

K.E. 彼得斯 J.M. 莫尔多万 著

生物标记化合物指南

——古代沉积物和石油中分子化石的解释



石油工业出版社

北京)

登录号	085459
分类号	P593
种次号	005

生物标记化合物指南

——古代沉积物和石油中分子化石的解释

K. E. 彼得斯 J. M. 莫尔多万 著

姜乃煌 张水昌 林永汉 张大江 宋孚庆 译

5240/17



200315569



00776448

石油工业出版社

内 容 简 介

全书分为四个部分：第一部分介绍生物标记化合物的成因、影响分布的过程、保存和演化，从有机化学角度简述了生物标记化合物的结构命名和立体化学；第二部分介绍生物标记化合物的分离和分析的基础知识，生物标记化合物与非生物标记化合物分析的关系、气相色谱和质谱的概念、质量色谱图和质谱图，以及选择离子监测和联动扫描的差别、色质分析的程序、内标物、数据处理及误差分析等；第三部分介绍生物标记化合物资料的应用解释，主要讨论相关性、油源和沉积环境、成熟度、生物降解等问题，及如何用生物标记化合物和非生物标记化合物资料解决这些问题；第四部分讨论需进一步研究的领域，如：用生物标记化合物研究油气运移、石油形成的动力学、相关性、沉积环境、年龄测定等。

本书可供地球科学、海洋科学、大气科学、环境科学与生命科学有关领域的科技工作者及大专院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

生物标记化合物指南：古代沉积物和石油中分子化石的
解释 / (美) 彼得斯, 莫尔多万著; 姜乃煌等译.
北京: 石油工业出版社, 1995, 11

ISBN 7-5021-1643-5

I. 生…

Ⅱ. ①彼… ②莫… ③姜…

Ⅲ. 生物合成标记: 标记化合物-古生物学-沉积物-指南

Ⅳ. Q911.2-62

The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments

Authored by **Kenneth E. Peters and J. Michael Moldowan**

Original English language edition published by **Prentice Hall, Inc.**

Copyright © 1993 by Prentice Hall, Inc.

All Rights Reserved

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里2区1号楼)

北京市宇辰贸易公司照排部排版

地矿部河北省测绘印制中心印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092 毫米 16 开 15.25 印张 380 千字 印1—1000

1995 年 11 月北京第 1 版 1995 年 11 月河北第 1 次印刷

定价: 26.00 元

中文版序言

最近 20 年来,生物标记化合物地球化学取得的重大进展已使它成为石油勘探领域的一个强有力的工具。最重要的进展是计算机化气相色谱—质谱 (GC—MS),它是快速提供质量色谱图的手段。生物标记化合物组成了最频繁使用质量色谱图记录的分子化石或古代有机物的“指纹”。此后,生物标记化合物地球化学在学术方面及工业研究实验方面均有迅速的成长,导致了数以百计的技术出版物的出现,它们奠定了一个坚实的科学基础。

在《生物标记化合物指南》一书中,我们力争达到两个主要目的:(1)以一本便捷的参考书的形式引出石油和古代沉积物的生物标记化合物分析及解释方面的若干重要概念;(2)以一本教材的形式使学生能够对此领域快速入门。本书并不想替代生物标记化合物研究者的原始文献。然而,它提供了最近 20 年来所发生的许多进展的精髓,本书提供了吸收生物标记化合物地球化学知识所需要的有机化学和有机地球化学其它领域的主要内容,读者可由“如何使用本指南”一节得知把本书作为参考书或教材阅读的几种方法。

我们不指望生物标记化合物地球化学的有竞争性的研究和应用能在《生物标记化合物指南》这一本书中得以实现,因为它是一门复杂的科学,很多实例观测值的经验在能力上有一个累积的冲击。然而这些资料能提供进入该科学的一种途径。

虽然此书着重阐述石油勘探方面生物标记化合物的使用,但同样的技术在一个广阔的应用领域都是很有用的。生物标记化合物技术能致力于石油勘探和石油开采问题,并能提供古环境的、古生态的及演化研究方面的新信息资源。这些技术应该在跟踪石油起源及命运及其在环境的产物方面找到重要的应用。

本书的中译本体现了中国在她的石油工业的迅猛发展中使用目前水平的科技的欲望。

J. M. Moldowan

K. E. Peters

1995 年 11 月 6 日

译者的话

生物标记化合物已成为有机地球化学中的重要研究对象。其丰富的地球化学信息及多方面解决问题的能力，已受到地球化学、石油地质学及石油勘探广大工作者的欢迎。人们需要一些必要的读物，以系统地学习生物标记化合物的有关知识，指导研究工作和在勘探实践中的应用。

与以前国内出版的有关生物标记化合物的专著相比，本书的特点可以用“知识面广、资料丰富、实用性强”来概括。

“知识面广”是指本书介绍了从基础理论、分析方法到资料应用的系统理论和方法。如在有机化学有关基础理论上介绍了生物标记化合物的结构、异戊二烯规则、立体化学和立体异构化等，对于初学者及有机化学基础比较薄弱的读者来说，显然是十分重要的。此外，本书还介绍了生物标记化合物的分离和分析技术，这是因为没有良好的制备方法及严格的分析要求就得不到这些化合物的准确数据。本书提供的判断和纠正分析误差的方法及一些常见生物标记化合物的鉴定依据都是读者在工作实践中需要掌握的。资料应用部分，本书汇集了作者多年研究实践中得到的资料和经验，以及世界上同行们的研究成果，可谓丰富多采。

