冲绳海槽沉积物中甾醇热演化实验研究*

张惠之　姜善春　余素华

（中国科学院地球化学研究所广州分部，广州 510640）

栾作峰　　孙作庆

（中国科学院海洋研究所，青岛 266071）

关键词　甾醇、甾烯醇、甾烷醇、热模拟、冲绳海槽

现代海洋沉积物中已分离与鉴定出 C_{26}、C_{27}、C_{28}、C_{29}、C_{30} 等多种甾醇，其大部分能标志某生物种类来源。甾醇作为一种生态环境标志物，已被许多地质学者所关注。Boon 研究认为 4,23,24-三甲-f_2-胆甾-22-烯-3β-醇是海洋中甲藻的标志物[1]；Vol Kman 研究指出胆甾-7-烯-3β-醇是硅藻标志物[2]，Cranwell 研究表明 27-降-2φ-甲基-f_8-胆甾-3β-醇为沉积岩作用的产物[3]。所以，根据各种甾醇在海洋沉积物中分布情况，可推断生态环境特征及物质来源情况。

本文试图通过热模拟实验，了解甾醇热转化过程，探讨冲绳海槽沉积物中甾醇的物质来源，为石油成因及甾烷醇形成提供一些科学依据，对寻找能源和资源开发具有指导意义。

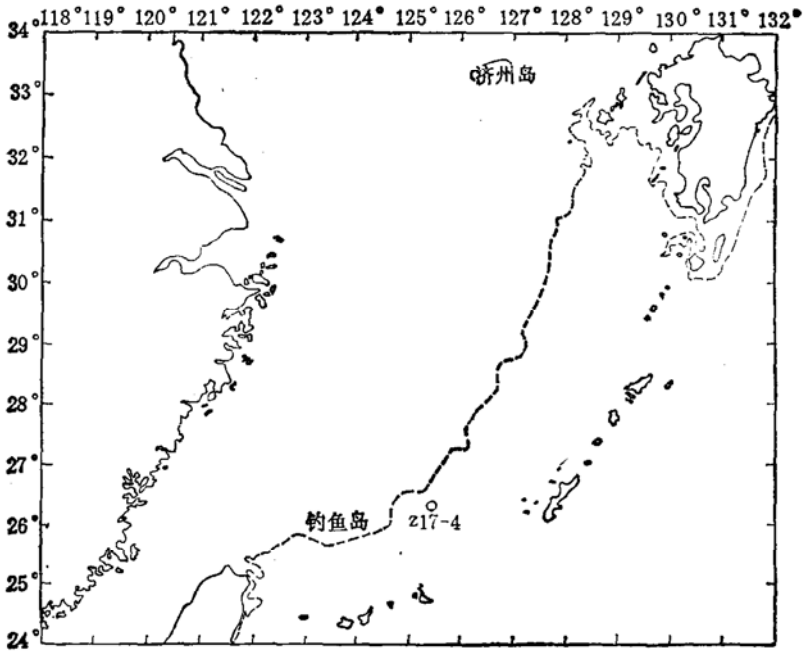


图 1　冲绳海槽 Z17-4 钻孔位置[4]

1992-04-01 收稿，1992-06-20 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

一、地质背景及样品采集

冲绳海槽长 840km，最宽 120km，最窄 36km，平均宽约 70km．面积为 $2.2\times10^5km^2$．整个海槽特征是南宽北窄，形似新月．位置大致在东海大陆架钓鱼岛隆褶带与琉球岛弧之间，地处弧后，与岛弧近于平行．

本文研究样品系由中国科学院海洋研究所(1989)采集提供．Z17-4 钻孔位于冲绳海槽中部，岩芯样品采自水深 1000m 的海底沉积物(图 1)，样品采集后立即冰冻贮藏．样品岩性为褐灰色粉砂质软泥，主要由陆屑矿物、粘土和生物介壳三部分组成．陆屑矿物主要以砂和粉砂质的长石、石英为主；粘土以伊利石为主，含有蒙脱石、绿泥石和高岭土等；生物组分为有孔虫、放射虫、绿藻、硅藻、红藻、颗石藻及浮游翼足类等海洋浮游生物．

