

沉积岩中一种藻类色素的初步研究

徐 濂

(地质矿产部石油地质中心实验室)

一、前 言

笔者在分析我国某一盆地的一个钻井剖面的样品中;以及在第三纪、三叠纪、二叠纪、奥陶纪、寒武纪和震旦纪碳酸盐岩和其它地层中,发现了一种新的有机色素。它主要存在于含氧、氮和硫的非烃馏分中。纯化合物呈橙红色。在硅胶薄板上很稳定,长期暴露于空气中其颜色仍清晰不变,是普遍存在于天然地质样品中的一种色素物质,在石油勘探上有着实际和理论意义。因此,引起笔者的注意。对它进行了多种测试和研究。

二、实 验

表1列出了分析样品的一些地质参数和地球化学分析结果。六个标本经扫描电镜研究和显微镜观察及古生物鉴定,其存在的生物是一种最低等的丝状蓝藻(颤藻科)。在岩石的层面和一些裂缝断口上发现具有一层橙红色的色素物质。对它进行了抽提、分离和鉴定。

岩样粉碎至80—100目,用氯仿或苯-甲醇(9:1V/V)抽提至荧光三级。然后蒸去溶剂,用正己烷脱沥青质,过滤,反复用正己烷洗涤。然后浓缩至适当体积(1.0毫升左右),经硅胶柱层析分离。分别用正己烷、苯和丙酮作冲洗剂。橙红色素存在于丙酮冲洗馏分中。

丙酮馏分用氯仿溶解,用硅胶G制备薄板(5×20厘米)和氯仿与异辛烷(2:3V/V)二元溶剂作展开剂,其 R_f 值 $\cong 0.3$ 的一点橙红色斑点,即为分离获得的色素化合物(图1)。收集一定数量以后,进行各种仪器的测试和鉴定。

三、分析和鉴定结果

1.元素分析 元素分析是在意大利产1106仪上进行的。由于色素提取困难,又有分离上的许多条件和技术问题;因此,仅做一次分析,没有做平行样品。称取0.8437毫克色素做氧元素的分析;称取0.6155毫克做碳、氢和氮的分析。其结果是:碳71.43%;氢7.63%;氧8.30%;氮12.73%。然后用元素的原子量去除各自的百分率,以色素物质中存在的最小丰度元素氧对这些结果归一化。得到碳11.43、氢14.67、氧1.0和氮1.69。其

表1 样品的地质参数和一些地球化学分析结果
Table 1 Geological Parameters and geochemical analysis results of samples

样品号	1	2	3	4	5	6
年 代	前寒武	前寒武	前寒武	震旦纪	震旦纪	震旦纪
地 层	九顶山组 16层	九顶山组 16层	九顶山组 16层	高于庄组 78层	高于庄组 78层	高于庄组 67层
岩 性	黑色燧石	黑色燧石	灰 岩	黑色燧石	黑色燧石	灰 白 色 燧 石
藻 化 石	量 多	量 多	未 发 现	量 多	量 多	未 发 现
氯仿沥青 "A" %	1.43×10^{-2}	1.46×10^{-2}	9.10×10^{-1}	9.71×10^{-1}	9.96×10^{-1}	8.3×10^{-1}
有 机 碳 %	0.1116	0.1286	0.0866	0.1519	0.1716	0.0950
烷 烃 %	51.76	66.51	/	48.30	61.62	/
芳 烃 %	4.64	4.02	/	2.06	4.48	/
非 烃 %	23.25	20.48	/	34.79	21.18	/
沥青质 %	3.61	0.23	/	0.79	0.73	/

样品由南京大学生物系吴庆余同志提供, 深表谢意。

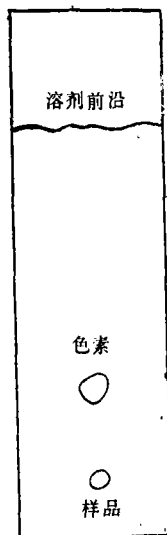


图1 色素的薄层色谱图
Fig. 1 Thin layer chromatograms of the pigment

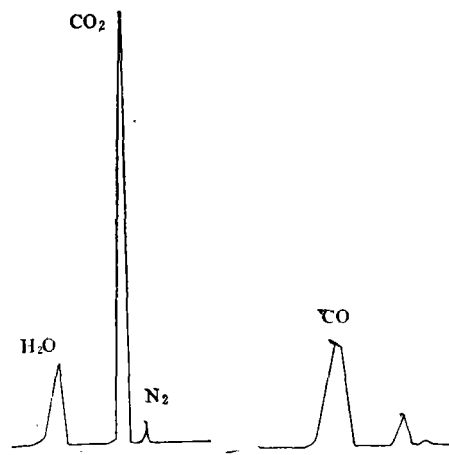


图2 色素的元素分析图谱
Fig. 2 Elemental analysis graph of the pigment

C : H : O : N的比值为11.43 : 14.67 : 1 : 1.69。这样可获得其实验式为 $C_{22}H_{29}O_2N_2$ 。分析图谱见图2。

