盐藻热模拟产物中长链类异戊二烯烃的检出

王睿勇 周 文 戴俊彪④ 吴庆余④ 盛国英㈣ 傅家谟㈣

(南京大学生物系, 南京 210093; ④清华大学生物系, 北京 100084;
㈣中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要 通过对自然条件下培养获得的盐藻样品的热模拟成烃研究, 首次从藻类生物的热模拟产物中发现了含量丰富的长链规则类异戊二烯烃. 特别是检出了高含量 2, 6, 10, 14, 18-五甲基二十烷, 表明高盐环境中的规则 iC_{25}有可能来源于特殊的嗜盐藻类, 从而为沉积物中发现的长链规则类异戊二烯烃的母质来源及古环境判识提供新的参考证据.

关键词 盐藻 热模拟 长链类异戊二烯烃 2, 6, 10, 14, 18-五甲基二十烷

利用生物标志物判识古代油气的生物母质来源是石油成因理论研究和石油勘探开发的重要方面[1]. 在生物进化过程中, 各类不同生物的生物化学组成发生了明显差异, 这些差异可以进一步反映在烷烃、脂肪酸、醇、酮、甾类、萜类等分子级标志物差异上. 但是, 对于大多数生物标志物, 没有明确的和唯一的有机相的解释. 这主要因为很多生物标志物有多种生源, 而且这些生源也许来自不同的、可能生活在广泛环境中的生物. 通过对极端环境中的生物及其对应生物标志物的比较研究, 发现并确认具有指相意义的生物标志物(组合) 具有十分重要的理论和实际意义. 近年来发现在沉积物和石油中普遍存在的高支链类异戊二烯烃(HBI) , 已被认为是来源于海相硅藻的特征生物标志物[2]; 丛粒藻烷是古代淡水/ 微咸水环境下丛粒藻来源的生物标志物, 具有明确的指相意义[3].

盐藻是一种单细胞浮游微藻, 在高盐环境中普遍存在. 据文献报道[4], 在西班牙盐田和美国大盐湖中盐藻浓度可高达 10^5 个细胞/ mL; 在澳大利亚 Pink 湖沉积有机质的 45% 可来自盐藻生物质, 因此盐藻产生的生物标志物特征值得重视. 在利用盐藻进行热模拟产烃机理研究中, 首次发现在盐藻热解产物中存在丰富的长链类异戊二烯烃. 本文报道这一研究结果, 并对其地球化学意义进行初步探讨.

1 材料和方法

(1) 材料. 实验藻种 *Dunaliella salina* 从野外盐田分离得到.

(2) 细胞培养. 盐藻的培养采用 Johnson[5] 改良培养液, 在室外进行浅层培养. 培养温度、光照采用自然条件, 培养液每天搅拌 3 次. 对整个培养过程的镜检监控未发现有细菌存在. 培养 20 d 后, 将培养液静置. 待藻细胞沉淀后, 弃去上清液, 用含有 0. 1 mol/ L HCl 的 10% NaCl 溶液洗涤(保持等渗以防止细胞破裂) , 去除培养液中的无机盐后, 在 3 000 r/ min 下离心 15 min. 取沉淀置于红外快速干燥器中低温干燥, 获得盐藻细胞干粉.

(3) 热模拟降解实验. 按文献[6] 方法进行.

(4) 可溶有机质族组分分离和烷烃组分的 GC-MS 分析. 热解前后共 3 个样品分别以氯仿为溶剂进行索氏抽提获得可溶有机质, 经石油醚沉淀沥青质后, 用硅胶-氧化铝柱色谱分离, 分别用重蒸石油醚、苯和无水乙醇相继洗脱, 将可溶有机质分离为烷烃、芳烃和非烃等 3 种组分.

烷烃组分的 GC-MS 分析是在美国 Finnigan MAT 4021C 型色质仪上完成的, 色谱柱为 DB5

熔融硅毛细管柱, 30m × 0. 25mm. 升温程序为: 柱温 130~ 330 ℃, 以 4 ℃/ min 速率升温至 330 ℃后保持恒温. 质谱条件为 EI 源, 离子源能量 70eV, 离子化电流为 250μA, 离子源温度为 250 ℃. 载气为 He 气.