对于石油地质和地球化学研究者来说，生物标记化合物各种地化参数的基本机理固然很重要，但要是清楚如何测量和计算这些参数，参数的分布范围及界限值，这些参数与其它参数（包括非生物标记化合物参数）的关系，以及在什么条件下可以使用，在什么条件下属于例外，那么，要进行地质和地球化学判断就会发生困难。本文地球化学解释部分的重点正在于此，它体现了明显的实用性。

此外，作者们还在书中指出了生物标记化合物地球化学需要进一步研究的领域。这些领域虽然取得了许多研究成果，但还不完善，望广大读者在这些领域做出成绩。

总之，本书既适合于生物标记化合物地球化学的初学者，也适合于有较好的基础，在这一领域已做出成绩的同行们。

本书的译校工作主要由姜乃煌、张水昌、林永汉、张大江和宋孚庆完成。张振苓和澎燕、李梅也翻译了第三章的一部分。全书由姜乃煌统一校订。本书的作者 Peters 和 Moldowan 为中文版写了前言。

Finnigan MAT 质谱公司和 VG 公司中国代表处为本书的出版提供一些资助，表示感谢。由于时间仓促、译者水平有限，不足及错误在所难免，恳请读者批评指正。

姜乃煌

1995 年 11 月 15 日

目 录

1. 生物标记化合物引言	(1)
1.1 成岩作用、后生作用、变质作用和生物降解	(4)
1.2 有机化学	(6)
1.2.1 烷烃— σ 键	(7)
1.2.2 烯烃— π 键	(7)
1.2.3 芳香族——苯	(9)
1.2.4 结构标志法	(9)
1.2.5 无环烷烃	(10)
1.2.6 环烷烃	(11)
1.2.7 异戊二烯规则	(12)
1.2.8 立体化学及命名	(16)
1.2.9 立体异构化	(23)
1.2.10 所选择的生物标记化合物的立体化学	(24)
1.3 生物标记化合物、丰度及前驱物的实例	(28)
1.3.1 细菌藿烷	(28)
1.3.2 胆甾烷	(30)
1.3.3 卟啉和无环二萜烷	(31)
2. 生物标记化合物的分离与分析基础	(34)
2.1 地化辅助知识	(34)
2.2 雪佛龙生物标记化合物实验室的组成	(34)
2.3 样品有效性、质量及选取	(35)
2.3.1 岩样	(35)
2.3.2 油样	(36)
2.4 样品提纯与分离	(36)
2.4.1 柱色谱 (提纯)	(37)
2.4.2 高效液相色谱 (分离)	(38)
2.4.3 内标物及初步分析	(39)
2.5 气相色谱/质谱	(41)
2.5.1 GCMS 的气相色谱	(41)
2.5.2 GCMS 中的质谱	(43)
2.5.3 GCMS 的操作方式	(48)

2.5.4	质谱, 化合物鉴别和定量	(62)
2.5.5	GCMS 数据问题的实例	(68)
2.5.6	分析误差	(76)
3.	地球化学解释指南	(79)
3.1	对比、油源和沉积环境	(79)
3.1.1	概念	(79)
3.1.2	用于对比、油源和沉积环境研究的非生物标记化合物参数	(82)
3.1.3	用于油源对比、母源和沉积环境研究的生物标记化合物参数	(100)
3.1.4	由碳酸盐岩和页岩生成的原油的地球化学特征	(146)
3.1.5	海相和陆相有机质输入的比较	(148)
3.2	成熟作用	(149)
3.2.1	概念	(149)
3.2.2	非生物标记化合物成熟度参数	(150)
3.2.3	理想的生物标记化合物成熟度参数的评价标准	(155)
3.2.4	生物标记化合物成熟度参数	(156)
3.3	生物降解	(178)
3.3.1	概念	(178)
3.3.2	非生物标记化合物生物降解参数	(179)
3.3.3	生物标记化合物的生物降解参数	(179)
3.3.4	生物降解对成熟度确定和对比的影响	(187)
4.	问题及下步工作	(188)
4.1	运移	(188)
4.2	动力学	(189)
4.3	对比	(190)
4.3.1	原生沥青测试	(190)
4.3.2	未成熟源岩的加水热解	(191)
4.4	单体生物标记化合物同位素特征	(192)
4.5	用生物标记化合物确定时代	(193)
4.6	母源输入和沉积环境	(194)
	参考文献	(195)

1 生物标记化合物引言

本章总结了生物标记化合物的起源以及在沉积岩中影响其分布、保存和变化的一系列过程。简述了有机化学方面的结构命名和立体化学解释的一些知识，为理解生物标记化合物参数作必要的准备。同时列举了几个生物标记化合物结构和命名，它们在生物体中的前驱物以及在地质变动中产物的一些实例。读者如感到已经掌握这些重要的基础知识可忽略本章。

生物标志物或生物标记化合物 (Eglinton 等, 1964; Eglinton 和 Calvin, 1967) 定义为分子化石, 意思是这些化合物最初来自生物体。生物标记化合物是由碳、氢和其它元素组成的复杂的有机化合物。它们存在于岩石和沉积物中, 与生物体的母体有机分子的结构差别很小或根本没有差别。

注: 某些最古老的, 确定无疑的原地生成的生物标记物发现于澳洲北部 McArthur 盆地 14~17 亿年的中元古界岩石中 (Jackson 等, 1986)。该层序中海相和湖相岩石的生物标记化合物细微的差别表明, 沉积环境可以应用这些化合物加以辨别, 甚至元古界地层也一样。Summens 和 Walter (1990) 概括了世界上各地区元古界岩石和石油中所鉴别出的生物标记化合物, 并且描述了怎样用这些化合物判别沉积环境、矿物成分和输入到其源岩中的有机质的类型。