2. SEM/EDAX 分析色素中的金属离子:笔者在一台SEM/EDAX-501B型扫描电镜上对色素中有否金属离子进行检测。方法是把色素样品涂布于扫描电镜的样品桩上,从元素周期表上原子序数为11的钠开始,一直到原子序数为92的铀范围内,采用能谱扫描,经测定没有发现任何金属离子存在。

3. 紫外-可见光分光光度计检测 仪器型号为CΦ-16,波长从200—700nm范围内检测在490和520nm处有两个小的吸收带(见图3)。在波长530nm后吸收值急剧下降,到620nm时为零。

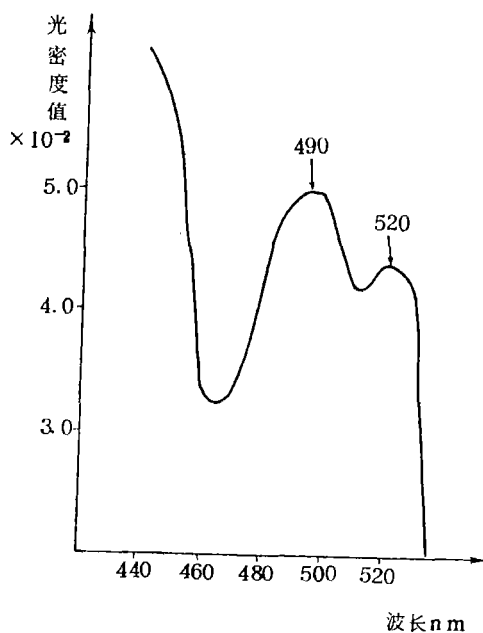


图3 地质样品中色素的吸收光谱图

Fig. 3 Absorption spectrum of the pigment in geological samples

a. U-235双笔记录仪记录的图谱

b. C-RIB微处理机记录的图谱(峰上的数字为峰的最大吸收波长)

4. CS-910双波长薄层色谱扫描仪测试 采用溶液测量附件,波长自动扫描范围从800—200nm,用U-235双笔记录仪和C-RIB微处理机同时记录,在490和520nm处也均有二个吸收峰(图4)。因此,该色素化合物的特征吸收是490和520nm。从微处理机打出的数据可知,这二个峰的面积或它们的强度或它们的浓度之比为520 : 490 = 47.4364 : 52.5635。

5. 荧光吸收光谱测量 由于色素物质在200—400nm区域内没有任何吸收,因此,

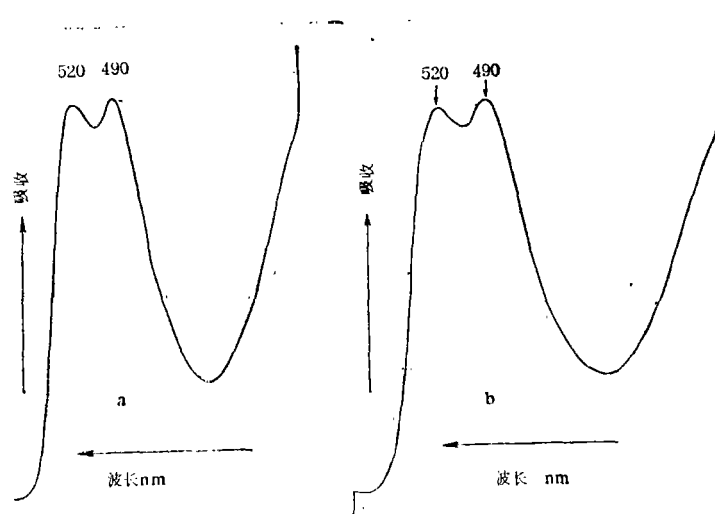


图 4 CS—910薄层色谱扫描仪测量色素的吸收光谱

Fig. 4 Visible absorption spectrum of the pigment in chloroform solution on the CS-910 Dual Wavelength TLC Scanner
 a. Spectrum of double-pen recorder U-235
 b. Spectrum of C-RIB data Processor

