

# 长期低温模拟实验下松柏萜类化合物的早期演化特征

秦身钧<sup>1,2</sup>, 孙玉壮<sup>1\*</sup>, 唐跃刚<sup>2</sup>, 王双杰<sup>1</sup>, 张寿鑫<sup>1</sup>

1. 河北工程大学河北省资源勘测研究重点实验室, 河北邯郸 056038

2. 中国矿业大学地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

**摘要:** 为了研究萜类化合物的早期演化特征, 对松柏类有机质样品进行了长期(超过5年)的低温(80℃)模拟实验研究。使用色谱和色谱-质谱联用技术, 测定了样品模拟早期(1年)和模拟后期(5年半)的饱和烃组成特征, 实验结果表明萜类化合物和直链烷烃在沉积后发生了明显的早期演化。利用质谱鉴定出了地质体中较少报道的两种杜松四烯, 一种松香四烯和三种降松香四烯等中间演化产物。据此给出了相对完整的杜松类倍半萜和松香类三环二萜的早期演化途径, 发现该过程主要生成了萜类的各种芳构化衍生物, 细菌等微生物起到了重要的生物化学促进作用。

**关键词:** 地球化学; 松柏类有机质; 萜类化合物; 色谱-质谱; 低温模拟实验。

中图分类号: P593

文章编号: 1000-2383(2011)01-0122-09

收稿日期: 2010-05-31

## Early Evolution of Coniferous Terpenoids in the Long Period Simulation at Low Temperature

QIN Shen-jun<sup>1,2</sup>, SUN Yu-zhuang<sup>1\*</sup>, TANG Yue-gang<sup>2</sup>, WANG Shuang-jie<sup>1</sup>, ZHANG Shou-xin<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Resource Exploration Research of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China

2. College of Geosciences and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China

**Abstract:** Conifer samples were simulated for more than five years at low temperature (80℃) in order to study their early alteration processes. The samples were analyzed by chromatography and gas chromatography-mass spectrometry when the simulation lasted approximately one year and five and a half years, respectively. The results show that the alkanes and terpenoids of coniferous organic matter can undergo a remarkable and rapid alteration after sedimentation. Some seldom reported evolutionary intermediates of terpenoids, i. e. two cadinatetraenes, one abietatetraene and three norabietatetraenes, were identified based on their mass fragments. Then the early evolutionary pathways of cadalane-type sesquiterpenoids and abietane-type diterpenoids were proposed. In these processes, the dehydrogenated and aromatic terpenoids are main evolutionary products, which may be mediated by undefined bacteria.

**Key words:** geochemistry; coniferous organic matter; terpenoids; chromatography-mass spectrometry; low temperature simulation.

## 0 引言

有机质在早期演化阶段如现代沉积物、泥炭和褐煤中所经历的生物化学和地球化学变化一直是地质学科关注的重要问题(Cranwell, 1985; Del Rio *et al.*, 1992; Dehmer, 1995; Pancost *et al.*, 2002; Hajje and Jaffe, 2006)。萜类化合物是高等植物树脂的重要组分, 在泥炭、褐煤、沉积岩、原油以及化石树脂等地质体中广泛分布。萜类常用作高等植物, 尤其是松柏类来源的生物标志化合物, 例如松香

烷型、海松烷型、贝壳杉烷型等常见的环状二萜及衍生物被认为是裸子植物门松柏目植物共有的生物标志物(Otto *et al.*, 1997)。 $\alpha$ -雪松烯和花侧柏烯两个倍半萜则是柏科和两个杉科属植物中的特征标志物(黄永松等, 1991), 而齐墩果烷型、乌散烷型、羽扇烷等三萜及衍生物则被认为源于被子植物(Otto and Simoneit, 2001)。同时, 萜类化合物在地质体中的不同演化机理也被推测, 例如不同研究表明各种松香酸和松香烯, 以及弥罗松酚、落羽松酮等化合物都可能是萜烯的前体(Simoneit *et al.*, 1986; Otto *et*

al., 1997);在缺氧的环境下,芳构化的萜类中间产物更易产生和保存,并且其生成与某些微生物的生物化学作用有关(Simoneit and Mazurek, 1982; Martin *et al.*, 1999).

由于地质体情况复杂,确定有机质的母质来源、演化过程、影响因素及其相互关系是比较困难的,在自然界中找到一个适合直接进行系统研究的有机质早期演化地质对象非常不易.进行模拟实验是一种常用的有效研究方法,已有的有机质早期演化(生烃)模拟实验研究多数是将样品在短时间内(数小时或几天)进行高温(一般为 200~500 °C)加热(王铁冠等,1997;史继扬等,2001),其理论依据是提高温度可以补偿(替代)有机质演化所需的漫长的地球化学作用,不过高温下难以考察有机质自然演化条件下的生物化学和低温催化作用.通常认为有机质成熟的过程主要是由升温和时间两个因素控制的.例如有机质放置在高温下经历较短的时间和在低温下经历较长的时间可以产生同样的成熟度(Dai *et al.*, 2005),因此可以认为温度和时间在促进有机质成熟方面可以互为补偿.为此笔者设计了低温 80 °C 下(在该温度下,有机质的早期演化可以加快且许多生物化学作用仍可发生),长期(数年)模拟有机质(松柏类和藻类)早期演化的实验,以期待较好地阐明早期阶段有机质的演化特征及其影响因素.前期的工作已经证明未熟油可以在沉积后很短的时间内产生并且受到无机环境的影响(Sun *et al.*, 2006).模拟 1 年后,松柏类样品已经演变为角质体、木栓质体和腐殖体等显微组分,且角质体和木栓质体在后期模拟中一直保持着良好的形态和显示出强荧光,说明有机质化学组成发生了明显演化(Sun *et al.*, 2008, 2010);模拟 5 年后,藻类烃类的早期演化及其生化、无机影响因素已经讨论(Qin *et al.*, 2008),本文则选取部分代表样品,利用色谱和色谱-质谱联用对松柏类有机质在早期沉积中萜类化合物的演化特征进行了研究,明确了地质体中较少保存的几种中间演化物,完善了萜类化合物的早期演化途径,有助于对这一复杂地球化学演化过程和规律的认识.