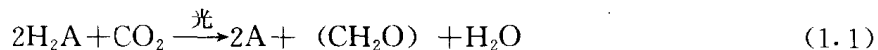
生物标记化合物十分有用, 因为其复杂的结构, 能比其它化合物提供更多的成因信息。例如, 甲烷 (CH₄) 和石墨 (纯碳) 与生物标记化合物不同, 所提供的信息相对较少, 因为当加热到一定程度, 任何一种有机化合物均可以形成这些产物。

注: 虽然甲烷和其它的烃类气体与生物标记化合物相比均为简单的化合物, 它们仍具有成因和地质历史方面的有用信息 (如, Schoell, 1988)。

一种生物标记化合物可分辨出如下几个特征:

- (1) 该化合物的结构表明它曾经是, 或者可能是生物体中的一种成分。
- (2) 在分布范围较宽的生物体中母体化合物有较高的浓度。
- (3) 化合物的主要结构鉴定特征在沉积和早期埋藏过程中具有化学稳定性。

光合作用是地球上新的有机碳合成的唯一途径 (图 1.1)。它几乎是所有生命有机质基本的源泉, 估计大部分有机质被埋藏在沉积物和岩石中, 也包括生物标记化合物。光合作用有两种类型, 即细菌和绿色植物, 由以下总反应式表示:



(CH₂O) 代表一种碳水化合物有机质如葡萄糖 (CH₂O)₆, 多糖 (即聚合的糖) 为光合作用形成的贮存于生物细胞中的有机质的主要形式。它们代表生物合成的形成其它的有机化合物的所有反应的最初物质。呼吸为该反应的逆过程。

光合作用需要有光能, 因此光合作用的生物只局限在湖泊和海洋的透光带里, 以及陆地上。光合自养生物是通过光合作用从光中获得能量的生物体。光合自养微生物是水下环境下最重要的光合作用的成员, 而陆地上则以高等植物为主。这种基本差异影响了这些环境中沉

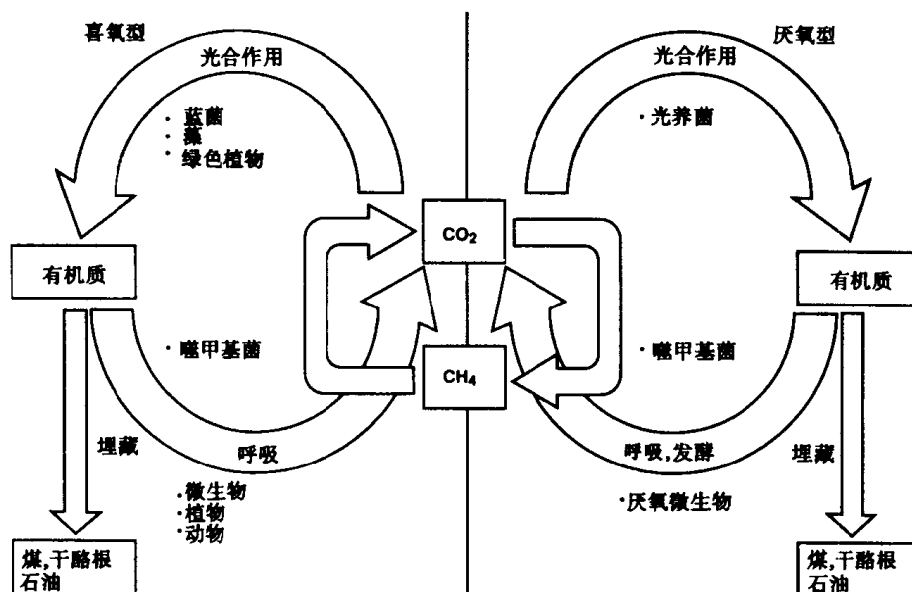


图 1.1 有机碳的氧化还原循环简图

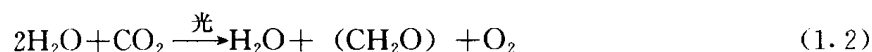
新有机质的形成是通过光合作用把 CO_2 中的碳固定起来（主要产物），可以在有氧的（喜氧的，左），或缺氧的（厌氧的，右）条件下产生，氧副产物。呼吸和其它过程致使这种有机质几乎全部氧化，返回到 CO_2 。碳循环中，有机质埋藏在沉积物中的量很少。如文中所述，估计保存在沉积物中的有机质不到最初产物的 0.1%。

变质、隆起和侵蚀作用，或化石燃料的燃烧使所贮存的有机碳最终返回到该循环中

积物的有机质类型（见 3.1.2.4.1 节）。

生物在光合作用下生长时，固碳作用把 CO_2 转变为碳水化合物的速率大于呼吸的速率。事实上，地球上整个碳循环（图 1.1）是根据光合作用的速率大于呼吸速率，所保持的正平衡进行的。

绿色植物的光合作用其变化如下列的 1.2 反应方程式表示：



该过程为一氧化—还原（氧化还原）反应，式 1.2 中氧化反应为：



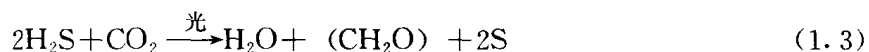
水分解产生还原能量（氢原子）， O_2 为副产物，还原反应为：



上式所示，产物水来自 CO_2 的还原，反应所需要的氢原子来自供体分子或“还原剂”（上式为 H_2O ），然后与另一个接收分子或“氧化剂” CO_2 结合。反应之后，供体分子“被氧化”，接收分子“被还原”。

