

# 微生物成烃的分子有机地球化学研究

吴庆余<sup>\*\*</sup>

(清华大学生物科学与技术系, 北京 100084)

宋一涛

(胜利石油管理局地质科学研究所, 东营 257015)

盛国英 傅家谟<sup>\*</sup>

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

**[摘要]** 地球科学、生命科学、化学、物理学等多学科交叉和渗透, 以及从分子水平和机理上探索生化大分子转化成烃类等有机分子的规律, 是现代有机地球化学的发展趋势。我国在新的生物标志化合物的检出、结构确定和应用, 藻类等微生物热模拟成烃实验的分子演化分析, 生物化学降解, 低熟原油成因及分子演化研究等方面取得许多重要成果, 反映了我国分子有机地球化学研究的进展和良好势头。开展微生物成烃的分子有机地球化学分析, 即从分子水平上跟踪细胞中的生物化学大分子向有机大分子的转变和演化, 再结合和对比原油和生油岩的有机地球化学分析结果, 不但可以为认识原油和生油岩有机质中生物标志化合物的来源和演化提供基础, 也可为判别油气藏的母质来源、生物输入模式、热演化趋势及成熟度、油源对比和成烃机理等提供依据。

**[关键词]** 微生物热模拟成烃, 生物化学降解, 生物标志化合物, 分子有机地球化学

## 1 发展本研究的意义

形成石油和天然气的原始母质主要是广泛分布于海洋和湖泊中的古代微生物, 油气的有机成因学说已得到学术界公认<sup>[1]</sup>。自然界二氧化碳的循环过程, 表明石油与天然气的形成最初是发生在生物圈、水圈和岩石圈的多种作用过程(图1)。地球上原始有机体(即某些生物类群)必须有相当大的生物量, 才可能形成具有工业勘探开发价值的油气田。由于浮游藻类等微生物是海洋和湖泊中的初级生产力, 它们在海洋和湖泊食物链的基部, 生物资源量最大, 从量方面分析, 他们是沉积岩中有机质的主要母质来源, 因而对石油与天然气形成的贡献也最大。

认识地质历史上藻类等微生物成烃的规律和特征, 是有机地球化学和石油地质学重要的研究内容。以往的研究大多直接对原油、生油岩或生物化石样品中的有机质进行分离和分析, 但由于地质体情况极为复杂, 有时难以判断有机质的地球化学特征与母质来源、环境因素、演

\* 中国科学院院士。

\*\* 原工作单位为南京大学生物科学与技术系。

国家自然科学基金资助项目与胜利石油管理局科技项目。

本文于1996年7月1日收到。

化阶段之间的对应关系和变化规律。近几十年来,国内外开展浮游藻类等微生物的热降解模拟实验和研究,获得了与石油、天然气和干酪根等相类似的物质,并取得了许多重要的新发现。微生物热模拟成烃实验虽然不能等同于地质历史上石油与天然气形成的实际复杂过程,但新的方法、结果和发现,特别是结合分子水平上的有机地球化学分析和研究,可有助于对这一复杂过程和规律的逐步认识。

综合利用生物化学和有机地球化学的理论和研究手段,开展藻类等微生物成烃的分子有机地球化学分析,即从分子水平上跟踪细胞中的生物化学大分子向有机大分子

的转变和演化,并结合和对比原油与生油岩的有机地球化学分析结果,有可能为判识油气藏的母质来源、生物输入模式、成熟度和热演化趋势提供重要的依据,也可从中寻求和发现油气勘探开发有机地球化学新指标。该领域的研究对于建立我国油气藏的生烃模式与资源评价方法,指导我国油气藏的勘探和开发具有重要的实践意义和应用价值;并且,对于发展我国的陆相生油理论,发展生命科学与地球科学相互渗透和交叉的新兴边缘学科等也具有重要的理论意义。

## 2 国外发展趋势

在国际上,现代石油地球化学研究的显著特点和发展趋势之一是地球科学、生命科学、化学、物理学等多学科交叉和渗透,在学科前沿开展边缘交叉和综合研究。近几十年来,国际上有影响的有机地球化学专家相继报道了许多藻类等微生物成烃的重要研究成果。如:Philp和Calvin提出藻类的细胞壁等不溶组分是沉积岩中干酪根的主要来源<sup>[2]</sup>;Gelpi等在两种微藻中发现了长链烯烃化合物<sup>[3]</sup>;Gelpi还总结了微藻成烃的地球化学意义<sup>[4]</sup>;Winters等重点研究了原核蓝藻中的烃类化合物<sup>[5]</sup>;Grantham在原油中发现了来源于褐藻的C<sub>29</sub>甾烷优势<sup>[6]</sup>。值得重视的是,一些原油的主要有机地球化学特征与微生物热演化前细胞内的生物化学成分的组成和变化密切相关,而与多种沉积环境因素相关的这种微生物细胞内的生物化学变化对于石油形成和演化的控制机理仍然还不很清楚。