## 1 样品和实验

### 1.1 样品

松树(*Cedrus deodara*, Pinaceae)和柏树(*Platycladus orientalis*, Cupressaceae)样品取自现

代植物,混合后分别装入不同的广口瓶当中.瓶底是薄层石英砂,将松柏有机质、高岭土、石膏(硫酸钙)、食盐或金属粉末混合置于其上,再用石英砂覆盖在混合物上面,最后向广口瓶内注入蒸馏水.将样品放入烘箱中,温度恒定在 80 °C,从 2002 年 8 月起,进行数年的模拟反应.整个模拟实验中始终保持水面高出样品至少 2 cm 以上.每一个样品都有不同的条件,如表 1 所示,更多的样品信息参见文献(Sun *et al.*, 2006).

在模拟实验和样品分析中,所有的溶剂(分析纯)均进行二次蒸馏提纯并经色谱测定保证其纯度.整套反应和分析体系(各种容器,固体试剂等)均用三氯甲烷进行预抽提,并置于烘箱中高温加热,以消除可能的有机质污染.

### 1.2 提取与分离

当松柏类样品模拟反应早期约 1 年(2003 年 11 月)和反应后期 5 年半(2008 年 3 月)时,分别将部分样品取出用三氯甲烷进行索氏抽提 36 h(加入活性铜片进行脱硫),旋转蒸发除去溶剂后,恒重得到氯仿沥青“A”;在硅胶-氧化铝柱中进行族组分分离,分别用正己烷、二氯甲烷和甲醇作为溶剂洗脱得到脂肪烃、芳香烃和极性化合物组分.为了进行对比,将松树原样 P 和柏树原样 C 用蒸馏水洗净,于 37 °C 下分别烘干,并进行相同的提取分离和分析工作.

### 1.3 色谱和色谱-质谱分析

利用色谱和色谱-质谱联用仪对样品的饱和烃组分进行分析.第 1 次测定色谱分析在河北省资源勘测研究重点实验室进行(仪器型号 Agilent GC 6890),色谱-质谱分析测定是在中科院广州地球化学研究所国家重点实验室进行(仪器型号 VG Platform II-MassLynx 2.3);第 2 次测定色谱-质谱分析,是在河北省资源勘测研究重点实验室进行(仪器型号 Agilent GC 6890-MSD 5973).上述测定条件相似,以后者为例:色谱使用 DB5 石英毛细管

表 1 样品配置

Table 1 Sample composition

样品	说明
P	松树原样
C	柏树原样
A <sub>2</sub>	有机质 50 克,高岭土 400 克,石英砂 400 克
A <sub>7</sub>	有机质 50 克,高岭土 400 克,石英砂 400 克,铅粉 20 克,锌粉 20 克,石膏 200 克
A <sub>12</sub>	有机质 50 克,高岭土 400 克,石英砂 400 克,食盐 50 克

柱(30 m×230 μm i. d., 0.25 μm film thickness), 采取程序升温, 柱温起始温度为 60 °C, 停留 5 min, 最终温度为 300 °C, 保持 15 min, 升温速率 4 °C/min. 质谱检测器发射电压 70 eV, 分子量范围 50~650. 数据的获取和处理使用仪器自带工作站, 化合物的鉴定通过对比 NIST98 标准质谱库和文献, 以及质谱碎片解析进行确认.

## 2 结果与讨论

### 2.1 萜类化合物和直链烷烃整体演化特征

如表 2 和图 1 所示, 色谱—质谱分析表明, 原样 P、C 中以生物成因的天然萜类化合物为主, 其次是原生高碳数直链烷烃, 体现了松柏类高等植物的典型特征, P 和 C 的饱和烃差异主要是源于两种植物角质层蜡的不同生物化学组成. 从模拟样品的色谱和色—质数据可以看出, 饱和烃组分在模拟实验中产生了明显的演变, 且不同样品在不同时期的演化特征有所不同, 与演化环境密切相关. 没有额外加入无机组分的 A<sub>2</sub> 样品中, 在模拟早期萜类表面上比例有所下降, 但在模拟后期, 萜类的相对含量却明显增加, 不过此时基本上都是新生成的地球化学成因萜类(详见 2.2 和 2.3), 同时随着模拟反应的持续, 短链烷烃有所增加, 但奇碳优势变化不大. 与 A<sub>2</sub> 相比, 加入食盐(浓度约 50 g/L)的样品 A<sub>12</sub> 中, 萜类亦有相似演化, 但直链烷烃的演变更为突出, 在模拟早期, 直链烷烃已有较明显的发育, 到模拟后期, 进一步产生大量的低碳数烷烃, 主峰碳数由 C<sub>33</sub> 变为 C<sub>17~18</sub>, OEP 值降至 1.10, 这说明高盐的环境非常有利于烷烃的发育和成熟, 这与已有的研究事实相符

(Huang, 1999). A<sub>12</sub> 中短链烷烃的明显增加和奇碳优势的明显降低应与细菌的活跃有关(Peters and Moldowan, 1993), 模拟后期谱图基线的包络线也是细菌作用的较好佐证. 而在样品 A<sub>7</sub> 中, 萜类和烷烃的演化相对缓慢, 仍以天然萜类为主, 高碳数烷烃比例偏高, 说明重金属可能会抑制有机质的演化速度, 下文亦有具体分析.