在绿色植物中（反应 1.2）， H_2A 为 H_2O ， 2A 为 O_2 。对于细菌， H_2A 为某一可氧化的作

用物, 2A 为氧化产物。例如, 对于硫细菌, H_2A 为硫化氢 (H_2S), A 为硫:



注: 细菌光合作用方程式清楚地表明, 这为一氧化一还原反应。对于细菌, 水为 CO_2 还原产物的一种, 与可氧化的成分 H_2S 不同。对于绿色植物, 如果不进行同位素跟踪实验, 氧化剂和还原产物很难分辨, 因为两者相同, 均为水 (方程 1.2)。

叶绿素在把光能转化成化学能贮存于光合作用的产物中起着关键的作用。当产物一起发生燃烧或呼吸 (酶催化缓慢燃烧) 时, 所贮存的能就释放出来, 森林大火和肌肉运动均是消耗该贮存的能量。

所有光合作用的生物体均具有某种类型的叶绿素。叶绿素-a (图 1.27) 为高等植物、大多数藻和蓝菌的主要叶绿素。其它许多叶绿素吸收光的波长范围均具有差别。例如, 紫菌和蓝菌中含有细菌叶绿素。其它色素, 如类胡萝卜素至少可以间接地吸收光, 在许多光养型生物中均发现有叶绿素, 在古代岩石和石油中的生物标记化合物是来自生物中的叶绿素、细菌叶绿素和类胡萝卜素。

光合作用所固定的碳最终被生物降解成不是甲烷就是二氧化碳 (图 1.1)。例如, 甲烷可由甲烷菌分解地表的厌氧沉积物中的有机质形成。二氧化碳为各种生物在发酵、有氧或缺氧呼吸时释放出能量的产物。另一个例子, 当甲烷进入氧化环境中, 由嗜甲基菌把它氧化形成 CO_2 。有关各种生物的详细资料可查阅现代微生物新陈代谢的论述 (如 Brock 和 Madigan, 1991)。

化石燃料是由于岩石圈的埋藏作用而暂时从碳循环中脱离出来的有机质。所有能见到的化石燃料, 包括高度分散的有机质、煤和石油均可以看作是迁移出非常高效率的碳循环之外的剩余有机碳 (图 1.1 左下和右下)。

石油聚集区可以应用地质、地球物理和地球化学的综合制图方法进行预测 (Demaison, 1984)。近 20 年来, 生物标记化合物地球化学已成为有效的石油勘探方法, 在主要技术上已取得重大突破。

生物标记化合物用于油-油对比, 从而可以进一步理解储层间的关系、石油运移通道和可能的新的勘探区带。生物标记化合物可用于评价热成熟度和生物降解, 为合理评价盆地中石油分布和生产能力提供重要资料。生物标记化合物也提供了石油和源岩 (受有机质输入和沉积环境特征控制) 区域变化特征的重要信息。最后, 生物标记化合物为更好地理解石油生成的动力学和盆地热史提供可能性。生物标记化合物的早期研究、起源和应用, 请见 Conna (1981)、Philp (1982)、Mackenzie (1984)、Petrov (1987)、Tissot 和 Welte (1984)、Johns (1986) 及 Waples 和 Machihara (1991) 等人的著作。

为了基本理解生物标志物及其应用, 下文提供了必要的背景资料。地质学家和其它科学家学习了本书以后, 生物标记化合物对他们专题的实用性, 将会作出有意义的肯定。他们也将拥有必要依据, 对生物标记化合物资料和由承包人或其它来源的解释的质量进行更确切地评价。然而, 由于该资料的复杂性, 在生物标记化合物技术方面没有一定经验的读者不能草率地仅根据生物标记化合物资料作粗浅的解释。

1.1 成岩作用、后生作用、变质作用和生物降解

生物标记化合物之所以能存在是由于沉积和成岩过程中它的基本化学结构保持不变（图 1.2）。在本书中，成岩作用是指由受热引起较大的变化前，有机质在沉积物中发生的生物的、物理的和化学的变化。

