国际地质对比项目,其中包括像“早期有机质演化与矿产和能源”(157项)、“含金属矿黑色页岩”(254项)等一批大型项目。此外,国际岩石圈计划(ICP)、全球沉积地质学计划(GSGP)等都有涉及有机地球化学方面的研究内容,有力地推动着有机地球化学的发展。

应当指出,有机质在金属矿床形成过程中的作用虽然普遍受到重视,但至今这方面的研究进展仍相当迟缓。许多矿床实例和实际资料表明,生物和有机质曾发挥过作用,例如,迄今全世界发现的36个超大型金矿床中,多数都有含碳岩系的存在(章振根,1990),比较著名的有乌兹别克的穆龙套金矿、日本菱刈金矿,美国卡林金矿和金坑金矿,而麦克劳林金矿的围岩中发现过古丝状菌和藻类化石。生物-有机质成矿可能是一个统一的过程,其具体机制研究还有待深化。除沉积铁、锰、磷矿床外,目前研究较多是铅、锌、铜、铀、钼、钒、金、汞、锑、砷等活泼元素的矿床,它们多数又是层控矿床。对密西西比型铅锌矿床、派尼波因特铅锌矿床和莱斯瓦尔铅锌矿床,以及我国层控铅、锌、汞、铀、钼、钒、金等矿床的研究,都获得了一批有启发性的成果。80年代以来,涂光炽教授多次论述过油气矿床和沉积-改造矿床的成因联系,强调有机矿床与无机矿床的研究要注意互相渗透。中国科学院地球化学研究所对层控铅、锌、汞、铀、钼矿床的有机地球化学研究,总结在《中国层控矿床地球化学》(1984—1988)中。我国一批著名地学工作者曾呼吁加强生物成矿作用的研究。预期在沉积金属矿床有机地球化学研究方面将会出现新的转机。

第三节 地质体中有机质的研究方法

有机地球化学主要研究的是地质体中的各种有机物质,因此,与地球化学其它分支学科一样,其工作方法基本遵循地质学的思维途径,如通过对地质体中有机物的观察、取样和测试获取第一性资料;在地质时间和空间结构中整理、综合资料;总结规律的统计性特征;通过模拟实验,反序地追踪演化历史;推断可能的结论,并加以解释;以及认识上反复深化等。由于地质体中的有机物质主要来源于各种生物有机质,而生物有机质的稳定性很差,沉积和埋藏后的微生物分解和热降解促使其发生成分和结构的变化,因此,有机地球化学研究重视通过有机模拟实验,再现这种演变的可能过程。

近20年来,随着有机地球化学测试手段朝着方法标准化,测试技术连续化、自动化,数据处理计算机化,及采用大型仪器和联用技术等方向发展,使监测结果的精确度和速度都得到了大幅度的提高,为深入研究天然有机质以及地质体中呈分散状态的微量有机质、发现新的生物标志化合物创造了条件。

除了象石油、天然气、煤和油页岩等富含有机质的样品以外，多数情况下，地质体和水体中有机质的含量很低。例如，沉积岩中有机质的含量很少超过2—3%，且多呈细分散状态分布，有些有机化合物能与粘土或矿物紧密结合，还有相当大一部分是结构尚不清楚的不溶有机质（干酪根）。金属矿床及其围岩里的有机质热降解程度普遍较高，不仅含量低，而且大部分已变成难以辨认的炭质物或沥青质。天然水中对金属迁移聚集有密切关系的各种可溶性有机化合物，含量并不高，海水中浓度仅为几毫克/升，只相当无机化合物浓度的 10^{-4} 数量级。

由于地质体中的有机质一般都具有含量低、化学成分多变、结构复杂，以及采样和储存过程中易受污染和变质的特点，因此有机地球化学研究中对这些有机质的分离、测试需要借助有机化学、生物化学或植物化学、物理学等方面常用的各种有机分离分析技术，需要高分辨率、高精度、高效率的现代化测试仪器。