### 2.2 倍半萜组成特征及其早期演化

两次色谱—质谱分析表明, 样品中的倍半萜和二萜类物质主要是烯萜和芳构化萜类化合物(表 3 和表 4). 原样中的天然倍半萜是主要组分, 且种类比较丰富, 松树原样以丁香烯为主峰, 柏树原样中含量最高的是 δ-杜松烯; 在模拟样品中, 由于有机质的早期演化, 倍半萜的种类和含量产生了明显的变化, 并且受到了沉积环境的较大影响(表 3). 从模拟早期到模拟后期, 样品 A<sub>2</sub> 和 A<sub>12</sub> 中部分天然倍半萜消失, 出现了地质体常见的杜松类倍半萜演化的中间产物萆蒲烯和阶段最终产物卡达烯(Simoneit and Mazurek, 1982; Otto *et al.*, 1997). 在模拟早期, 萆蒲烯的相对含量为最高, 到了模拟后期, 卡达烯的相对含量达到了最大, 说明在上述样品所处的环境中, 倍半萜演化较为迅速. 在演化中间阶段, 样品中的萆蒲烯往往与 δ-杜松烯重叠在一起, 为了更好地相对定量, 利用曲线拟合技术将其分峰(图 2). 在样品 A<sub>2</sub> 中检出了较为完整的倍半萜演化产物, 还发现了地质体中较少报道的杜松三烯向卡达烯演化的过渡产物—两种杜松四烯(图 3), 其中之一曾以系列物的形式在渗出石油中被检出, 但未给出质谱图(Simoneit *et al.*, 1986). 据此给出了松柏类从杜松烯(醇)到卡达烯较为完整的倍半萜演化途径(图 4).

表 2 样品饱和烃组分的相对组成(rel. %)和直链烷烃参数

Table 2 Composition of main compound classes in the saturate fractions and parameters of *n*-alkanes

样品	饱和烃组成 <sup>①</sup>	直链烷烃参数						
		直链烷烃	倍半萜	二萜	总和	主峰	OEP <sup>②</sup>	ΣC <sub>22</sub> /ΣC <sub>23</sub>
原样 P		22.23	46.19	7.41	75.83	<i>n</i> C <sub>27</sub>	13.67	0.07
原样 C		2.80	66.30	16.58	85.68	<i>n</i> C <sub>33</sub>	13.76	0.05
A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> -1 <sup>③</sup>	51.49	10.85	25.92	88.26	<i>n</i> C <sub>33</sub>	10.67	0.19
A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> -2	16.44	21.13	57.08	96.65	<i>n</i> C <sub>33</sub>	11.60	0.36
A <sub>7</sub>	A <sub>7</sub> -1	17.09	6.74	62.95	86.78	<i>n</i> C <sub>33</sub>	11.17	0.16
A <sub>7</sub>	A <sub>7</sub> -2	24.67	13.62	57.52	95.81	<i>n</i> C <sub>33</sub>	10.83	0.15
A <sub>12</sub>	A <sub>12</sub> -1	56.49	2.78	25.92	85.19	<i>n</i> C <sub>33</sub>	5.51	0.21
A <sub>12</sub>	A <sub>12</sub> -2	47.54	9.69	23.88	81.11	<i>n</i> C <sub>17~18</sub>	1.10	3.30

① 各类化合物占饱和烃整个组分的百分比, 根据色谱图或色谱—质谱的总离子流图积分结果计算;

②  $OEP = \left[ \frac{C_{i-2} + 6C_i + C_{i+2} (-1)^{i+1}}{4C_{i-1} + 4C_{i+1}} \right]$ , 其中 C<sub>i</sub> 为主峰碳;

③ -1 代表模拟早期, -2 代表模拟后期.