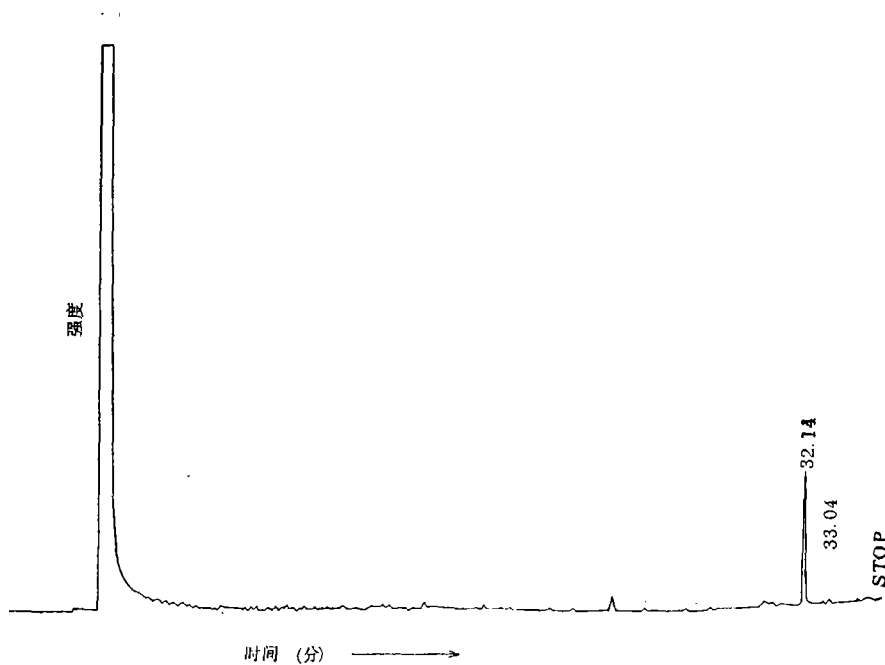


图 5 色素的气相色谱图

Fig. 5 Gas chromatogram of the pigment

没有特征的荧光吸收带。这一结果，以及紫外吸收光谱的资料表明这个色素物质没有苯环的结构。

6. 色谱分析 103型气相色谱仪，上海分析仪器厂生产。采用天津试剂二厂生产的玻璃毛细管柱，柱长47米，内径0.25毫米，内涂甲基苯基聚硅氧烷(MPPS)，程序升温从86℃—330℃，6℃/分，在馏出温度为328℃时有一个吸收峰(图5)。经过几次试验分析，其出峰时间是32分钟左右。从整个色谱图来看，基本上没有什么其它杂质峰出现，看来，经过制备薄层分离纯化的色素物质还是达到了一定的纯度要求。

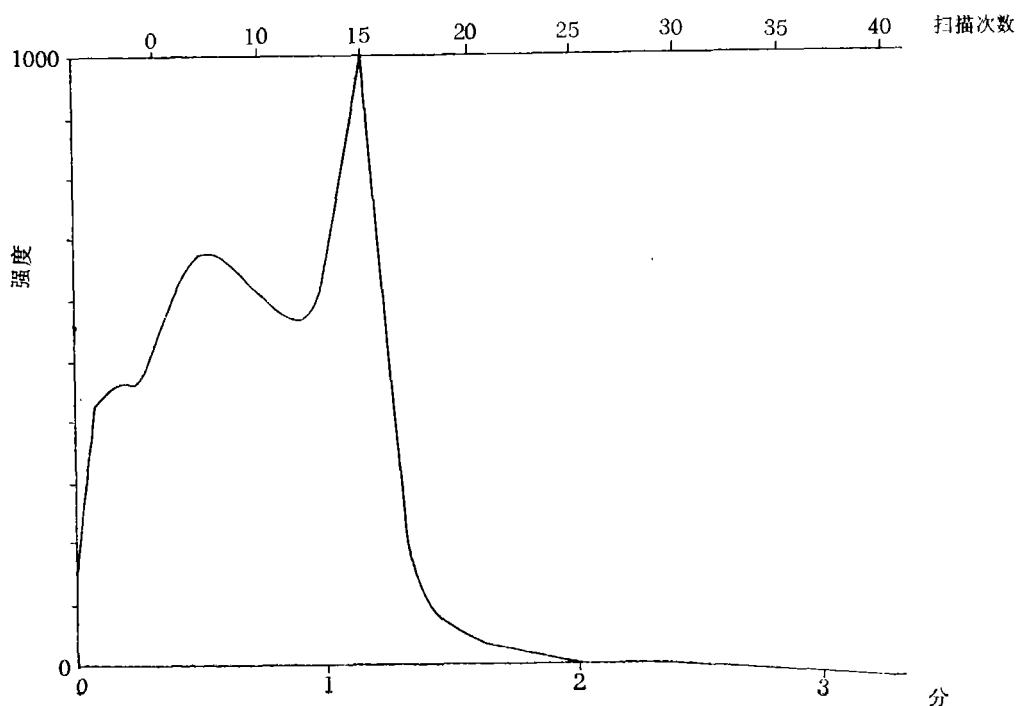


图6 色素的总离子流图

Fig. 6 RIC spectrum of the pigment

7. 质谱鉴定 日本产D-300质谱计，直接采用固体进样探头，温度从150—400℃，100℃/分，电子束能量12eV，分辨率500，从40—500质量范围内扫描。图6是获得的总离子流色谱图。笔者做了扫描次数为2-1，7-2和15-20三张质谱图。图7是扫描次数为15-20时的质谱图。三张质谱图都表明 m/e 为367和275是色素物质的主要特征峰。是否可认为 m/e 367的峰是色素的分子离子峰，而275的峰是碎片离子峰；或者二者都是碎片离子，这个问题将在文后论述。