要研究地质体和天然水中的分散态有机质，预先都必须对样品加以分离、提纯和富集。

一、样品的储存和制备

有机地球化学研究中，对样品采集和储存过程的重要技术要求，是必须防止样品的污染以及因微生物、风化、温度变化等引起的变质。野外采集的各种样品（油样、岩芯、土壤、水样等）宜低温冷冻保存；运输中要避免曝晒和雨淋；忌用含有机化合物或被有机物污染过的物品包装。

岩样粉碎前，一般要进行预处理。露头标本由于遭受过风化，需清除表面和裂隙内的次生有机质。通常是在浓硝酸内浸泡12—24小时，碳酸岩只能在冷的6 mol盐酸内洗几分钟。清除有机污染物时，要注意保持原有有机质的形态，渗透性高的岩石要倍加小心。制样粉碎过程中要防止因加工器械发热而导致部分有机质损失或变质，对泥质岩石应避免受热和板结。制备好的样品宜保存在密封的容器内。

二、有机质的抽提和分离

抽提是将固体样品（岩石、沉积物、土壤）中呈分散状态的有机物质经过有机溶剂、水或其它溶剂溶解、分离和富集的过程。有些有机质可溶于一定的有机溶剂和水中，有些则需要用无机酸或碱，在加温加压条件下处理后才能释放出来。用一般有机溶剂和水抽提，不会改变有机溶质的化学性质，但用无机酸或碱处理往往严重影响有机质的结构和化学性质。

样品中可抽提出的有机质的种类和数量随溶剂性质不同而不同。一般地，溶剂的极性决定着被抽提出的有机质的类型，原则上用极性相同、结构相似的溶剂去抽提相应的有机化合物。常用的有机溶剂有两大类：一类是氯仿（抽提物称氯仿沥青A）或氯仿混合溶剂；另一类是苯-甲醇（或乙醇）等混合溶剂。前者的溶解能力较强，抽提物中沥青质较多。选择何种溶剂，根据需要分离的有机组分的类型和性质来确定。例如，抽提色素类化合物选用丙酮-水混合溶剂或乙腈；抽提游离态的脂肪酸、氨基酸、嘌呤、嘧啶、酚类、单糖等水溶性化合物，用水或醋酸铵（ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ）溶剂作为抽提剂；岩石、沉积物和土壤腐殖质中的富里酸、胡敏酸一类酸性化合物，需用NaOH溶液进行碱抽提；而提纯干酪根时，甚至要用盐酸、硝酸和氢氟酸等强酸除掉无机矿物质。

常用的抽提方法包括：冷浸泡法、索氏抽提、超声抽提、搅拌抽提、逆流抽提及加压

抽提等。

水样中有机质的含量特别是可溶性有机化合物的含量很低,在研究金属的存在相态和转移机制及环境有机地球化学研究中,普遍采用螯合萃取和离子交换技术来浓集有机化合物。

从岩石、沉积物中获得的抽提物,还需要进一步分离纯化后,才能进行测试鉴定,较常用的方法有柱色谱法、薄层色谱法、络合加成法、凝胶渗透色谱法等。

三、分析测试

根据需要研究的有机质的性质和研究目的,有机地球化学中采用的测试方法大致分为:

1. 测定有机组分的成分及含量。采用的主要是有机化学常用的方法,如气相色谱、气相色谱-质谱-电子计算机、纸色谱、荧光光谱、原子吸收光谱、红外光谱、顺磁共振波谱、氨基酸自动分析仪等。