现代石油和天然气有机地球化学研究的另一显著特点和发展趋势是向分子有机地球化学

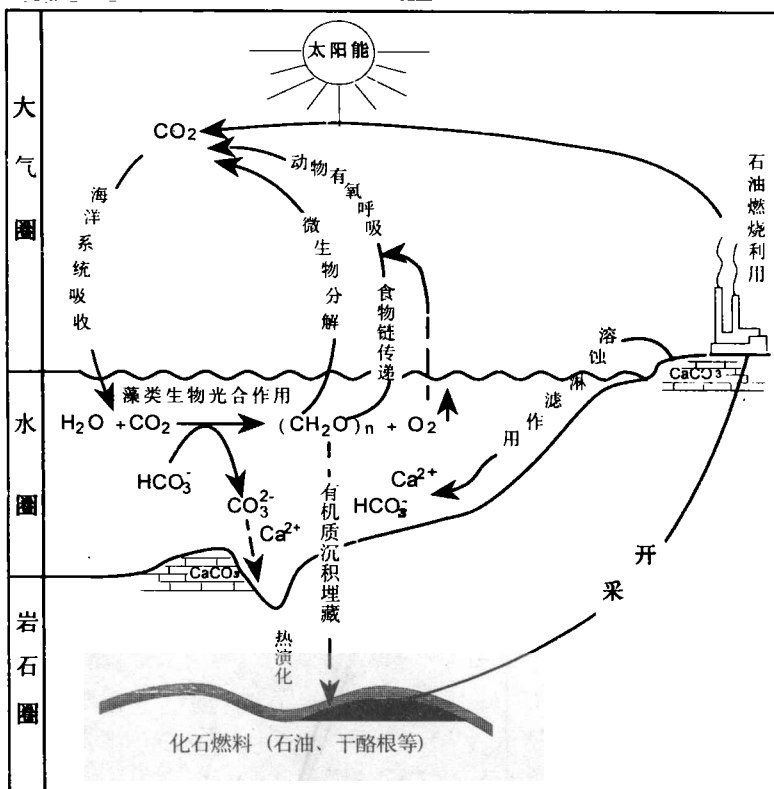


图1 自然界 CO<sub>2</sub> 循环与石油形成示意图

研究的方向发展,力求从分子水平和机理上探索生化大分子转化成烃类等有机分子的规律,油气藏中生物标志化合物的来源和演化研究,以及把生物标志化合物这一分子指纹作为油气勘探新指标的应用研究,这些已成为学科的前沿课题。国外对于生物化学成分成烃过程和途径提出过粗放的图示(图2)<sup>[7]</sup>。但一些有机地球化学热模拟实验,包括直接用微生物细胞作热降解实验,从分子水平上跟踪细胞内的生物化学大分子向有机大分子和生物标志物的转变过程等研究,仍然很欠缺。