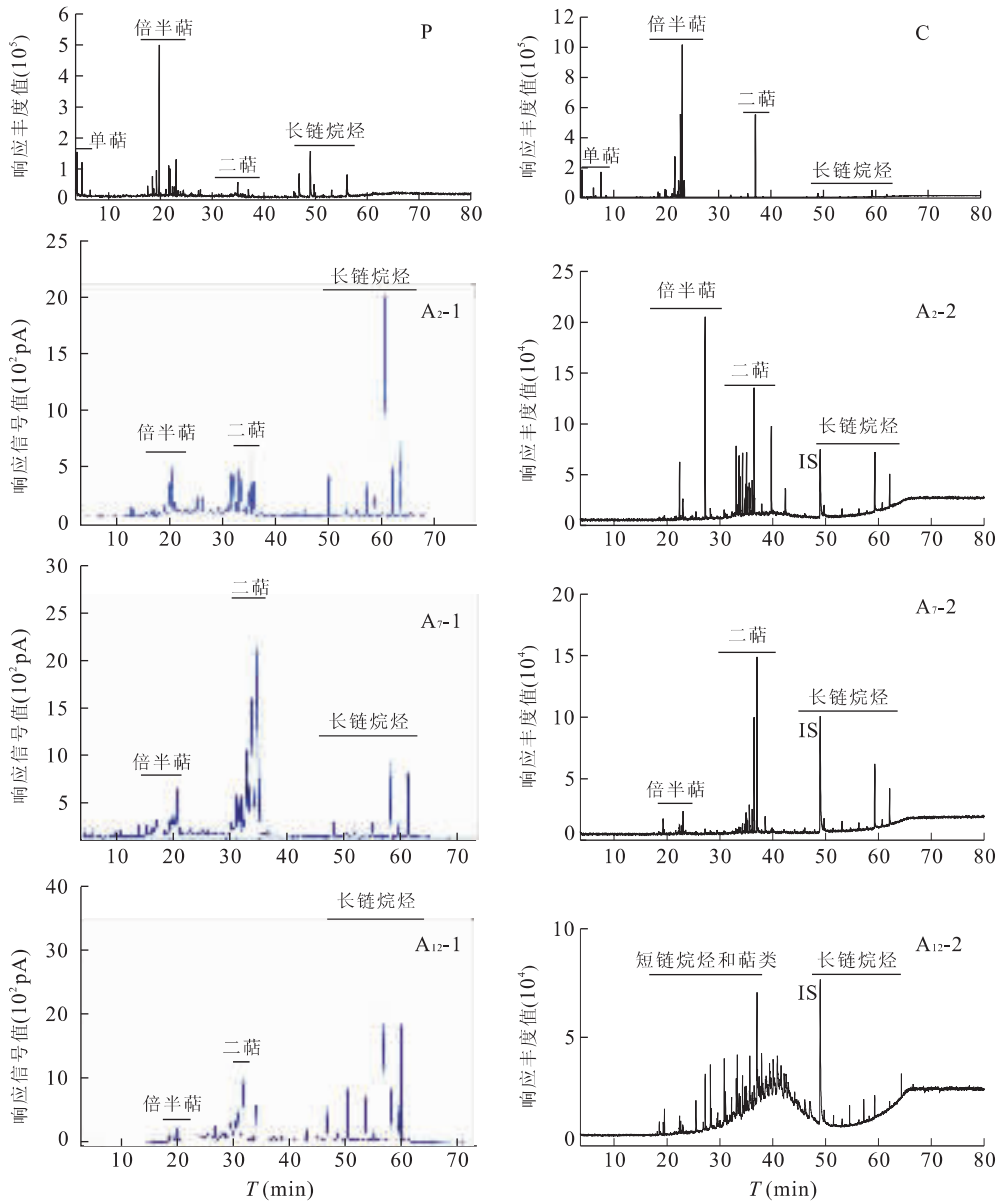


图 1 样品饱和烃的色谱图和色谱—质谱总离子流图(TIC, IS 为第二测定时加入的内标角鲨烯)

Fig. 1 GC and GC-MS (TIC) traces of the saturate fractions of samples

样品 A<sub>7</sub> 中,一直到模拟后期,多数天然倍半萜仍然存在(表 3),主峰是 δ-杜松烯,卡达烯相对含量只是增至 20.0%,这说明重金属的存在抑制了杜松类倍半萜的演化,很可能主要是抑制了细菌对倍半萜的生物转化作用。

### 2.3 二萜组成特征及其早期演化

原样中仅检出几种常见的天然二萜化合物,在 37 °C 下烘干时相当一部分萜类化合物应该仍以羧酸、醇、酚等极性前体存在,实验表明若将样品在 80 °C 下烘干,则有降松香三烯等个别三环二萜由于加热作用出现,但此时倍半萜已经基本挥发损失殆尽(数据未列出)。相比之下,样品在模拟实验中尤其

是在模拟后期,则出现了大量的多种三环二萜类化合物(表 4),这应是源于在演化早期,在生物化学和低温催化作用下,生物来源的中性萜类化合物和极性萜类前体发生了异构化、芳构化和降解,以及某个时期伴随着的脱官能团化等反应,从而生成了相应的萜类衍生物。与倍半萜类似,模拟样品中也出现了地质体中常见报道的二萜类演化的中间产物降松香三烯(脱氢松香亭 I 和 II),西蒙内莉烯和阶段最终产物惹烯,以及较少报道的降松香四烯和松香四烯等过渡产物(图 5; Simoneit and Mazurek, 1982; Philp, 1985),其中西蒙内莉烯以其天然组分脱氢松香烷的肩峰出现,同样利用曲线拟合技术将其分