2. 研究有机组分的结构及物理性质。如X射线衍射、核磁共振波谱、有机差热、镜质体反射率、透射电镜和扫描电镜。

3. 研究有机质保存或降解程度。如热降解色谱、蛋白质研究中的电泳技术等。

4. 利用某些有机化合物特殊的物理化学性质进行分离鉴定。如研究年轻化石中残留蛋白质时,可使用生物化学方法中的免疫化学技术予以鉴定。

表1—1是有机组分常用的分析测试方法。

从样品中抽提有机质、分离族组分、提纯各种有机化合物,直到最后分析测试,都有相应的步骤和流程。石油成分分析的一般流程实例见图6—2。

表 1—1 有机组分常用的分析测试方法

有机化合物	分 析 测 试 方 法
吸附烃	气相色谱
异戊二烯型化合物、萜类、甾类	气相色谱、气相色谱-质谱-电子计算机、红外光谱、核磁共振
芳香烃	薄层色谱、红外光谱、紫外荧光光谱、气相色谱-质谱、气相色谱-红外光谱
卟啉、色素类	薄层色谱、纸色谱、气相色谱-质谱、各种分光光度计
蛋白质、氨基酸	氨基酸自动分析仪、气相色谱-质谱、纸色谱、薄层色谱、电泳法、免疫化学技术、电镜、分光光度计
脂肪酸	薄层色谱、红外光谱、气相色谱-质谱
腐殖酸	有机元素自动分析仪、气相色谱、红外光谱、紫外光谱、极谱、核磁共振、顺磁共振
沥青质、干酪根	有机元素自动分析仪、红外光谱、热裂解气相色谱、顺磁共振、有机差热、X射线衍射

第二章 地质体中的有机物质

地质体中的有机物主要来源于各种生物有机质。一部分是成岩过程中残存下来的稳定性较高的有机物,如氨基酸、脂肪酸、卟啉、嘌呤和嘧啶等;另一部分是成岩过程中新产生的有机物,如烃类、腐殖酸和干酪根等。因此,地质体中的有机物质乃至整个有机圈的组成,与生物圈有着极密切的联系。生物圈指地球上生物能够存活的空间;有机圈的范围比生物圈大,包括生物圈和岩石圈的一部分。确切地说,有机圈是指生物成因的和非生物成因的各种有机物质分布、运移、沉积、埋藏和演变的地球外部层圈。

第一节 有机圈的物质组成及其演变

一、生物有机质的化学组成

为石油、煤、泥炭、近代沉积物和古代沉积岩中有机物质提供母源有机质的生物,主要是各种细菌、真菌、浮游动物和植物、高等植物。它们的种类繁多,生活环境各异,但各种生物的细胞中原生质的元素组成基本上是相似的。原生质中约含有50多种元素,一般都含有O、C、H、N、P、S、Cl、Ca、Si、Na、K、Fe、Mg等。其中O约占65%,C约占20%,H约占10%,N约占3%,其余的元素总共约占2%。

各种元素在生物体内都以化合物形式存在,包括无机化合物和有机化合物两类。

1. 生物体中的无机物

生物细胞的原生质中,约含其干重2—5%的无机盐类。含量较多的阳离子有 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等,阴离子有 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等。除C、H、O、N、S外,其它元素多以离子形式存在。无机离子以何种方式存在,取决于细胞生理功能的需要。

原生质中各种无机离子常有一定比例关系,这种比例和海水的成分近似,这是生命起源于海洋的一个证据。

2. 生物体中的有机物

活生物体和有机物质主要由C、O、H、N等少数几种元素组成(表2-1)。碳有很突出的作用,碳的地壳丰度虽然不高,但碳是无机环境和有生命的生物之间相互作用的连接环节。有机化合物或有机物是含碳化合物,并且绝大多数都具有碳键。由于组成有机物的元素以碳、氢为主,所以可将有机化合物看成是碳氢化合物和它们的衍生物。

生物体和有机物中,C、O、H、N、S、P等又以各种复杂的有机化合物形式存在(表2-2)。但主要为蛋白质、糖(碳水化合物)、脂类化合物、核酸、木质素、色素及少量其它有机化合物。

(1) 蛋白质 蛋白质是生物体一切组织最基本的组成物质。生物的生长、发育、繁殖等生命活动都是在蛋白质作用下进行的。

蛋白质是由20种 α -氨基酸以酰胺键结合形成的高分子化合物,也是多聚酰胺,因此与多肽没有本质区别。一般将分子量大于6000的称为蛋白质,小于6000的称为肽。

表 2—1 各种有机质的主要化学组成 (重量百分数)