8. 付里叶红外吸收光谱分析 笔者采用涂片法进行红外光谱测试，获得的图谱如

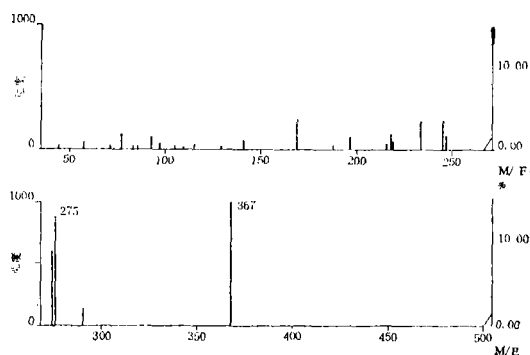


图 7 扫描次数为15—20时色素的质谱棒图

Fig. 7 Mass spectrogram of the pigment at 15—20 scanning times

图 8 所示，从谱图来看， 2924.1cm^{-1} 和 2854.6cm^{-1} 的峰是甲基 (CH_3-) 和次甲基 (CH_2-) 的伸缩振动所引起。 1708.9cm^{-1} 的峰是代表羧基基团的存在。 1458.2cm^{-1} 的峰可解释为羧基(COO^-)结构或次甲基的面内剪切变形振动。 1377.2cm^{-1} 为甲基的对称变形振动。 1604.8cm^{-1} 是由于 $\text{C}=\text{C}$ 键所引起。特别要指出的是 $3200-3600\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰是由于醇、酸中的 OH 基团伸展振动或 $>\text{NH}$ 基团的伸展振动所引起，这表明色素物质可能含有 NH 基团。根据这些资料，对色素化合物的结构假设是很有利的信息。

9. 核磁共振波谱测定 2.86毫克样品溶解于氘代氯仿中，装于5 mm直径的玻璃管中进行测定，采用的参比物质是四甲基硅烷(TMS)。首先在一台日本产的EM-360核磁

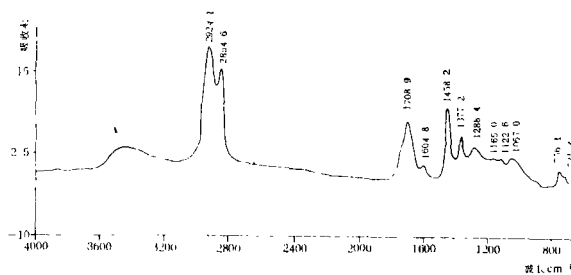


图 8 色素的付里叶红外光谱图

Fig. 8 FF-IR spectrum of the pigment

共振仪上用60MHZ进行测定；后又在FX-90Q的核磁共振仪上测定，其 ^1H 的核磁共振波

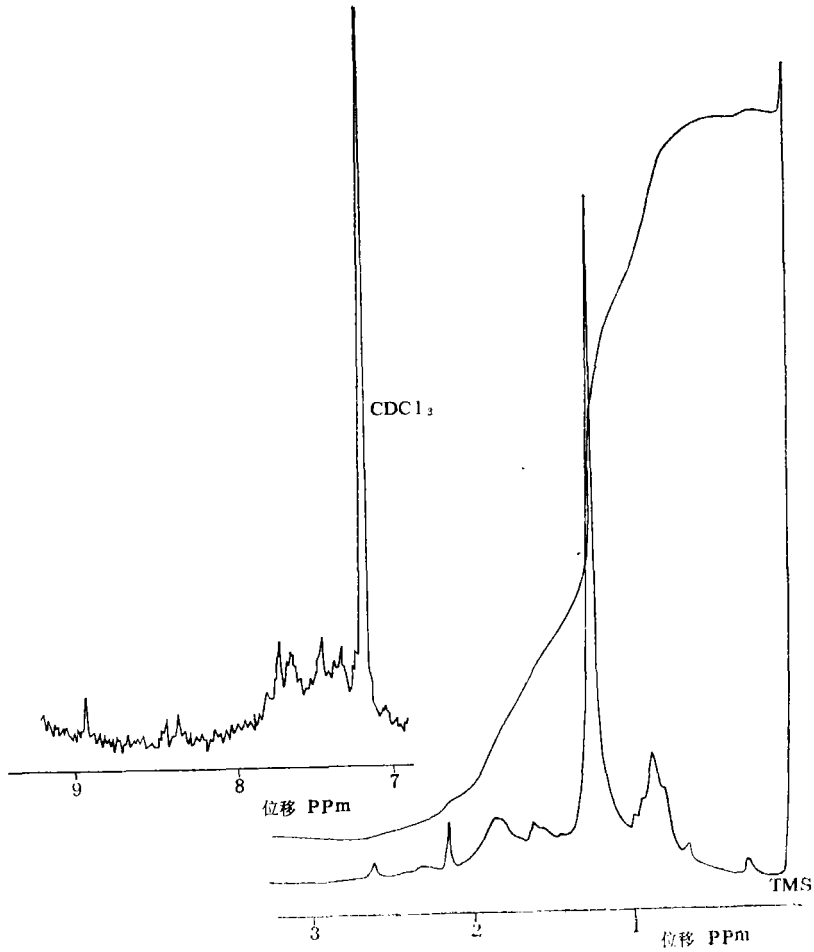


图9 色素的 ^1H 核磁共振波谱图

Fig. 9 ^1H nuclear magnetic resonance spectra of the pigment

谱图如图9所示。从图谱上可以看到， δ 值为0.9ppm时的吸收峰是伯碳原子上的氢质子产生的(RCH_3)；而1.24ppm的峰是仲碳原子上的氢质子产生的(RCH_2)。它们都表明色素物质存在着甲基和乙基。峰面积反映着吸收质子的数目，那末，积分强度曲线有助于了解甲基和乙基氢原子的数量；它们的强度比约为1:2。