二、实验方法和仪器

将冷藏样品室温解冻后，湿样品进行冷冻干燥或在 40—50℃ 低温烘箱中烘干，脱去大部分水分，在研钵内粉碎至 60 目，再在 40—50℃ 烘箱中烘 4—8h，置于干燥器内备用．

分别定量称取样品于安瓿管内，真空密封后，置于马弗炉内，分别在 60，80，100，120，140，150，175，200℃，加热 16h．

称取原样和热解后的样品各 15—20g，经抽提、皂化、萃取和薄层分析获得甾醇组分．甾醇组分用 BSTFA 试剂使甾醇转变为三甲基硅醚衍生物(简称 TMS-醚或 TMS-甾醇)，然后进行气相色谱分析，色谱仪型号为 HP5880A，色谱柱为石英弹性毛细管柱，固定液 SE54，柱长 30m，程序升温 80—290℃ · 3℃/min．

对甾醇硅醚衍生物的气相色谱峰进行定性分析，采用色谱-质谱鉴定，仪器型号为 Finnigan-MATTSQ-70B，电子轰击源(EI)电离电压 70eV．

三、结果和讨论

图 2 为冲绳海槽 Z17-4 孔沉积物样品中甾醇的三甲基硅醚衍生物的气相色谱图，经鉴定确认该图中 10 种甾醇化合物及英文命名列入表 1．

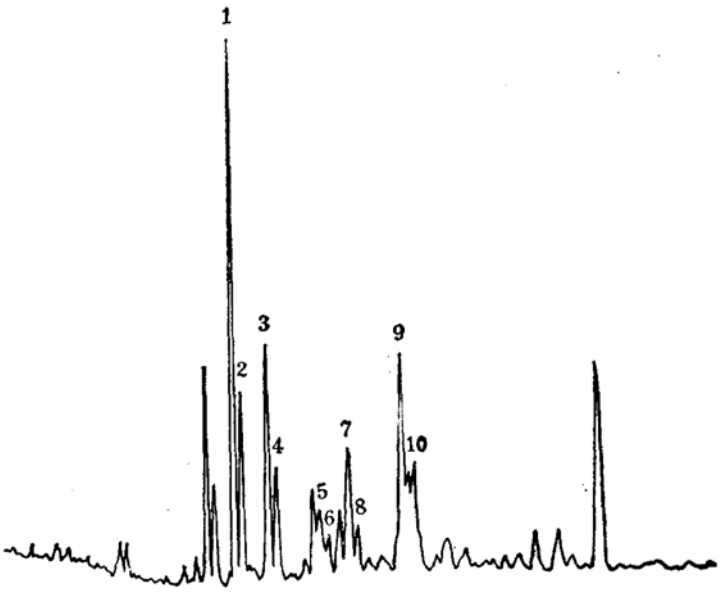


图 2　Z17-4 钻孔沉积物样品中的甾醇气相色谱

对该沉积物样品的气相色谱分析结果中甾烷醇和甾烯醇的相对含量进行计算，结果列入表 2，并讨论如下：

1. 甾醇的 $5\alpha/\Delta^5$ 比值　冲绳海槽 Z17-4 孔沉积物样品热模拟实验结果证实，实验温度低于 120℃ 时，C_{27}，C_{28}，C_{29} 的 5α-甾烷醇/Δ^5-甾烯醇比值（表 2 中 1，2，3）随温度升高有逐渐增大趋势．这是由于热力作用下，甾烯醇受到氢化作用转化为甾烷醇而引起的．这与姜善春等对中国南海北部湾海洋柱状沉积物样品中甾烷醇/甾烯醇比值随