表3 样品中的倍半萜及其相对丰度

Table 3 Sesquiterpenoids and their relative abundance in the samples

名称	分子式	分子量	基峰	编号	相对丰度 <sup>①</sup>								ID <sup>②</sup>	参考文献
					P	C	A <sub>2</sub> -1	A <sub>2</sub> -2	A <sub>7</sub> -1	A <sub>7</sub> -2	A <sub>12</sub> -1	A <sub>12</sub> -2		
长叶蒎烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	119	I	7.3				10.2	4.8			L	
古巴烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	161	II	13.5	3.8			22.3	16.2			L	
波旁烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	81	III	5.9	3.4	12.0		9.8	11.2	17.0	24.5	L	
长叶烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	161	IV	18.3		30.2		74.9	60.2		22.3	L,R	Philp, 1985
丁香烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	93	V	100.0	5.9	10.6				11.8		L	
α-雪松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	119	VI					5.2	18.4	15.4	47.9	R	黄永松等,1991
γ-杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	161	VII	22.6	25.1	30.5		16.7	17.8	46.7		L,R	丛浦珠和李笋玉,2003
杜松-4,9-二烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	105	VIII	8.7	13.8	76.6	30.2	88.6	37.8	84.1	47.0	L,R	丛浦珠和李笋玉,2003
杜松烯异构体	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	161	U1	6.2	51.7	29.3		62.3	37.9	48.1		L,R	丛浦珠和李笋玉,2003
菖蒲烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202	159	IX			100.0	18.0	18.6	30.0	100.0	21.6	L,R	Simoneit and Mazurek,1982
δ-杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	161	X	24.0	100.0	20.4	3.5	100.0	100.0	6.6	16.8	L	
杜松-1,3,5,7-四烯	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub>	200	157	XI			1.1	0.7	8.6	17.5	9.4	7.2	I	
杜松-1(10),6,8-三烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202	187	XII			4.0	1.8					L,R	Simoneit and Mazurek,1982
杜松-1(10),7,6,8-四烯	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub>	200	185	XIII			2.2	0.9					I	
卡达烯	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>	198	183	XIV			12.1	100.0	5.2	20.0	2.2	100.0	L,R	Simoneit and Mazurek,1982

注:①相对丰度是将面积最大的峰归标准化为100后比较计算得出;②ID为化合物的鉴定依据:L为NIST98 MS library;R为参考书或文献;I为质谱碎片解析。

表4 样品中的二萜及其相对丰度

Table 4 Diterpenoids and their relative abundance in the samples

名称	分子式	分子量	基峰	编号	相对丰度 <sup>①</sup>								ID <sup>②</sup>	参考文献
					P	C	A <sub>2</sub> -1	A <sub>2</sub> -2	A <sub>7</sub> -1	A <sub>7</sub> -2	A <sub>12</sub> -1	A <sub>12</sub> -2		
△ <sup>8,9</sup> -山达海松二烯	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	272	257	XV			6.6	67.7		2.7		41.8	L,R	Philp, 1985
海松二烯异构体	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	272	257	U2			4.6	55.0		5.6		25.8		
13-异海松二烯	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	272	137	XVI				37.0		2.2		18.8	R	Philp,1985;段毅和罗斌杰,1990
异海松二烯异构体	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	272	137	U3		2.0	40.6	66.9	2.0	6.0	35.6	60.1		
19-降松香三烯	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub>	256	159	XVII			16.8	22.7	1.0	7.9			L,R	Simoneit, 1977
异海松-7,15-二烯	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	272	109	XVIII	100.0		30.4	27.6	15.0	11.9		23.5	R	Simoneit,1977;段毅和罗斌杰,1990
降松香-4,8,11,13-四烯	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub>	254	239	XIX			15.5	52.9	1.3	8.5		16.9	R	Simoneit and Mazurek, 1982
降松香-4(19),8,11,13-四烯	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub>	254	197	XX			8.5	25.0		7.1		6.7	R	Philp, 1985
18-降松香三烯	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub>	256	159	XXI			23.6	27.9	11.3	16.2	20.6	13.4	L,R	Simoneit, 1977
降松香-3,8,11,13-四烯	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub>	256	239	XXII			9.8	24.2	1.5	7.7	1.4	5.8	R	Philp, 1985
松香-7,8,11,13-四烯	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub>	268	183	XXIII			40.5	33.7	20.8	15.7	28.9	12.9	I	
脱氢松香烷	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub>	270	255	XXIV	17.5	0.4	100.0	100.0	81.3	59.2	76.5	28.9	L,R	Simoneit and Mazurek, 1982
西蒙内莉烯	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub>	252	237	XXV			4.3	15.7	3.5	8.6	1.2	5.6	R	Simoneit and Mazurek, 1982
贝壳衫-16-烯	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	272	272	XXVI	56.2	100.0			100.0	100.0	100.0	100.0	L,R	丛浦珠和李笋玉,2003
惹烯	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub>	234	219	XXVII			40.5	91.2		2.3			L,R	Simoneit and Mazurek, 1982

注:①,②说明同表3。

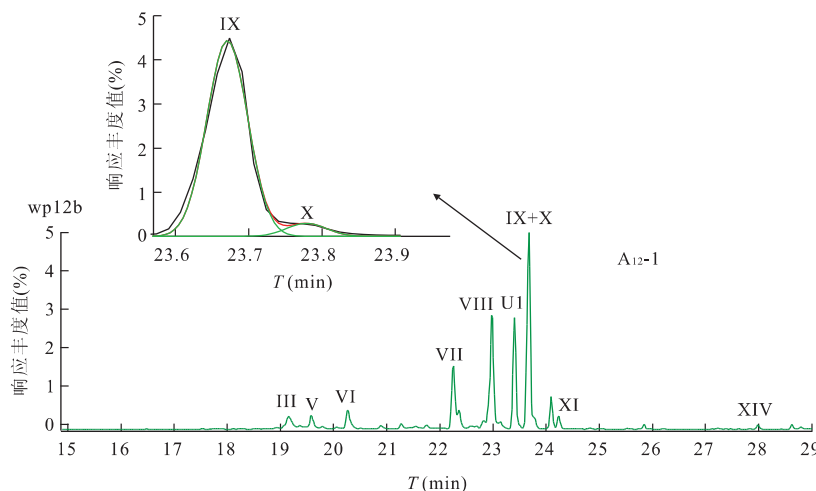


图 2 倍半萜的色谱—质谱总离子流及曲线拟合分峰(以样品 A<sub>12</sub>-1 为例,罗马数字指代见表 3)