有机质	C	O	H
蛋白质	51	22	7
脂类化合物	69	18	10
碳水化合物	44	19	6
木质素	53	27	5
石油	79—89	—	9—15
泥炭	50—65	28—45	6—7
煤	65—91	2—28	4—6
近代沉积物中的有机质	56	30	8
沉积岩中的有机质	64	23	9

(据 K. H. 魏德波尔, 1971)

表 2—2 自然界存在的有机物质

生命物质	中间分解产物	未污染天然水中一般见到的中间物和产物
蛋白质	$\text{多肽} \rightarrow \text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \rightarrow \begin{cases} \text{RCOOH} \\ \text{RCH}_2\text{OHCOOH} \\ \text{RCH}_2\text{OH} \\ \text{RCH}_3 \\ \text{RCH}_2\text{NH}_2 \end{cases}$ 氨基酸	NH_4^+ , CO_2 , HS^- , CH_4 , HPO_4^{2-} , 肽、氨基酸、尿素、酚、吡啶、脂肪酸、硫醇
多核苷酸	核苷酸 $\rightarrow$ 嘌呤和嘧啶碱	
脂类物		
脂肪	$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH} \rightarrow \begin{cases} \text{RCH}_2\text{OH} \\ \text{RCOOH} \\ \text{短链酸} \\ \text{RCH}_3 \\ \text{RH} \end{cases}$ 脂肪酸 甘油	CO_2 , CH_4 , 脂族酸、醋酸、柠檬酸、乙醇酸、苹果酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、碳水化合物、烃类
蜡		
油		
烃类		
碳水化合物		
纤维素	$\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{单糖} \\ \text{低聚糖} \\ \text{甲壳素} \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{己糖} \\ \text{戊糖} \\ \text{葡萄糖} \end{array} \right\}$	HPO_4^{2-} , CO_2 , CH_4 葡萄糖、果糖、半乳糖、阿拉伯糖、核糖、木糖
淀粉		
半纤维素		
木质素		
卟啉和植物色素		
叶绿素	二氢卟吩 $\rightarrow$ 脱镁叶绿素 $\rightarrow$ 烃类	植烷 降植烷、类胡萝卜素 类异戊二烯、醇、酮、酸、卟啉
氯化血红素		
胡萝卜素		
叶黄素		
中间物分解生成的复杂物质, 例如	酚 + 醌 + 氨基化合物 氨基化合物 + 碳水化合物分解产物	$\rightarrow$ 黑素、类黑精、黄素 $\rightarrow$ 腐殖酸、富里酸、丹宁物质

(引自《水化学》)

组成蛋白质的主要元素有C、H、O、N、S，此外还有少量P、Fe、Zn、Cu、Mn、Co、Mo等。蛋白质根据其组成又可分为单纯蛋白质和结合蛋白质两类。单纯蛋白质水解后能形成 α -氨基酸；结合蛋白质由单纯蛋白质和非蛋白质（辅基）组成，如糖蛋白、脂蛋白和核蛋白等。

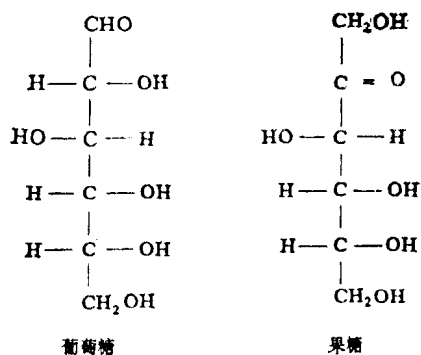
蛋白质在酸、碱或酶的作用下水解，经一系列中间产物，最后生成各种 α -氨基酸。水解过程为：