表 1　样品中甾烯醇、甾烷醇质谱鉴定结果

峰号	中文命名	碳数	英文命名
1	Δ^5-甾烯醇	C_{27}	Cholest-5-en-3β-01
2	5α 甾烷醇	C_{27}	5α-Cholest-3β-01
3	甲基 $\Delta^{5,22}$-二烯甾醇	C_{28}	24-Methylcholest-5,22-dien-3β-01
4	甲基 Δ^{22}-甾烯醇	C_{28}	24-Methyl-5α-cholest-22-en-3β-01
5	甲基 Δ^5-甾烯醇	C_{28}	24-Methylcholest-5-en-3β-01
6	甲基 5α 甾烷醇	C_{28}	24-Methyl-5α-cholest-3β-01
7	二甲基 $\Delta^{5,22}$-二烯甾醇	C_{29}	23,24-Dimethylcholest-5,22-dien-3β-01
8	二甲基 Δ^{22}-甾烯醇	C_{29}	23,24-Dimethyl-5α-cholest-22-en-3β-01
9	二甲基 Δ^5-甾烯醇	C_{29}	23,24-Dimethylcholest-5-en-3β-01
10	二甲基 5α 甾烷醇	C_{29}	23,24-Dimethyl-5α-cholest-3β-01

深度增加而增大变化趋势是一致的[5]. 由此可以肯定,在一定沉积深度范围内,沉积物内部 5α 甾烷醇/Δ^5-甾烯醇比值也随深度加深而增大,热力作用是其原因之一. 它反映了早期成岩作用甾醇化合物在海洋深处还原环境中演化趋向.

当实验温度 120℃ 至 <150℃ 时, 该沉积物样品中 C_{27}, C_{28}, C_{29}, 5α 甾烷醇/Δ^5-甾烯醇比值 (表 2 中 1,2,3) 基本随温度升高而降低. 这个趋势将保持到甾烯醇基本消失的温度 (150℃)之前. 这可能是由于在 120℃ 至 <150℃ 时,甾烯醇向甾烷醇热演化已达平衡, 而这时甾烷醇已发生脱水作用形成甾烯所至.

表 2　热模拟样品的甾烷醇和甾烯醇比值

序号	1	2	3	4	5
参数 / 温度	$C_{27}\frac{5\alpha}{\Delta^5}$	$C_{28}\frac{5\alpha}{\Delta^5}$	$C_{29}\frac{5\alpha}{\Delta^5}$	$C_{28}\frac{5\alpha\text{甾烷醇}}{\Delta^{22}\text{-甾烯醇}}$	$C_{28}\frac{\Delta^{22}\text{-甾烯醇}}{\Delta^{5,22}\text{-二烯甾醇}}$
原样	0.35	0.63	0.35	0.36	0.49
60℃	0.68	0.25	0.12	0.83	0.22
80℃	0.38	0.49	0.34	0.42	0.39
100℃	0.53	0.64	0.64	0.40	0.44
120℃	1.3	3.4	1.6	0.66	1.1
140℃	0.92	2.4	1.7	0.56	1.1
150℃	6.9	无甾烯醇	无甾烯醇	无甾烯醇	无甾烯醇
175℃	2.7	无甾烯醇	无甾烯醇	无甾烯醇	无甾烯醇

序号	6	7	8	9	10
参数 / 温度	$C_{29}\frac{\Delta^{22}\text{-甾烯醇}}{\Delta^{5,22}\text{-二烯甾醇}}$	甾烷醇 $C_{27}/C_{27}+C_{28}+C_{29}$	甾烷醇 $C_{29}/C_{27}+C_{28}+C_{29}$	$C_{28}\frac{\Delta^5\text{-甾烯醇}}{\Delta^{5,22}\text{-二烯甾醇}}$	$C_{29}\frac{\Delta^5\text{-甾烯醇}}{\Delta^{5,22}\text{-二烯甾醇}}$
原样	0.40	0.55	0.33	0.13	1.5
60℃	0.36	0.77	0.13	0.55	2.3
80℃	0.46	0.56	0.32	0.29	2.0
100℃	0.45	0.58	0.31	0.19	1.4
120℃	0.68	0.59	0.28	0.14	0.50
140℃	0.73	0.60	0.27	0.22	0.62
150℃	0.73	0.58	0.28	—	—
175℃	0.25	0.64	0.28	—	—

上述结果说明，在海洋沉积作用过程中，沉积物样品的甾烯醇和甾烷醇的热演化，在一定深度范围内，主要是甾烯醇向甾烷醇的热转变(模拟实验温度120℃之前)。而120℃或超过这个温度范围，将主要是甾烷醇向甾烯的热转变。200℃时，样品中甾烷醇也基本消失殆尽，以致本实验未测出。