Fig. 2 TIC trace and multi-peak fitting of overlapping peaks of sesquiterpenoids from sample A<sub>12</sub>-1

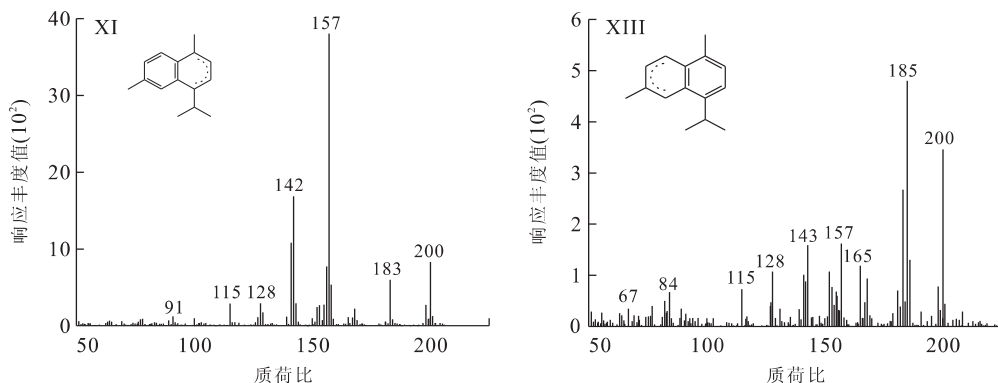


图 3 杜松四烯质谱图

Fig. 3 Mass spectra of cadinatetraenes

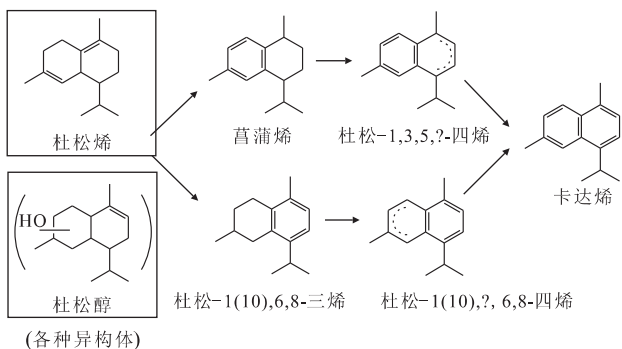


图 4 杜松类倍半萜的早期演化途径

Fig. 4 Early evolutionary pathways of cadalane-type sesquiterpenoids

演化规律没有倍半萜表现明显,但是从样品 A<sub>2</sub> 中可以看出,随着模拟时间的延长,萜烯和西蒙内莉烯等地质型演化产物的比例不断增加. 根据实验数据结合已有文献报道(Simoneit and Mazurek, 1982; Simoneit *et al.*, 1986; Otto and Simoneit, 2001), 给出了松香烷类型化合物的相对完整早期演化路径(图 7),芳构化反应整体上是从小环开始,到 B 环,最后是 A 环. 在有机质演化的早期,除了温度的热力学促进作用,这种芳构化过程的发生与厌氧环境下细菌等微生物的生物化学转化作用密切相关(Dehmer, 1995; Martin *et al.*, 1999).