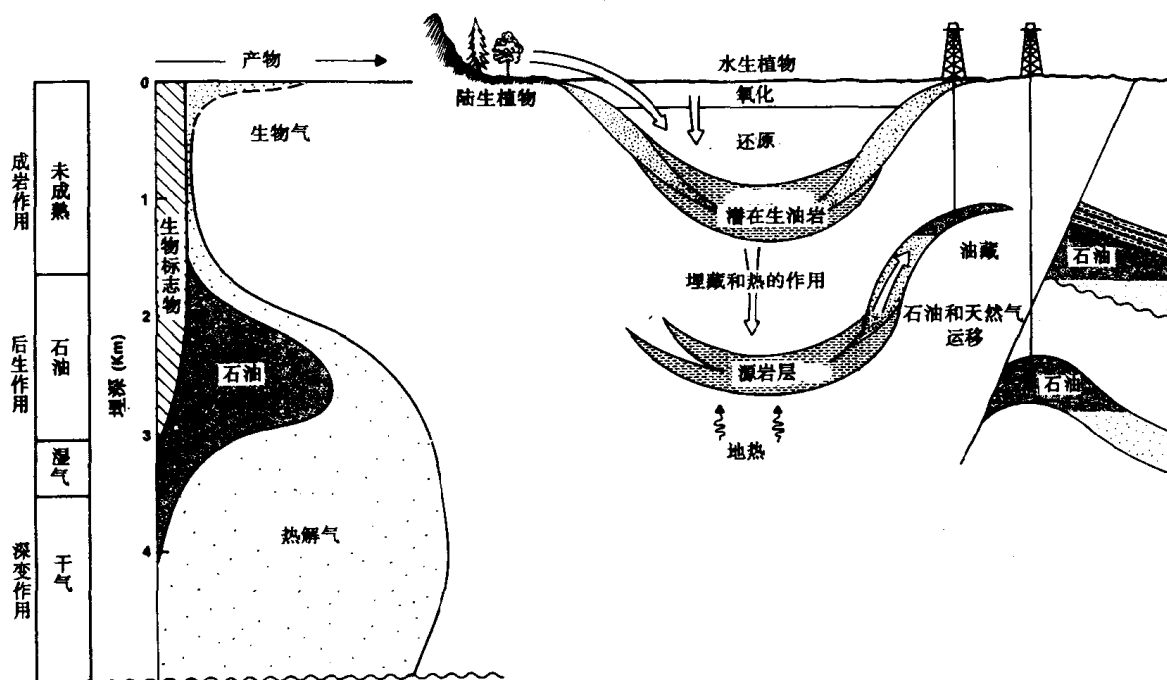


图 1.2 沉积时期及沉积之后有机质综合演化图

在晚后生和变质作用时期的生物标记化合物结构完全破坏之前，许多生物标记化合物的基本结构特征在成岩和大部分后生期中保存了下来。深度比例可以根据如地温梯度和有机质类型等各因素的不同而变化

在经历了成岩作用的沉积岩中，有机质由干酪根、沥青和微量的烃类气体组成。干酪根为特殊的有机质碎屑，它不溶于有机溶剂，由显微组分和有机质重新组成的降解产物的混合物组成。**显微组分**（3.1.2.5 节）为不同类型有机质可辨认的残迹，在显微镜下根据它们的形态进行区分（Stach 等，1982）。它们类似于岩石基质中的矿物，但不同的是符合确切的定义的化学成分较少。部分干酪根是被改造过的、低分子量的生物体降解产物（如 Durand 1980；Tissot 和 Welte 1984）。此外，Tegelaar 等（1989）列出了已确认的生物大分子（如纤维素、蛋白质和鞣酸类）。并且分出它们在成岩过程中通过交联方式结合成干酪根的相对保存能力的等级。

沥青由原地烃类和分散于细粒沉积岩中其它的有机化合物组成，可用有机溶剂抽提出来。生物标记化合物游离于沥青中或结合在油源岩中的干酪根内。它们也存在于从细粒源岩运移到储集岩层的石油中。本文石油一词是指主要由碳和氢化合物组成的固态、液态和气态物质的总称，包括沥青、烃类气体和石油。

在沉积和早期埋藏过程中，由于氧化作用和其它过程中，甚至可以导致有机质完全被破

坏。估计在地球历史中,植物体形成的碳不到1%保存在沉积物中,并经历了石油生成过程(Tissot 和 Welte, 1984)。前文已叙,有机质只有在非常特殊的环境下才能保存在沉积物中。

在沉积物的成岩过程中,所保存有机质的数量和质量最终决定了岩石的生油潜力。在沉积和埋藏过程中,有机质的保存受各种因素的影响,尤其是水柱和沉积物的氧含量、水循环、有机质传导性以及沉积速率的影响(Demaison 和 Moore, 1980; Emerson, 1985)。这些因素的相对重要程度还存在着争议,可能随沉积环境的不同而不同。

在含氧水柱条件下($>2.0\text{ml 氧/l 水}$),喜氧细菌和其它生物把透光带内的有机质进行降解。该呼吸过程消耗了其中的氧。在所有的氧耗尽之后,如果还有充足的有机质,厌氧细菌随即以硝酸盐和硫酸盐作为初级氧化剂使有机质继续氧化。喜氧和厌氧新陈代谢(含氧与缺氧)内的界限可出现在水柱内或底部沉积物中。

在缺氧水柱条件下(约 $<0.1\text{ml 氧/l 水}$),有机质的喜氧生物降解剧烈地减少,因为多细胞动物(多细胞喜氧型生物)和喜氧细菌一般要求较高的氧含量。每升水低于约 0.1ml 的氧,底部的沉积物见不到生物扰动现象,因为缺乏多细胞动物,只有留下厌氧细菌改造有机质。没有生物扰动的现象可以保留纹层发育的沉积旋回的记录中,在有效的油源岩内一般能观察到。海相缺氧的闭塞环境中沉积物含游离的硫化氢(H_2S),它是由硫酸盐还原菌生成的(Raiswell 和 Berner, 1985)。

有机质在热动力下的缺氧降解,没有象有氧降解那么明显(Claypool 和 Kaplan, 1974)。该观察有力地支持了流行的观点:缺氧环境显然是提高油源岩中富氢的和富类脂类的有机质保存能力的主要原因(Demaison 和 Moore, 1980)。在有氧条件下,即使有机质生产率很高,在沉积和成岩作用期有机质也会大都被破坏掉。例如,在现代的洋极区,初级生产率通常很高,但由于底部沉积物中含氧,有机碳的含量就较低。

☆ Pederson 和 Calvert (1990) 认为有机质生产率是控制海相沉积物中富含有机质的物质聚集的主要因素,而不是缺氧环境。他们根据实验室的培养实验得到的资料,指出有机质破坏率在有氧和缺氧条件下是相同的,在缺氧条件下并不能提高有机质的保存程度。在加利福尼亚中心海湾的实例中,他们观察到在缺氧和有氧的沉积物内有机碳的含量均没有提高(Calvert, 1987)。黑海缺氧沉积物的资料表明,有机碳聚集率与同等条件的氧化环境相比,并不是异常高的(Calvert 等, 1991)。