2 结果

未经热解的盐藻细胞脂类含量为 3. 7%, 主要为非烃和沥青质, 烷烃含量极低, 仅占细胞干重的 0. 03%. 烷烃组成简单, 主要成分为正烷烃和正烯烃(图 1) , 主要化合物 C_{17}正烯烃占烷烃总量的 60% 以上. 样品中正构烷烃的碳数分布为 nC_{15}~ nC_{19}, 主峰为 nC_{17}, 反映了典型的藻类来源的正烷烃分布特征. 此外, 样品中还检测到少量的姥鲛烷和植烷, 但未检出 C_{20}以上的长链类异戊二烯烃.

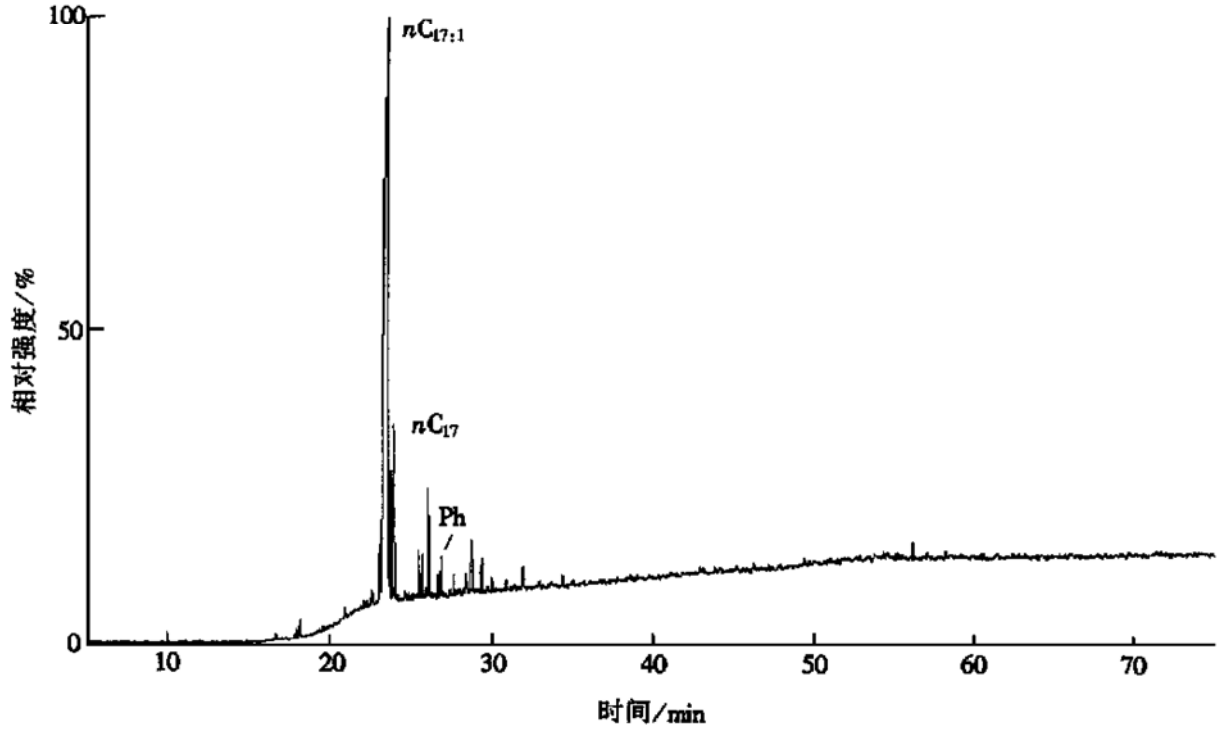

图 1 盐藻原生烷烃组分总离子流图

热解后样品中可溶有机质含量大幅度提高, 在 300 ℃热解时达到 20. 41%, 烷烃含量占细胞干重的 3. 17%, 比热解前提高了 100 多倍. 300 ℃热解产物 GC-MS 总离子流图(图 2) , 反映了与未热解样品相比, 热解后样品烷烃组成发生了重大变化. 烯烃含量迅速降低, 原先占优势的 C_{17}正烯烃主峰消失; 正构烷烃碳数分布为 nC_{11}~ nC_{33}, 呈明显的双峰型分布, 主峰仍为 nC_{17}; 最主要变化是类异戊二烯烷烃含量大大增加, 成为含量最丰富的一组化合物. 植烷成为 TIC 图上含量最高的化合物, 规则 iC_{16}, iC_{18}和 Pr 含量均很高, 远高于相应碳数的正构烷烃; 同时样品中检出一组 C_{20}以上的长链类异戊二烯烷烃, 碳数分布为 iC_{21}~ iC_{25}, 但 iC_{22}含量极低. 