### 3 结论

长期的低温模拟实验可以较好地给出有机质早期演化的真实信息. 本文的研究结论表明,松柏类有

峰(图 6). 由此可见,在模拟实验条件下,三环二萜类化合物已经发生了明显的演化,主要是生成了各种芳构化产物. 可能是由于二萜的种类比较复杂,其

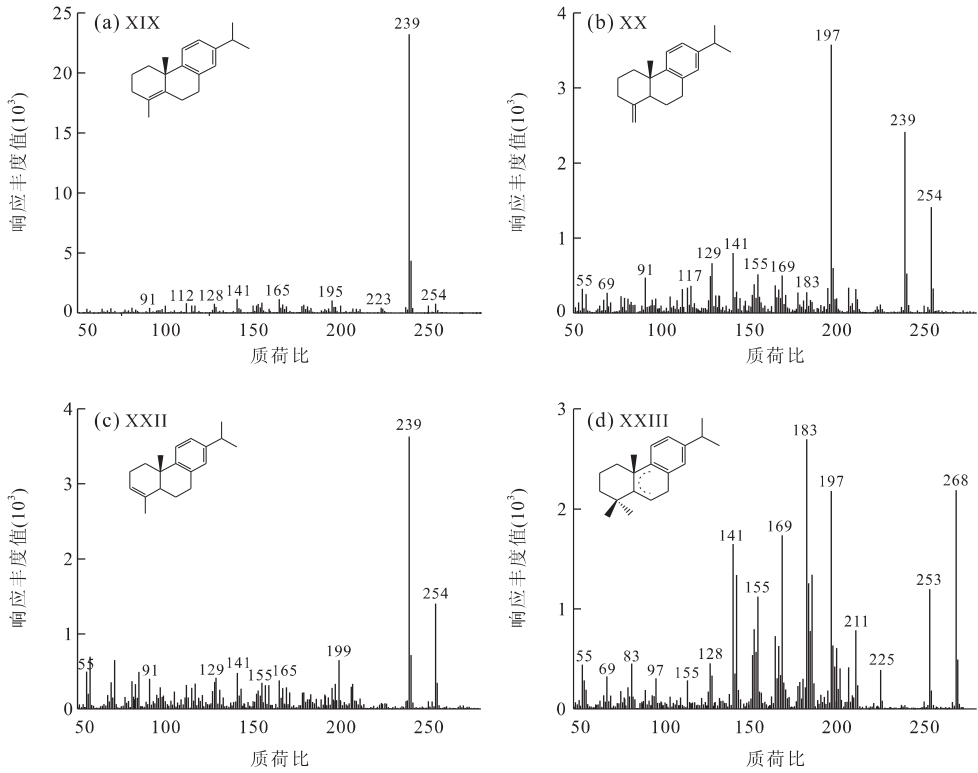


图 5 降松香四烯(a~c)和松香四烯(d)质谱图

Fig. 5 Mass spectra of norabietatetraenes (a~c) and abietatetraene (d)

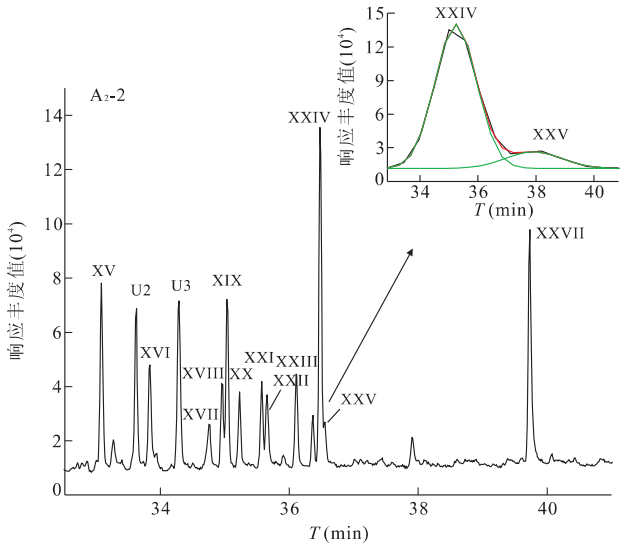


图 6 二萜的色谱—质谱总离子流及曲线拟合分峰(以样品 A<sub>2</sub>-2 为例)

Fig. 6 TIC trace and multi-peak fitting of overlapping peaks of diterpenoids from sample A<sub>2</sub>-2

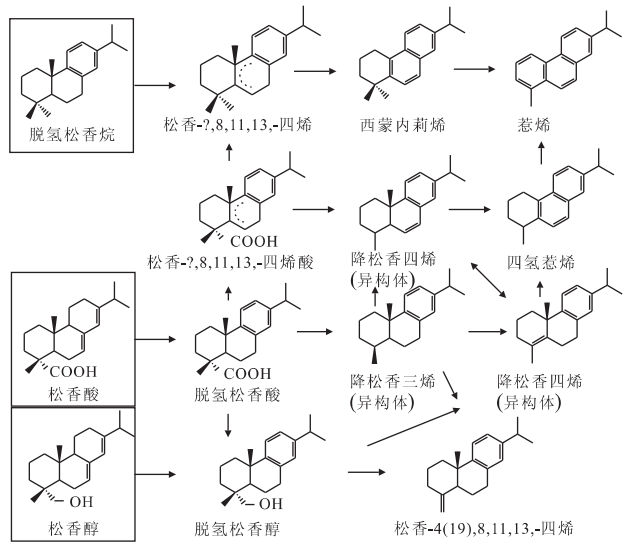


图 7 松香类二萜的早期演化途径

Fig. 7 Early evolutionary pathways of abietane-type diterpenoids

机质可以在沉积早期较快地发生演化,生成地质体中常见的卡达烯、蒎烯、西蒙内莉烯等萜类生物标志物,并且鉴定出了杜松四烯、松香四烯、降松香四烯等中间演化产物,从而给出了相对完整的杜松类倍

半萜和松香类三环二萜的早期演化途径. 需要指出的是,所有样品均未出现地质体中常见的杜松烷倍半萜和松香烷、朽木松烷、海松烷二萜等饱和类萜类化合物,上述产物被认为是相应前体的还原或歧化产物,主要由包络在聚合物中(如干酪根)的前体生成,因此更多地出现在成熟的地质样品中(如原油),

并且多出现在有氧的环境下,而芳化倍半萜和二萜则主要形成和保存于缺氧的环境中,因此上述饱和萜类尚未出现的原因可能是样品的演化程度太低或者主要是处于一个缺氧的环境,该阶段以萜类的芳化演化产物为主。

在松柏类样品早期演化过程中,除了热模拟加速有机质演变速率外,很明显细菌等微生物也起到了重要的作用。细菌可以通过生物化学作用改造松柏类有机质的早期演化,不仅可以削弱现代沉积有机质的直链烷烃奇偶优势,而且能促使各种芳构化萜类化合物在演化早期迅速生成,因此细菌等微生物及其作用环境在相关研究中应引起更多重视。