在上述研究的基础上,我们提出缺氧条件是发育富含有机质的油源岩形成的重复因素的假设。一些争议表明该观点是合理的。

(1) 在实验室培养实验中,即使有氧和缺氧降解的速率相等,但在自然界缺氧反应在终止之前可能减慢或停止,因为它缺乏足够的氧化剂,如硫酸盐。由于生物搅动作用,有氧的沉积物比无氧沉积物更易通气,被消耗的氧很快得以补充,而缺氧沉积物则近于闭塞系统。

(2) Pedersen 和 Clavert (1990) 讨论的是有氧和缺氧沉积环境对有机质数量的影响。而不是所保存的有机质的质量影响。有证据表明无氧条件更有利于富氢的和生油的有机质的保存。例如,象 Calvert (1987), Peters 和 Simoneit (1982) 观察到在加利福尼亚湾有交互层理的(缺氧)和均质(含氧)的硅藻软泥中总有机碳相同。然而,这些沉积物中有交互层理带与均质带相比, Rock-Eval 氢指数较高,而氧指数较低,因此前者含更多的富氢有机质。

(3) 如果缺氧条件是有机质保存的次要因素,就很难解释生油的、富有机质的油源岩和指示无氧环境的沉积特征的一致性。

(4) 油源岩中沥青的生物标记化合物和有关参数表明其为高还原至缺氧的环境(如, 卞啉, 姥/植比和藿烷同系物指数)。

有机质类型和沉积环境的差异导致同一源岩内有机相在横向和纵向上的变化。有机相可用制图法细分根据有机成分鉴别的地层单位(Jones, 1987)。古大洋对已讨论的油源岩受沉积环境的控制认识的进步, 改进了有机相区域制图方法和进一步预测勘探有利区的能力(如Demailson等1983)。生物标记化合物的成分可用于区别来自不同源岩的石油, 而且也可以用于说明相同源岩或来自同一源岩的石油的有机相在区域上的变化。由于石油中生物标记化合物的模式是由不同的源岩继承下来的, 因此这些应用是可行的。

后生作用为岩石中的有机质由于埋藏和在温度 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 范围的热作用下, 在数百万年典型埋藏条件下, 所经历的热变化过程。在后生作用期中, 生物标记化合物发生了结构的变化, 它可以用来估算其主体沉积物或从这些沉积物中运移出来的石油的受热程度。进而, 由于任一岩石中的生物标记化合物都代表一套特殊的有贡献的生命的组合, 因此有效源岩内残留沥青中的生物标记化合物的分布可称为“指纹”, 它可以用于对比可能从数公里之外运移来的石油。

温度约在 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 范围内, 即在绿片岩变质作用之前, 有机分子裂解成气体, 该过程称为变质作用。由于该条件下生物标记化合物不稳定, 其浓度大大降低或者根本没有。

生物标记化合物为地化的有力工具, 部分原因是许多生物标记化合物不容易发生生物降解(3.3节)。例如, 经生物降解的油苗或沥青中的生物标记化合物通常不发生变化, 它可以用来与未发生生物降解的石油进行对比。

注: 由于生物标记化合物不易风化和发生生物降解, 它已成功地应用于考古学的研究。例如, 至少在公元前2600年古埃及王朝用沥青处理木乃伊。在埃及, 地表沥青很少, 它与死海地区的主要沥青极为相似, Rullkötter和Nissenbaum(1988)分析了埃及的四个木乃伊(其中包括Cleopatra)沥青中的生物标记化合物, 推算年龄为约公元前900年到公元后200年。其中三个较晚的木乃伊中的沥青、甾烷和三萜烷生物标记化合物的分布与现代死海所漂浮沥青块几乎相同。这些样品中缺乏重排甾烷, 而伽马蜡烷的含量很高, 它为来自贫粘土矿物的碳酸盐岩或蒸发盐源岩的石油特征(图3.13)。死海中漂浮的沥青块被认为是来自Senonian期(森诺阶, K_2 晚期)高盐度条件下沉积的石灰岩(Rullkötter等, 1985)。最早木乃伊中的沥青表明, 生物标记化合物分布与其它的沥青不同, 它可指明沥青的不同来源, 可能是在公元前900年之后, 死海的沥青通过贸易关系运往埃及的缘故。

1.2 有机化学

生物体中主要元素为碳、氢、氧和氮。除氧之外, 这些元素在地壳中的含量与硅和轻金属相比均比较稀少。碳的几个异常特征使它成为生命化学即有机化学演化发展的重要元素。

碳的原子结构使它可以形成比其它元素更多样的化合物。原子轨道理论描述了未结合状态单个碳原子周围电子云的近似方向(图1.3)。碳原子的外电子层由四个电子组成(即碳表现为四“价”)。两个电子占据 $2s$ 球形轨道。其余两个电子各占一个不同哑铃形的 $2p$ 轨道, 它的轴与另一个 $2p$ 轨道的轴正交。碳原子中其中一个 $2p$ 轨道不含电子。4个电子均可与其它元素共用, 该元素可通过共用电子形成共价键, 使其电子层保持完整。