从图9上还可以看到 δ 值为1.83ppm的峰可能是吡咯环上的 CH_3-CH 氢质子产生。
 $\delta \cong 2.18\text{ppm}$ 的峰可能是直接连在吡咯环上的一 CH_3 产生。 $\delta \cong 7.2\text{ppm}$ 的峰是氘代氯仿溶

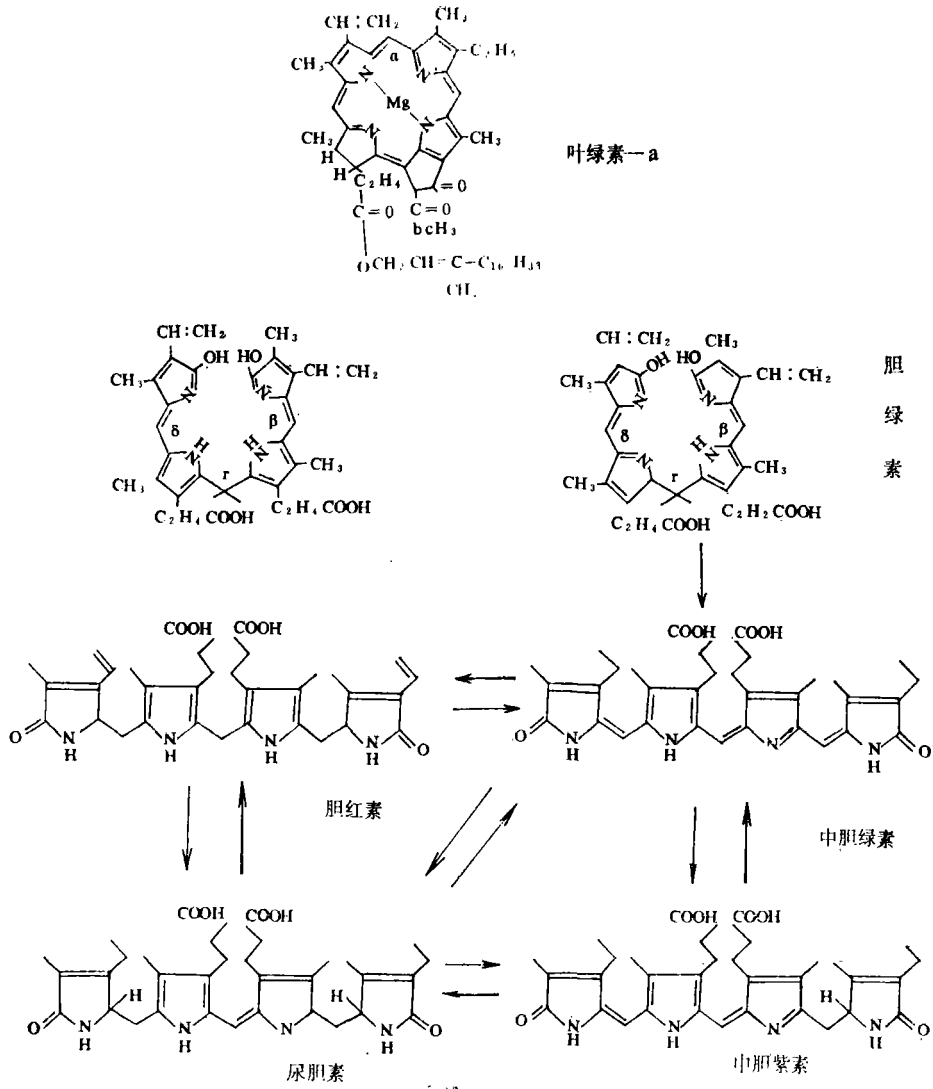


图10 从叶绿素到色素的假设途径

Fig.10 Hypothetical trace from chlorophyll- α to pigment

剂峰。 δ 值在7.35~7.75ppm之间的一组峰是否可解释为连接吡咯环的 $=CH-$, CH_3- 的氢质子产生的。 δ 值为8.37~8.43ppm的峰可能是 $>NH$ 引起(图10)。

四、讨 论

从分析样品来看(表1),这种色素物质与原始存在的丝状蓝藻有关。很明显,含有藻类的样品,就含有这种色素,且量较高,约占非烃的40—50%。未发现藻化石的样品,则不含有这种色素。从有机组成来看,烷烃和非烃含量高,而芳烃含量少。说明了这种有机质的特征,这表明原始母质的来源主要是低等浮游生物,它们提供高含量的烷烃和非烃,较少量的芳烃。这些特征与样品富含低等的丝状蓝藻是相符合的。