蛋白质 $\rightarrow$ 多肽 $\rightarrow$ 三肽 $\rightarrow$ 二肽 $\rightarrow$ α -氨基酸

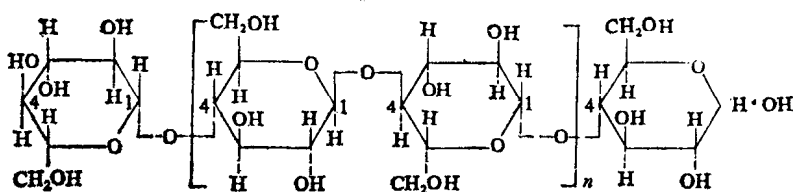
地质体中的蛋白质大部分已分解，能保存下来的主要是各种氨基酸。

(2) 糖（碳水化合物） 糖是自然界分布最广的一类有机化合物，约占植物干重的80%。

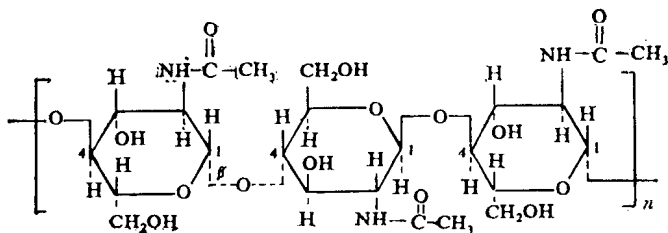
糖由C、H和O三种元素组成，分子通式为 $C_n(H_2O)_m$ ， n 和 m 通常大于2。根据能否水解及水解后的生成物，分为单糖、低聚糖和多糖。单糖不能水解，一般含五个或六个碳原子，具链状和环状结构。例如，常见的葡萄糖和果糖的链状结构式为：



低聚糖能水解成两个或两个以上分子的单糖，例如，蔗糖、麦芽糖等。多糖水解后生成许多分子的单糖。常见的有淀粉、纤维素、半纤维素、甲壳素（角质）。纤维素和甲壳素的分子结构为：



纤维素



甲壳素

糖极易被微生物降解，由大分子变为小分子。缺氧条件下糖酵解生成乳酸等；有氧条件下糖被氧化生成 CO_2 和 H_2O 。因此，地质体中很少保存糖类，只有抗分解能力强的，才能形成化石。如纤维素、半纤维素、几丁质等。

(3) 脂类化合物 脂类是油脂和类脂的总称。油脂是一元脂肪酸的甘油三酯，如油和脂肪；类脂如磷脂、蜡、萜类和甾族化合物。油脂和类脂在化学成分上和化学结构上虽有很大差别，但共同特性是不溶于水而溶于有机溶剂（乙醚、苯、氯仿和四氯化碳等）。

脂类有各种不同的分类方法，例如，根据其主要成分可分为复合脂类和简单脂类。复合脂类包括与脂肪酸结合的各种脂类，如酰基甘油酯类、磷酸甘油酯类、鞘脂类和蜡。简单脂类则包括像萜类和甾类等不含结合脂肪酸的脂类。

脂类是生物体的基础物质之一，各种生物都含不同数量的脂类。地质条件下脂类分解成脂肪酸 ($\text{R}-\text{COOH}$)，因此，天然水、土壤、泥炭、沉积物和沉积岩中普遍分布的是脂肪酸；一部分脂类结合到沥青质、腐殖质和干酪根中。萜类和甾族化合物是重要的生物标志化合物。

(4) 核酸 核酸属高分子化合物，存在于一切生物的细胞中，是决定生命遗传的重要物质。

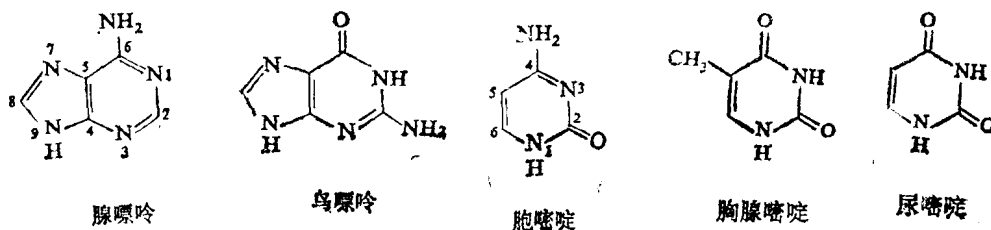
核酸分成两大类。一类是与蛋白质合成关系密切的核糖核酸 (RNA)，主要分布在细胞质中；另一类是与生命遗传关系密切的脱氧核糖核酸 (DNA)，主要集中在细胞核和线粒体内，叶绿体中有少量存在。所有细胞都同时含有这两类核酸，唯病毒例外。