碳的一个独特的特征是它可以与其它碳原子共用电子, 形成以 $\text{C}-\text{C}$ 键为主的大分子。少

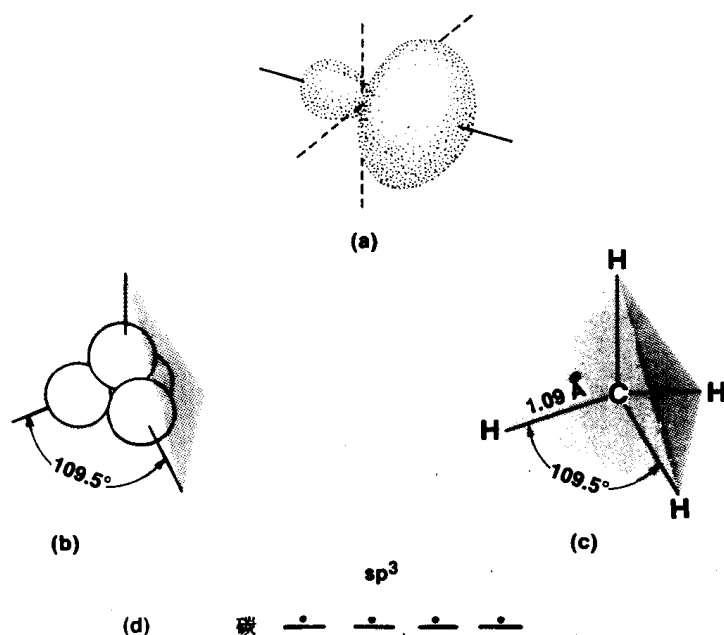


图 1.4 碳原子的杂化 sp^3 轨道 (据 Morrison 和 Boyd, 1966)

- a. 单个轨道的近似形态; b. 四个轨道位于四面体四角的轴部;
c. 甲烷分子 (CH_4) 的形态及键数; d. 外层轨道电子的分布

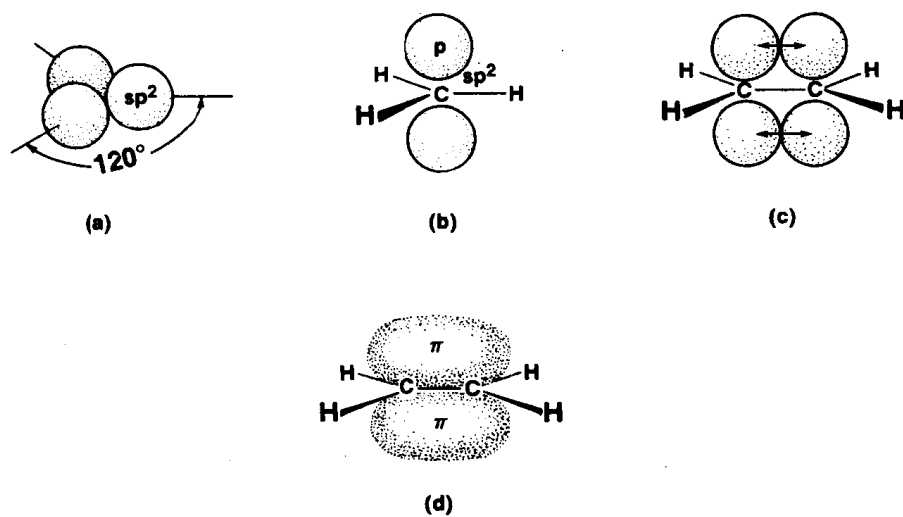


图 1.5 a. 碳原子的 sp^2 杂化轨道, 位于等边三角形的三个角的轴线上;

- b. 甲基含有一个 p 轨道, 在 σ 键平面上下各由一个电子占据; c. 乙烯分子表示相邻 p 轨道相互作用形成 π 键 (电子云); d. π 键 (电子云) 位于 σ 键平面上下 (据 Morrison 和 Boyd 1966)

以两种键连结: 每个碳原子 sp^2 杂化轨道所形成的 σ 键和 p 轨道叠合形成的 π 键。该种键称为一个双键。含有双键的烃类是“不饱和”的, 包括烯烃和芳烃。

1.2.3 芳香族——苯

烃可以分为两大类：(1) 脂肪烃，包括上述烷烃和烯烃；(2) 芳烃。虽然芳香族含有 π 键，但大多都很稳定。

苯为最简单的芳烃（图 1.6）。苯的六个碳原子均杂化成 sp^2 ，在平面六角形环中以 σ 键相互连结。象乙烯一样，每个碳原子在 p 轨道内有一个电子，它可与其相邻碳原子重叠形成 π 键。苯环内每一个碳原子在 π 键相同。这六个 p 电子均分共享或在碳原子中移位，在环的上下形成环形 π 电子云。该种双键的排列方式比孤立的双键更稳定。

注：在大多数石油中均存在各种芳烃，而烯烃却很少或不存在。烯烃没有芳香族稳定，在沉积物深埋条件下它易被加氢反应生成烷烃。总的来说，含有官能团的分子，如孤立双键、羟基（ $-\text{OH}$ ）、羧基（ $-\text{COOH}$ ）或硫羟基（ $-\text{SH}$ ）等取代基尤其更易起反应，随埋藏增加而不断减少。