特别有意义的是, iC_{25}含量很高, 在 TIC 图上仅次于植烷, iC_{25}/ nC_{23}达到 14. 67. 已知在地质样品中主要存在 2 种 iC_{25}异构体-2, 6, 10, 14, 18-五甲基二十烷和 2, 6, 10, 15, 19-五甲基二十烷. 两者的主要差异表现在 2, 6, 10, 15, 19-五甲基二十烷由于 α 断裂形成 m/ z 211, 239 和 267 特征碎片离子, 但 m/ z 253 和 225 丰度很低; 而 2, 6, 10, 14, 18-五甲基二十烷特征碎片离子主要

有 m/z　211, 225, 239, 253 和 267, m/z 239 丰度远低于 m/z　253 和 225[7, 8]. 在盐藻 300 ℃热解产生的 iC$_{25}$的质谱图(图 3)中具有 m/z　113, 183 和 253 特征碎片, 反映了该化合物为规则 iC$_{25}$构型; m/z　239 丰度远低于 m/z　225 和 253, 表明它不是 2, 6, 10, 15, 19-五甲基二十烷; 同时在质谱图上缺乏丰度较高的 m/z　309, 表明它也不是 2, 6, 10, 14, 19-五甲基二十烷. 该化合物的保留指数 kovats 值为 2237, 与文献报道的 2, 6, 10, 14, 18-五甲基二十烷的保留指数完全一致. 根据 iC$_{25}$的质谱分析和保留指数, 确认盐藻热解产生的 C$_{25}$类异戊二烯烃为规则 2, 6, 10, 14, 18-五甲基二十烷. 对 iC$_{21}$, iC$_{23}$, iC$_{24}$的质谱分析表明, 它们都属于规则类异戊二烯烃.