从研究的燧石样品来看,以二氧化硅为主要成分的燧石,它能很好的保存有机质而不遭受到很大的破坏,它保存的有机质的成熟度要低于同等地质条件下其它岩石中保存的有机质。同时又由于以二氧化硅为主要成分的燧石其渗透性很差,其中的有机质不大可能是运移进入。这样,在燧石中的丝状蓝藻是笔者研究的色素的直接来源的生物。

如果色素来自丝状蓝藻,那么,在丝状蓝藻中含有的色素一般是叶绿素类色素,它在漫长的地质演化过程中会发生怎样的变化呢?众所周知,叶绿素首先变成脱镁叶绿素,然后脱植醇基;乙烯基的氢化,脱羧作用等过程,最后形成卟啉类化合物。从叶绿素演变成卟啉是大家公认的事实。但是,它在光氧化作用和光还原作用下容易促使环的裂开,如图10上的 α 桥键断裂而形成开链化合物。已知 β 射线能引起 α 甲基碳的损失,而形成胆汁色素;如胆红素和胆绿素类化合物。上述变化的发生在地质条件下是完全可能的。从以上情况来看,笔者倾向于认为这种有机色素来源于叶绿素——卟啉类化合物的分解产物,而它的前身物是藻类。因此,笔者假设性的提出下列结构式供讨论(图11)。



图11 色素的结构模式假设

Fig.11 Proposed structure model of pigment

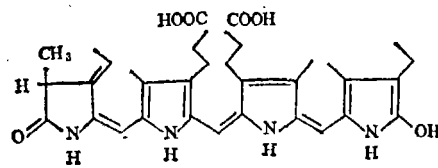


图12 藻蓝胆素的结构

Fig.12 Structure of phycocyanobilin

提出这个结构模式还有下列实验分析依据:(1)上述结构式符合质谱鉴定资料。从图7可以清楚的看到,其 m/e 为367和275。实验采用的是低电压质谱,确保其产生分子离子峰。上述结构式的分子量为367,如果第三个环断裂,则产生 m/e 275的离子峰,这样不太可能有分子量比这更大的分子存在。(2)元素分析结果符合 $C_{22}H_{29}O_2N_2$ 的分子结构,其分子量为367。当然,具体基团位置的排列还可进行探讨。(3)从紫外-可见光吸收光谱

来看(图3、4)。在490nm的峰,使该色素具有橙色,而520nm的峰,使色素具有红色,符合色素具有橙红色,同时上述的结构式具有发色基团和共轭双链,这是使该色素产生颜色。(4)红外吸收光谱和核磁共振等资料表明色素具有甲基、乙基、>NH基团等存在。这些都对我们提出的结构进行解释。

五、石油地球化学意义探讨

研究这种色素在石油地球化学的意义现在还不十分清楚,需要进一步探索。但从大量样品分析结果和实际色素存在的地质条件、环境来看,下列几个方面的意义值得考虑:

1. 色素可标志地质样品中有机质的来源和沉积岩中生油母质的类型。从上文讨论的情况来看,色素的前身物是叶绿素类化合物分解演化而来,其含量的多少是与地质环境和原始生物提供的数量有关。从分析样品来看,广泛存在碳酸盐岩中,其主要原因可能是碳酸盐岩比粘土矿物能较好的保存有机质。其次是碳酸盐岩中,一些浮游生物,如各种藻类都较发育,提供了色素物质的前身物。二者结合起来,就使这类色素物质广泛的存在于碳酸盐岩中;而其母质来源主要是进行光合作用的低等生物提供的。表1的样品分析表明了是由丝状蓝藻中的叶绿素演变成如藻蓝胆素这种化合物而形成(图12)。

2. 笔者在做我国某盆地一个钻井剖面的样品时,发现这种色素的含量随着深度和层位而变化。表2列出了色素和芘的含量。图13是色素和芘含量随深度的变化曲线。从

表2 色素和芘含量表

Table 2 Content of pigment and perylene

分 析 号	取样深度(米)	每克非烃中色素的积分值 $\times 10^9$ *	芘 含 量 ppm**
26	1355	2.60	1228.07
27	1778	1.10	4838.71
28	2037	6.63	1466.67
29	2214	14.00	848.48
30	2537	6.00	2321.43
31	2712	22.13	425.60
32	2971	2.80	401.86
33	3141	1.50	140.00
34	3446	微量	129.32
35	3553	"	62.18
36	3838	"	61.76
37	4037	6.40	194.55