核酸的基本结构单元是核苷酸，而核苷酸又由碱基、戊糖和磷酸组成。核酸是核蛋白的辅基，核蛋白水解成蛋白质和核酸，核酸再完全水解，得到下列产物：

RNA 核糖、磷酸、腺嘌呤、鸟嘌呤、尿嘧啶、胞嘧啶

DNA 脱氧核糖、磷酸、腺嘌呤、鸟嘌呤、胸腺嘧啶、胞嘧啶

其中含氮碱的几种有机物结构为：



地质体中的嘌呤和嘧啶都是有重要意义的生物标志化合物。80年代以来，利用“聚合酶链反应” (PCR) 的遗传工程复印技术，能极大限度的增加DNA片段的数量，使古人类和古生物进化及其生活环境的研究取得了重大进展。

(5) 木质素 木质素是植物纤维中的一种复杂的芳香族高分子化合物。是高等植物的主要成分，它与纤维素、半纤维素一起组成植物的细胞壁。木质素约占木材干重的30%。

植物中的木质素由松柏醇、芥子醇和香豆醇等植物醇缩合与脱水而成。木质素的结构也不完全清楚，图2—1是木质素的结构模型。

木质素十分稳定，不易水解，也难以被动物消化吸收。但氧化后成芳香酸和脂肪酸，经微生物分解后转化成腐殖质。一般认为木质素是煤和煤成烃类的主要物源。

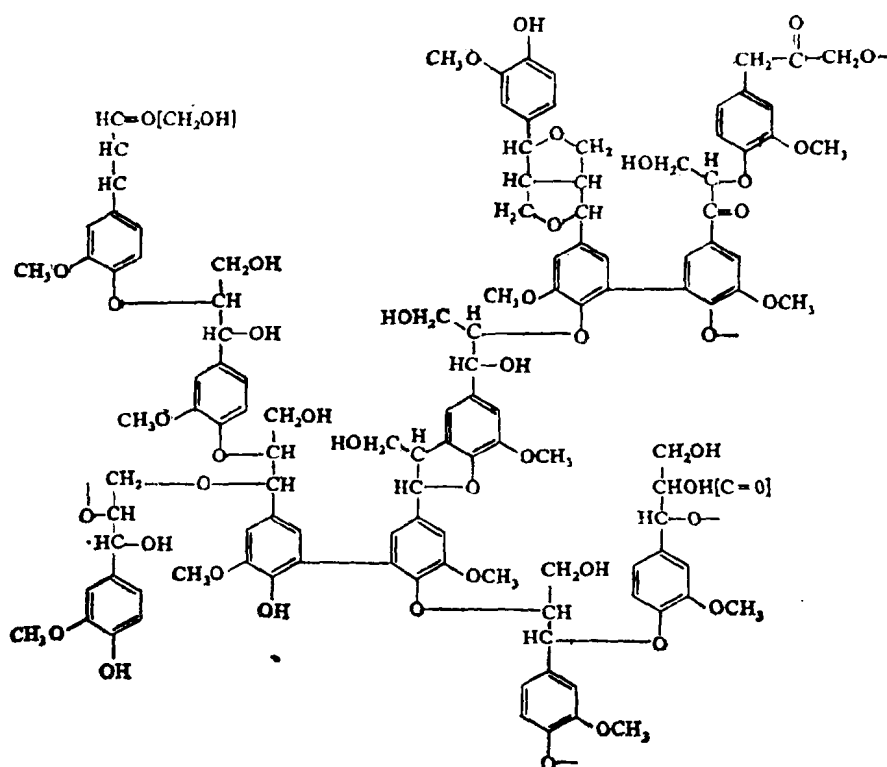


图 2-1 木质素分子结构模型

不同种类生物中上述有机组分的比例有明显差别，陆生高等植物富含木质素和碳水化合物，海生的藻类、浮游动植物富含蛋白质和脂类化合物。正是这个原因，生物死亡后其残体在沉积和成岩过程中所发生的演化及演化产物也会出现很大差别。