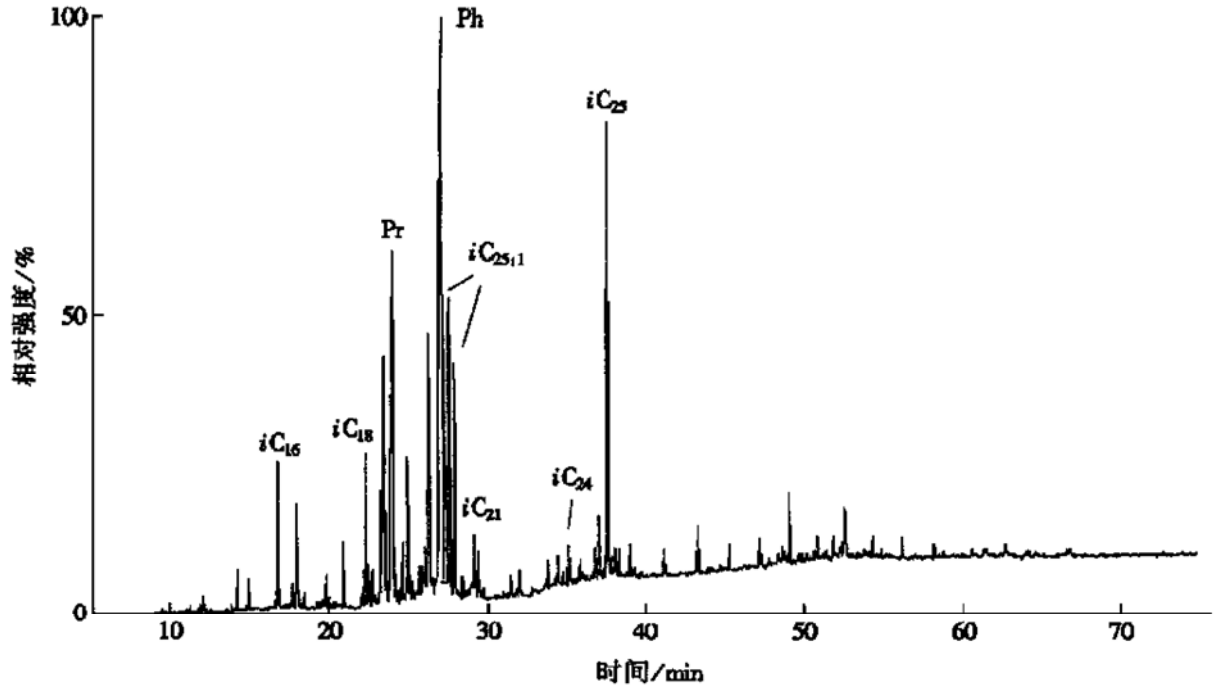

图 2　盐藻 300 ℃热模拟烷烃组分总离子流图

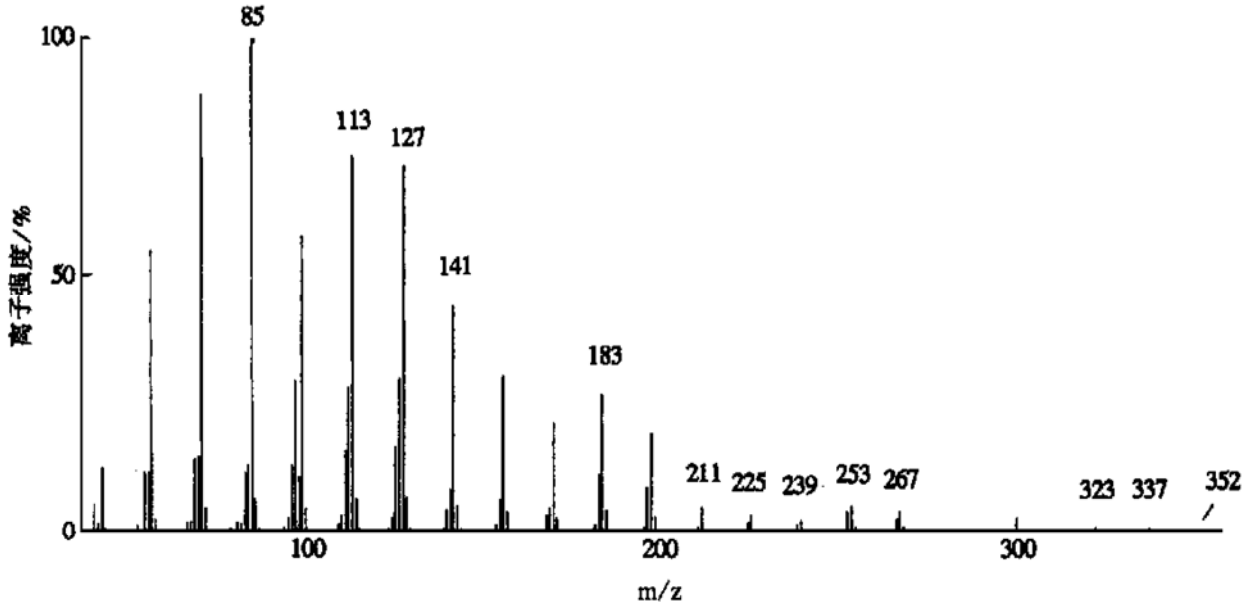

图 3　盐藻 300 ℃热模拟产生的 iC$_{25}$质谱图

3 讨论

自从60年代初在原油中发现姥姣烷和植烷以来,对类异戊二烯烃的研究已取得很大进展. 在原油和沉积物中发现了多种规则和不规则类异戊二烯烃,对它们的生物母质来源引起了广泛关注. Brassell 等人[9]指出2, 6, 10, 15, 19-五甲基二十烷和角鲨烷是沉积物中甲烷菌输入的特征标志物; Risatti 等人[8]在甲烷菌中检出了2, 6, 10, 14, 18-五甲基二十烷和多种头对头类异戊二烯烃; Holzer 等人[7]研究分析了多种古细菌的中性类脂物,发现它们的主要成分为 iC$_{15}$~ iC$_{30}$类异戊二烯烃,尤其是一株嗜热嗜酸菌 *Sulfolobus* 中检出的全部为规则类异戊二烯烃. 但到目前为止尚未有在藻类生物中发现长链类异戊二烯烃的报道. 因此,尽管 Freeman 等人[10]进行的单体烃同位素研究表明,某些长链类异戊二烯烃完全有可能来源于藻类生物,但是在原油和沉积物中发现的长链类异戊二烯烃一直被认为是来源于古细菌的特征标志物,而不是来源于藻类生物. 本研究首次在盐藻热解产物中发现 C$_{21}$~ C$_{25}$长链类异戊二烯烃,表明在盐藻中确实存在长链类异戊二烯烃的前体物质,在热力作用下可以形成长链类异戊二烯烷烃,为长链类异戊二烯烃来源于藻类生物提供了直接的证据.