* 色素的定量是以每克非烃中分离出来的色素用积分值表示的。

** 芘含量是以占芳烃馏分的量计算的。

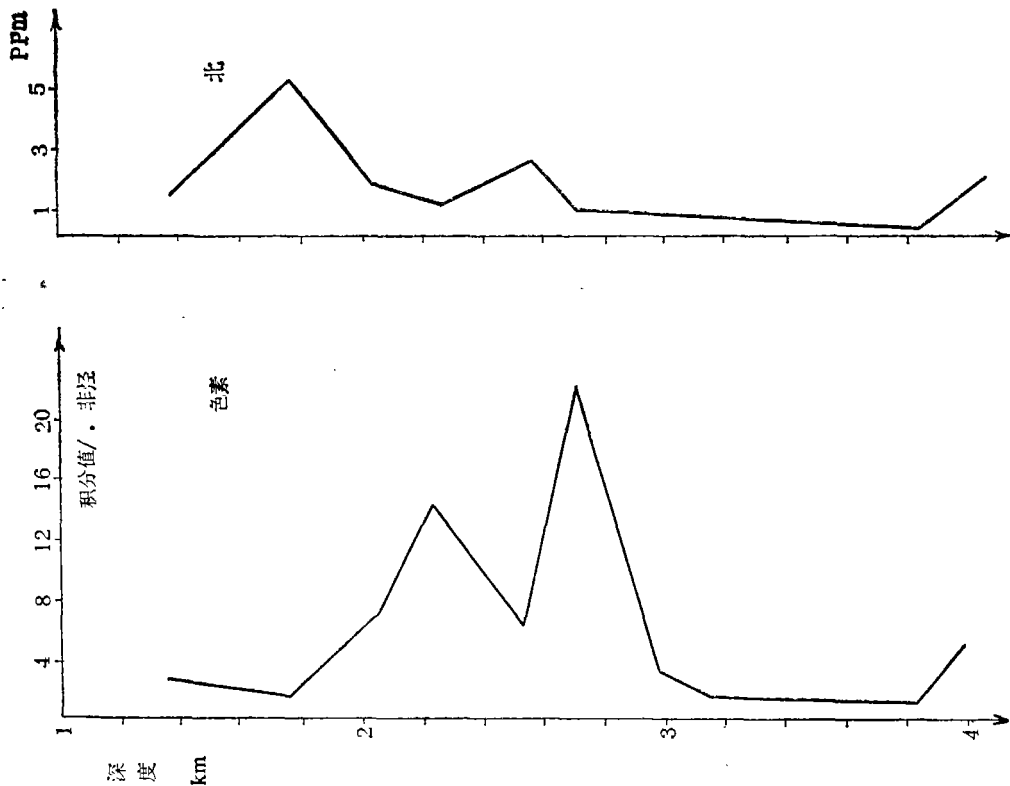


图13 色素和卟含量随深度的变化

Fig.13 Content Variation of Pigment and perylene with depth

表2和图13可清楚地看到深度为2971米以上, 2037米以下这一层段, 色素和卟含量都较高。对卟进行的研究表明, 它是反陆源有机质提供的数量, 因此, 是否可用二者的比值来反映生油母质的类型和生油母质的优劣。另外, 从剖面的实际地质情况来看, 在2037—2971米的层段是实际的产油区, 也是较有利的生油层段。而在3000米以下, 色素和卟含量都降低, 产油很少, 实际情况是在3000—4000米的层段产气量较大。

3. 色素可能指示地质环境。从实际研究的地质样品的环境来看, 这种色素是在还原的地质环境条件下形成和存在, 可能在早期成岩作用时期就已形成。因为在沉积初期, 死亡的生物易遭受到光的氧化作用和光的还原作用, 而使叶绿素类和藻胆素类化合物的键断开。由于埋深增加, 在还原环境下保存, 继而受到各种地质因素的作用, 特别是热力学的作用, 而形成这种色素化合物; 如果在氧化条件下, 则生成氧化产物, 或单个的吡咯氧化物。从表2也可以看到, 卟是在还原环境下才能形成和保存, 而色素与卟共存, 说明环境一致。从色素形成的途径和它的化学性质来看, 是在还原环境下由其前生物裂解而形成。大部分海洋沉积物的环境是较好的还原环境, 而且一般的有机物是来源于低等的浮游生物。所以这类色素在碳酸盐岩中常有发现, 就很容易理解了。

参 考 文 献

- [1] 徐 濂等, 1981, 薄层色谱荧光光谱法测定岩石中的**卟**。《石油实验地质》, 第2期。
- [2] 徐 濂, 1982, **卟**的质谱鉴定及其有机地球化学意义。《石油与天然气地质》, 第4期。
- [3] 1975a Chemical aspects of metals in native petroleum. In Role of trace metal in petroleum. ed. T. F. Yen, pp.1—30 Ann Arbor. Mich:Ann Arbor Scientific Publishers.
- [4] Baker, E. W., T. F. Yen., J. P. Dickie., R. E. Rhodes and I. F. Clark, 1967, Mass Spectrometry of Porphyrins. II. Characterization of Petroporphyrins, J. Am. Chem. Soc. 89.
- [5] Baker, E. W., 1966, Mass Spectrometric Characterization of Petroporphyrins, J. Am. Chem. Soc. 88.
- [6] Didyk, B. M., Alturki, Y. I. A., Pillinger, C. T. and Eglinton, G., 1975, Petroporphyrins as Indicators of Geothermal Maturation, Nature, Vol. 256.
- [7] Baker, E. W., 1969, Porphyrins. In Organic Geochemistry, Methods and Results. edited by G. Eglinton and M. T. J. Murphy, Chap. 19, New York.
- [8] Hodgson, G. W., Baker, B. L., and Peake, E., 1967a Geochemistry of Porphyrins. In Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry, editors B. Nagy, and U. Colombo, Chap. 5, Elsevier.
- [9] Aizenshtat, A. , 1973, Perylene and its geochemical significance. Geochim. et Cosmchim. Acta. Vol. 37.