自然界的有机化合物虽然种类繁多，但从结构来看，都是由“母体”和“官能团”两部分组成。用乙醇为例， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中的“ CH_3CH_2- ”部分为母体，“ $-\text{OH}$ ”为官能团。母体即碳链部分，常以 R 表示；官能团是连在母体上的活性基团，由决定一类化合物性质的原子或原子团构成。这样就可以根据母体和官能团对有机化合物进行分类。

按母体分类（碳架分类）

（1）开链化合物 碳原子之间互相连接成链状碳架。由于开链化合物的较高级衍生物是脂肪，所以又称其脂肪族化合物。

（2）碳环化合物 碳架具有环状结构。包括碳环族化合物和含有苯环的芳香族化合物。

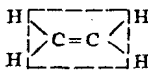
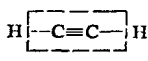
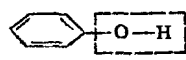
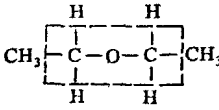
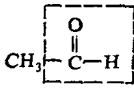
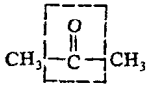
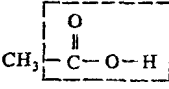
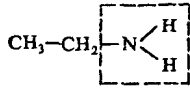
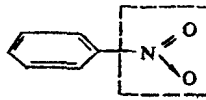
（3）杂环化合物 组成这类化合物的环除碳原子外，还有 N 、 O 、 S 等杂原子。

按官能团的分类列在表2—3中。也可以将两种分类结合起来。

二、有机碳的演化与生命起源

有机碳的演化是指天体和地球演化过程中，由 CH_4 、 H_2O 、 CO_2 、 NH_3 等无机物逐步演变产生简单有机化合物、生物大分子以及生命出现后有机质进一步演变的整个过程。生命物质的出现和生物的进化及繁衍，使沉积物和沉积岩中积累的有机质的数量和种类不断增加，有机圈在这种不可逆进程中逐渐形成并得到发展，同时也深刻地影响地球其它外部层

表 2—3 以官能团对有机化合物的分类

化合物类别	官能团	具体化合物
烯 烃	碳—碳双键	
炔 烃	碳—碳叁键	
卤 代 烃	卤 素	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}\boxed{\text{X}}$ (X = F, Cl, Br, I)
醇 和 酚	羟 基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}\boxed{\text{O—H}}$ 
醚	醚 键	
醛	醛 基	
酮	酮 基	
羧 酸	羧 基	
胺	氨 基	
硝基化合物	硝 基	

圈。

生命的物质基础是蛋白质和核酸。生命就是主要由蛋白质和核酸组成的具有不断自我更新能力的多分子体系。据E. S. 巴洪(1977)报导, 在34亿年前的南非斯威士兰超群古老沉积岩中发现类似原核藻类的古细胞化石。越来越多的研究证明, 地球上许多古老沉积岩、陨石和月岩样品都含有较稳定的有机化合物, 如氨基酸、卟啉、碳水化合物、饱和脂肪酸、烷烃和芳香烃。可以肯定, 地球上至少在30多亿年以前就已经出现了生命, 地球是生物有机质和生命的发祥地。但是, 在原始地球条件下, 无机物是如何转变成有机物, 进而由有机物演变出现生命的, 这是生命科学正在探索的课题。

一般认为, 由无机物演变成有机物, 到原始生命的诞生和发展需要经历两个阶段:

1. 前生期的化学演化阶段

这一阶段的化学事件实质是有机质在原始地球条件下发生、发展、复杂化和组织化过程。大体包括以下几个方面的过程:

(1) 由无机小分子物质形成有机小分子物质——生物单体, 如氨基酸、核酸碱基、核苷酸、脂肪酸和单糖等。