到目前为止,已进行的多种藻类热解成烃研究表明,藻类热解产物中烷烃组分一般由正构烷烃和 C$_{20}$以下类异戊二烯烃为主,尚没有发现长链规则类异戊二烯烃. 一般认为 C$_{20}$以下类异戊二烯烃主要来自于藻类生物中叶绿素植醇侧链的降解. 那么,为什么在盐藻热解产物中可检出规则 iC$_{25}$等长链类异戊二烯烃? 推测这可能是因为盐藻生活在高盐极端环境,由于长期适应极端环境造成其生化组成与正常环境下生存的藻类发生了很大差异,产生了某些在高盐环境下生存必需的生化组分,其中可能就有规则长链类异戊二烯烃的前体物质. 已有报道在一些生物中存在长链规则类异戊二烯醇,认为它们在热力作用下能够脱去含氧基团而形成类异戊二烯烃[11]. 在盐藻热解产物中未检出 iC$_{25}$以上的长链类异戊二烯烃,这可能说明盐藻主要以 C$_{25}$类异戊二烯醇作为 iC$_{25}$前体物质,并在热力作用下进一步裂解形成 iC$_{21}$~ iC$_{24}$类异戊二烯烷烃. 目前对极端环境下生物与生物标志物的研究仍很欠缺,对高盐环境中其他藻类生物的生化组成及其变化和成烃特征的比较研究将有助于进一步认识规则 iC$_{25}$等长链类异戊二烯烃的生物母质来源和演化规律.

Waples 等人[11]在 Rheirr-Graben 第三纪沉积物中发现了长链规则类异戊二烯烃,认为规则 iC$_{25}$可能是典型泻湖型咸水环境的生物标志物,它们来自一种亲盐生物. 以后不断有在高盐环境中发现规则 iC$_{25}$的报道,但一般都认为这种规则 iC$_{25}$是高盐环境下古细菌来源的生物标志物[12, 13]. 从生态学分析可知,高盐环境下的生物主要是嗜盐微生物,而嗜热嗜酸菌和甲烷菌等在高盐环境下往往难以生存. 到目前为止尚没有在嗜盐细菌中发现规则类异戊二烯烃的报道. 本文研究结果表明,特殊的嗜盐盐藻很可能是高盐环境中的规则 iC$_{25}$主要母质来源之一,本研究结果为沉积物中已发现的长链规则类异戊二烯烃的母质来源及古环境判识,提供了可参考的证据.