A STUDY ON A ALGAE PIGMENT IN SEDIMENTS

Xu Lian

(Central Laboratory of Petroleum Geology, Ministry of Geology and Minerals)

Abstract

Natural organic pigments can be found in sediments, crude oil, coal bitumen, oil shales, etc. A new organic pigment has been discovered in Tertiary-Sinian carbonates and other strata. Obviously, it originates mainly from organisms. It is of practical and theoretical significance in petroleum geology.

This paper deals with my study on six Cambrian and Sinian specimens. First, the specimens were observed and identified by means of scanning electron microscope and microscope. Second, the specimens were characterized by palaeontology. It has been discovered that the main organisms in

the specimens are the lowest bluegreen algae. No other organisms were found. Then, the pigment was extracted from geological samples by means of chloroform. Its solution was evaporated to nearly dry material. Later, the organic pigment extract was dissolved in *n*-hexane and evaporated to a volume of 1-2ml, which was separated by column chromatography into three fractions —paraffin hydrocarbon, aromatic hydrocarbon and non-hydrocarbon. The non-hydrocarbon fraction was further separated by using thin layer chromatography of silicon G. The purified pigment compound was identified and studied by using the following instruments and methods:

1. Pigment element analysis: The element analysis was performed on a Italian 1106 element analyser, and the results are as follows: C=71.3%, O=8.30%, H=7.63%, N=12.73%. Their ratio is: C:H:O:N=11.43:14.67:1:1.69. The experimental formula of pigment is $C_{22}H_{29}O_2N_2$.

2. SEM/EDAS analysis of metal ion in pigment: Metal ion in pigment was detected on a SEM/EDAX-501B. The analysis was made with the following method. Pigment was coated on the sample analyser and then determined by using energy spectroscopy scanning from sodium of atomic number 11 to uranium of atomic number 92, but no metal ion was found.

3. Ultraviolet-visible spectrophotometry: The sample was scanned from 200nm to 700nm. No absorption was seen in the ultraviolet range. But there were two absorption peaks in the visible range, 490nm and 520nm. Two same absorption peaks were found in the visible rang by continuous wavelength scanning on the CS-910 Dual-wavelength TLC scanner.

4. Fluorescent spectrophotometry: Since the red pigment has no ultraviolet absorption peaks because of the absence of its characteristic absorption in the ultraviolet range, there are also no characteristic fluorescence absorption peaks.

5. Gas chromatography: The pigment was analyzed by using 103 Gas Chromatography equipped with standard flame ionization detector (FID). The conditions are : glass capillary column, 47m length, 0.25 mm i.d. stationary phase MPPS. The temperature was programmed from 86°C to 330°C with 6°C/min. The peak didn't appear till 328°C. The analysis showed that the pigment was further purified after using TLC separation.

6. Mass spectrometric identification: The mass spectra were obtained on a D-300 mass spectrometer equipped with a solid sample probe. Samples were directly put in by a solid probe. The mass spectra showed that the main peaks were *m/e* 367 and 275. Based on these data, the author proposed a possible structure of the pigment.

7. ET-IR spectrophotometry identification: The result of ET-IR spectrum showed that the pigment had the following functional groups: the peak at 1708.9cm^{-1} representing carbonyl groups, the peaks at 2924.1cm^{-1} , 1377.2cm^{-1} , and 2854.6cm^{-1} , 1458.2cm^{-1} representing methyl and methylene respectively; and 3200cm^{-1} - 3600cm^{-1} absorption range indicating the occurrence of $>\text{NH}$ group.

8. Nuclear magnetic resonance: Nuclear magnetic resonance spectra were recorded at 90 MHz. CDCl_3 was used as solvent with TMS internal reference. The nuclear magnetic resonance spectra showed the occurrence of RCH_3 , RCH_2 , NH , etc.

The author believes that the pigment might originate from algae. Based on the above information and results, the author proposes the structure of the pigment for discussion. The paper covers in some details the reason of the pigment structure and its possible precursor, as well as the origin of this pigment. Finally, the analytical data of twelve core samples from a basin in China are listed showing the variation of the content of this pigment with depth, and its application to the petroleum exploration is discussed as follows:

This pigment compound may be used as an index to identify the origin of organic matters, the type of source materials and the diagenetic environment of organic matters, and it can also be used to reflect the maturity and evolutionary level of organic matters.