2. C_{28},C_{29} 的 Δ^{22}-甾烯醇/$\Delta^{5,22}$-二烯甾醇比值 热模拟实验还表明（表2），冲绳海槽Z17-4孔沉积物样品中 C_{28}，C_{29} 的 Δ^{22}-甾烯醇/$\Delta^{5,22}$-二烯甾醇比值（表2中5,6）也随热演化温度升高而增大。当温度在120—150℃范围时，该沉积物样品中 C_{28} 和 C_{29} 的 Δ^{22}-甾烯醇/$\Delta^{5,22}$-二烯甾醇比值均有一个平衡值。其 C_{28} 的 Δ^{22}-甾烯醇/$\Delta^{5,22}$-二烯甾醇比值为1.1左右，C_{29} 的 Δ^{22}-甾烯醇/$\Delta^{5,22}$-二烯甾醇比值在0.7左右，这说明 Δ^{22}-甾烯醇与 $\Delta^{5,22}$-二烯甾醇之间可能有某种演化链的关系。

3. 甾烷醇的 $C_{27}/C_{27}+C_{28}+C_{29}$ 和 $C_{29}/C_{27}+C_{28}+C_{29}$ 比值 冲绳海槽Z17-4孔沉积物样品热模拟实验（表2），表明在一定温度范围内（80—150℃），沉积物样品中甾烷醇的 $C_{27}/C_{27}+C_{28}+C_{29}$ 和 $C_{29}/C_{27}+C_{28}+C_{29}$ 比值变化不大。证实了这两项比值与热力作用的影响基本无关，而主要是物源指标。

实验结果还表明，冲绳海槽海洋沉积物Z17-4样品中甾烷醇 $C_{27}/C_{27}+C_{28}+C_{29}$ 比值一般大于50%，而 $C_{29}/C_{27}+C_{28}+C_{29}$ 比值在30%左右。这表明该海区沉积物中有机质主要来源是海洋浮游生物，而陆源高等植物来源也占了不小的比例。

4. 甾烯醇化合物的热稳定性 在实验温度低于120℃时，C_{28} 和 C_{29} 的 Δ^{22}-甾烯醇/$\Delta^{5,22}$-二烯甾醇比值(表2中5,6)随温度升高而增大。但同时，C_{28} 和 C_{29} 的 Δ^{5}-甾烯醇/$\Delta^{5,22}$-二烯甾醇比值(表2中9,10)都随温度升高而降低。这表明甾烯醇化合物中热稳定序列是 Δ^{5}-甾烯醇<$\Delta^{5,22}$-二烯甾醇<Δ^{22}-甾烯醇。

四、结　论

(1) 冲绳海槽Z17-4孔沉积物中分离鉴定出 C_{27},C_{28},C_{29} 的甾烯醇、甾烷醇、甲基与二甲基-甾烯醇、二烯甾醇等10种甾醇有机物。

(2) 热模拟实验表明，在一定沉积深度范围内，热力作用是甾烯醇向甾烷醇演化的主要原因之一。

(3) 热模拟实验证实了甾烷醇 $C_{27}/C_{27}+C_{28}+C_{29}$ 比值与 $C_{29}/C_{27}+C_{28}+C_{29}$ 比值与沉积物受热力作用的影响基本无关。在一定深度范围，可作为一个较稳定的物源指标。

(4) 实验证实甾烯醇化合物的热稳定性序列为 Δ^{5}-甾烯醇 < $\Delta^{5,22}$-二烯甾醇 < Δ^{22}-甾烯醇，这说明5位碳原子上双键热稳定性最小，在热力作用下最易氢化。

参　考　文　献

[1] Boon, J. J., Shimtzu, Y., *Nature*, **277** (1979), 125—127.
[2] Volkman, J. K. et al., *Phytochemistry*, **19**(1980), 1809—1813.
[3] Cranwell, P. A., *Progr. Lipid Res.*, **21**(1982), 271—308.
[4] 秦蕴珊、赵一阳、陈丽蓉等，东海地质，科学出版社，1987，211.
[5] 姜善春、贾蓉芬、王岩等，沉积学报，1991，97--103.