致谢 本工作为国家杰出青年基金(批准号: 49525205)和有机地球化学国家重点实验室基金资助项目.

参 考 文 献

1 Peters K E, Moldowan J M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. New Jersey:

Prentice Hall Inc, 1993. 110~ 210
2 Volkman J K, Barrett S T, Dunstan G A. C_{25} and C_{30} highly branched isoprenoid alkenes in laboratory cultures of two marine diatoms. Org Geochem, 1994, 21: 407~ 413
3 Metzger P, Casadevall E, Pouet M J, et al. Structures of some botryococcenes: branched hydrocarbon from the B-race of the green alga *Botryococcus braunii*. Phytochemistry, 1985, 24: 2995~ 3002
4 Javor B. Hypersaline Environments: Microbiology and Biogeochemistry, New York: Science Tech Publishers, 1989. 147~ 157
5 刘建国, 吴超元. 盐藻和β-胡萝卜素研究述评. 海洋与湖沼, 1995, 26(3): 323~ 330
6 吴庆余, 章冰, 宋一涛, 等. 水解和细菌降解作用对小球藻热模拟烷烃及生物标志物的影响. 科学通报, 1998, 43(1): 76~ 80
7 Holzer G, Oro J. Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of neutral lipids from methanogenic and thermoacidophilic bacteria. J Chromatography, 1979, 186: 795~ 809
8 Risatti J B, Rowland S J, Yon D A, et al. Stereochemical studies of acyclic isoprenoids. ⅵ Lipids of methanogenic bacteria and possible contribution to sediments. Org Geochem, 1984, 6: 93~ 104
9 Brassell S C, Wardroper A M K, Thomson J R, et al. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. Nature, 1981, 290: 693~ 696
10 Freeman K H, Hayes J M, Trendel J M, et al. Evidence from GC-MS carbon isotopic measurements for multiple origins of sedimentary hydrocarbons. Nature, 1990, 353: 254~ 256
11 Waples D W, Haug P, Welte D H. Occurrence of a regular C_{25} isoprenoid hydrocarbon in Tertiary sediments representing a lagoonal-type, saline environment. Geochim Cosmochim Acta, 1974, 38: 381~ 387
12 ten Haven H L, de Leeuw J W, Schenck P A. Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy). I. hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. Geochim Cosmochim Acta, 1985, 49: 2181~ 2191
13 Thomas J B, Marshall J, Mann A L, et al. Dinosteranes (4, 23, 24-trimethylsteranes) and other biological markers in dinoflagellate-rich marine sediments of Rhaetian age. Org Geochem, 1993, 20(1): 91~ 104

(1998-06-04 收稿, 1998-10-30 收修改稿)

三轴压缩下不同构造花岗岩的微破裂时空分布特征及其地震学意义

刘力强 马胜利 马 瑾 雷兴林④
楠濑勤一郎④ 西泽修④ L. Jouniaux㈣
(中国地震局地质研究所, 北京 100029; ④日本地质调查所, 日本筑波;
㈣Laboratoirede Geologie & CNRS, URA, Paris, France)

摘要 利用一套新型的声发射测量系统, 研究了三轴压缩下两种花岗岩变形过程中微破裂活动的时空分布. Inada 花岗岩的声发射在时间上和空间上丛集现象不明显, 因而根据微破裂难以准确推测主破裂的时间和位置; 而 Mayet 花岗岩的声发射在时间上丛集出现, 在空间上沿主破裂丛集分布, 因此根据微破裂可以较准确地预测主破裂的时间和位置. 这种差异归因于岩石构造不同引起的变形方式的不同.

关键词 岩石构造 声发射 微破裂 时空分布 地震活动性

岩石在受力变形过程中的微破裂活动伴有声发射, 因此声发射方法是揭示岩石变形破坏