## References

- Cong, P. Z., Li, S. Y., 2003. Mass spectrometry of natural products. Chinese Medicine and Technology Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Cranwell, P. A., 1985. Long-chain unsaturated ketones in recent lacustrine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(7): 1545—1551. doi: 10. 1016/0016—7037(85)90259—5
- Dai, S. F., Chou, C. L., Yue, M., et al., 2005. Mineralogy and geochemistry of a Late Permian coal in the Dafang coalfield, Guizhou, China: influence from siliceous and iron-rich calcic hydrothermal fluids. *International Journal of Coal Geology*, 61(3—4): 241—258. doi: 10. 1016/j. coal. 2004. 09. 002
- Dehmer, J., 1995. Petrological and organic geochemical investigation of recent peats with known environments of deposition. *International Journal of Coal Geology*, 28(2—4): 111—138. doi: 10. 1016/0166—5162(95)00016—X
- Del Rio, J. C., Gonzalez-vila, F. J., Martin, F., 1992. Variation in the content and distribution of biomarkers in two closely situated peat and lignite deposits. *Organic Geochemistry*, 18(1): 67—78. doi: 10. 1016/0146—6380(92)90144—M
- Duan, Y., Luo, B. J., 1990. Distributional and evolutionary characteristics of the tri- and tetracyclic diterpenoids in modern marsh sediments. *Acta Sedimentologica Sinica*, 8(2): 113—119 (in Chinese with English abstract).
- Hajje, N., Jaffe, R., 2006. Molecular characterization of Cladium peat from the Florida Everglades: biomarker associations with humic fractions. *Hydrobiologia*, 569(1): 99—112. doi: 10. 1007/s10750—006—0125—0
- Huang, D. F., 1999. Advances in hydrocarbon generation theory (I): generation and evolution model for immature oils and hydrocarbon. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22(1—3): 121—130. doi: 10. 1016/S0920—4105(98)00061—8
- Huang, Y. S., Fu, J. M., Sheng, G. Y., et al., 1991. Identification and confirmation of  $\alpha$ -cedrene cuparene in high wax oils and altered source rocks. *Geochimica*, 20(3): 276—282 (in Chinese with English abstract).
- Martin, J. J. V., Yu, Z. T., Mohn, W. W., 1999. Recent advances in understanding resin acid biodegradation: microbial diversity and metabolism. *Arch Microbiol*, 172(3): 131—138. doi: 10. 1007/s002030050752
- Otto, A., Simoneit, B. R. T., 2001. Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz formation, Saxony, Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(20): 3505—3527. doi: 10. 1016/S0016—7037(01)00693—7
- Otto, A., Walther, H., Puttmann, W., 1997. Sesqui and diterpenoid biomarkers preserved in *Taxodium*-rich Oligocene oxbow lake clays, Weissester basin, Germany. *Organic Geochemistry*, 26(1—2): 105—115. doi: 10. 1016/S0146—6380(96)00133—7
- Pancost, R. D., Baas, M., Geel, B. V., et al., 2002. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Organic Geochemistry*, 33(7): 675—690. doi: 10. 1016/S0146—6380(02)00048—7
- Peters, K. E., Moldowan, J. M., 1993. The Biomarker Guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Philp, R. P., 1985. Fossil fuel biomarkers. Applications and spectra. *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 23. Elsevier, Amsterdam.
- Qin, S. J., Sun, Y. Z., Tang, Y. G., 2008. Early hydrocarbon generation of algae and influences of inorganic environments during low temperature simulation. *Energy Exploration & Exploitation*, 26(6): 377—396. doi: 10. 1260/014459808788262251
- Shi, J. Y., Xiang, M. J., Qu, D. C., 2001. Thermal simulation experiment and evolution of fatty acid in immature oil source rocks. *Chinese Science Bulletin*, 46(18): 1567—1572 (in Chinese).
- Simoneit, B. R. T., 1977. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(4): 463—476. doi: 10. 1016/0016—7037(77)90285—X
- Simoneit, B. R. T., Grimalt, J. O., Wang, T. G., et al., 1986. Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. *Organic Geochemistry*, 10(4—6): 877—889. doi: 10. 1016/S0146—6380(86)80025—0



- Simoneit, B. R. T., Mazurek, M. A., 1982. Organic matter of the troposphere—II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmospheric Environment*, 16(9): 2139—2159. doi: 10.1016/0004-6981(82)90284-0
- Sun, Y. Z., Lu, J. L., Chen, J. P., et al., 2006. Experimental study of decay conditions of organic matter and its significant for immature oil generation. *Energy Exploration & Exploitation*, 24: 161—170. doi: 10.1260/014459806779367473
- Sun, Y. Z., Qin, S. J., Wang, P., et al., 2008. Experimental study of earlier formation processes of macerals. *World Journal of Engineering*, 5(1): 101—102.
- Sun, Y. Z., Qin, S. J., Zhao, C. L., et al., 2010. Experimental study of early formation processes of macerals and sulfides. *Energy & Fuels*, 24(2): 1124—1128. doi: 10.1021/ef901019b
- Wang, T. G., Zhong, N. N., Hou, D. J., et al., 1997. Several

genetic mechanisms of immature crude oils in China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 15(2): 75—83 (in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

- 丛浦珠, 李笋玉, 2003. 天然有机质谱学. 北京: 中国医药科技出版社.
- 段毅, 罗斌杰, 1990. 现代沼泽沉积物中三、四环萜类的分布及演化特征. *沉积学报*, 8(2): 113—119.
- 黄永松, 傅家漠, 盛国英, 等, 1991. 高蜡原油及其生油岩中新生物标志物——雪松烯和花侧柏烯. *地球化学*, 20(3): 276—282.
- 史继扬, 向明菊, 屈定创, 2001. 未熟—低熟烃源岩中脂肪酸的热模拟实验及演化. *科学通报*, 46(18): 1567—1572.
- 王铁冠, 钟宁宁, 候读杰, 等, 1997. 中国低熟油的几种成因机制. *沉积学报*, 15(2): 75—83.