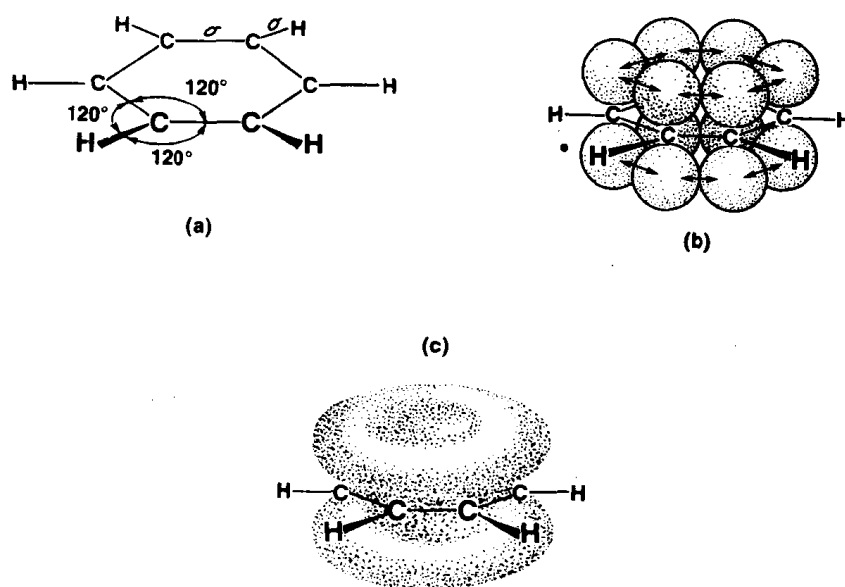


图 1.6 苯分子示意图（最简单的芳烃）（据 Morrison 和 Boyd 1966）。

a. 只有 σ 键；b. p 轨道重叠形成 π 键；c. σ 键平面上下 π 电子云的“位移”

1.2.4 结构标志法

化学家应用几种不同的标志法来描述有机化合物的结构（图 1.7）。最精确，但比较复杂的标志法是以一系列的点表示所有外层电子。图 1.7a 为用点标志的丁烷。在图 a 中，碳原子间或碳原子和氢原子间每一个 σ 键为两个电子。这两个价电子可以以线代替 b 或省略 c。当不同键表示时，假定碳合理的结合是满足价要求的（化学配平）。例如，饱和烃中每一个碳原子含四个 σ 键。最简单的标志法仅由一曲折线构成，它可以大致描绘二维碳的分子格架，而不用写出氢原子。该种命名中，每个角或端点均代表单个碳原子和以满足化合价的要求的相当数目的氢原子。因此，在所有结构式中，一条线的一端不需有标出一个甲基。折线标志法对包括生物标记化合物在内的复杂的有机分子尤其实用，但通常与其它方法结合使用。

图 1.7 列举了 1-丁烯 e 和 f 及苯 g、h 和 i。不饱和烃标志法的实例。如上所述，苯中所有 C-C 键都是均等的，g 和 h 均不代表该结构中电子云的真实的移位。一般应用于图 1.7i 来标

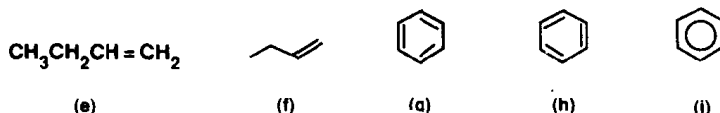
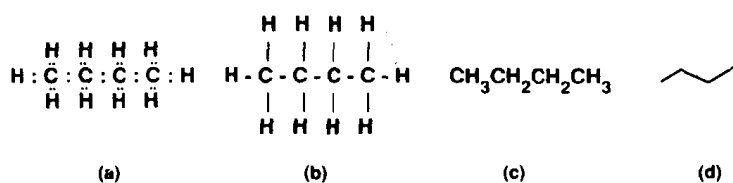


图 1.7 描述有机化合物结构的各种化学标志法实例

- a. 点表示 (丁烷); b. 线表示 (丁烷); c. 分子式 (丁烷); d. 折线 (丁烷);
e. 分子式 (1-丁烯); f. 折线 (1-丁烯); g 和 h. 苯标志法的二种不同形式;
i. 表示苯电子移位的标志法 (解释与 g 和 h 的两种相同)

志苯中移位的电子云, 尽管 g 和 h 和 i 也可以采用。

复杂的有机分子的标志法尤其需要另外的符号, 特别在表示立体化学上的差异时更是如此 (见下文)。

1.2.5 无环烷烃

甲烷为饱和烃 (只含氢和碳) 系列中最简单化合物 (分子式为 C_nH_{2n+2})。这些化合物称烷烃或石蜡烃。随着 n 值增大, 可以形成一系列同系物, 如下表所示。表中碳原子以线状排列化合物称为正构烷烃或正构石蜡烃。碳原子以非线状排列的化合物称异构或支链烷烃或石蜡烃。

分子式相同而其结构基团的排列不同的化合物称同分异构体。甲烷、乙烷和丙烷只有一种同分异物体。然而, 丁烷有两种化合物, 其分子式均为 C_4H_{10} , 见图 1.8。

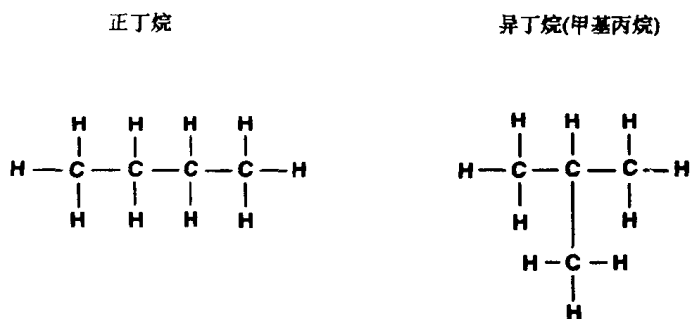


图 1.8 丁烷 (C_4H_{10}) 具有两种结构的异构体

正丁烷 (nC_4) 为正构石蜡烃 (或正构烷烃) 系列的一种同系物

随着每一化合物碳数的增加, 同分异构体的数目呈指数增加。例如, 表 1.2.5 所示二十