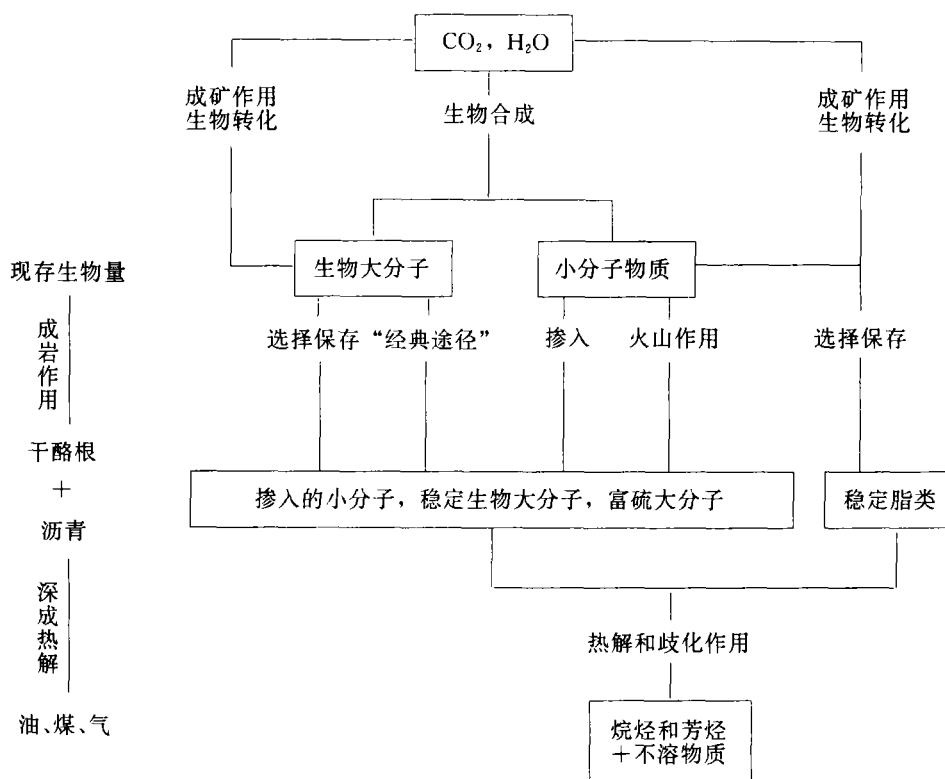


图2 生物分子与油气形成的主要关系

国外有机地球化学的迅猛发展,尤其是有机质分离和分析鉴定技术的现代化,如高分辨率的毛细管气相色谱、高分辨率 GC-MS-MS 的问世以及结合同位素技术和计算机技术的应用,使微量和复杂有机化合物的分离和鉴定成为可能。特别对一些由生物大分子降解形成的微量特殊有机化合物——生物标志化合物的拣出和结构分析,使有机地球化学家可以认识和判断这些特殊的分子指纹。同时,生物学突飞猛进的快速发展,使生物学进入到分子水平,且使生化大分子的分离和分析技术日臻完善。用上述的技术和理论来开展油气勘探的应用研究和应用基础研究,是近年来国际上分子有机地球化学研究的学科前沿课题。

### 3 国内部分重要研究成果和进展

#### 3.1 微生物热模拟成烃实验的分子演化分析

近年来,我们开展了藻类生物热模拟成烃实验的分子演化分析,取得了一些重要的成果。我们用自养与异养小球藻进行的热解模拟产烃对比实验时发现,异养黄化藻热解前和在

200℃以下较低温热解时,产烃量很低,且以 $C_{23}$ — $C_{25}$ 为主峰的高碳数正烷烃占优势;热解温度达300℃时,其饱和烃产量增加了100倍,且为绿色自养藻饱和烃产量的32倍。这时,原先以高碳数占优势的正烷烃分布特征飞跃地转变为以 $C_{17}$ 为主峰的低碳数正烷烃占优势的分布特征<sup>[8]</sup>。

对两类细胞的生物化学分析和分子有机地球化学演化追踪,为解释以上实验结果提供了线索。对比异养黄化藻细胞和绿色自养藻细胞的主要生物化学差异揭示,藻类的异养黄化过程使其氨基酸和蛋白质含量降低了10倍,而脂类化合物含量从原先的16.5%提高到72.9%,而且异养藻细胞内脂类化合物主要含大量的十八碳一烯酸分子。正是这些大量的十八碳一烯酸分子在300℃时转变成为大量的 $C_{17}$ 正烷烃;也使得异养黄化藻在300℃时其饱和烃产量比相同热解温度时绿色自养藻饱和烃产量提高了32倍。实验证明,用异养黄化藻细胞热模拟产烃更符合自然界藻类成烃的实际过程,而且揭示出浮游藻类生物实际的产烃潜力要比人们过去的认识大得多。

我们的实验还反映,绿色自养细胞热解后形成大量的植烷和姥鲛烷,而异养黄化的细胞热解样品中这两种异戊二烯烷烃量却极少,这证实了叶绿素分子的植醇侧链是植烷和姥鲛烷等异戊二烯烷烃的主要分子来源。

### 3.2 生物化学降解作用对微生物成烃特征的影响

沉积物、油田中有机质和石油的形成主要是古代生物体死亡、沉积、埋藏和热演化的结果。我们认为,这些有机质和石油的形成和特征主要有以下四个控制因素:(1)原始母质——生物体细胞的生物化学组成;(2)生物体死亡沉积后(热演化前)的生物化学降解作用,包括细胞遭受水解、异养黄化、微生物分解等作用引起的生物体细胞内的生物化学成分的变化;(3)沉积成岩环境,如温度、盐度、氧化还原条件、pH值、粘土矿物的催化作用等;(4)微生物对已形成有机质的后期改造作用。其中前两个控制因素是极为重要的,因为它们是生物成烃的基础。

在有机碳源丰富的环境下,绿色自养藻黄化,细胞生物化学成分发生了一系列的变化,这种变化属于藻类细胞在热演化前的生物化学降解。上述实验结果也证明,生物母质热演化前的生物化学降解对于各种烃类等有机大分子的形成具有重要的影响和作用。即石油的形成和特征不但受到地球化学的热成熟度控制,还受细胞热演化前的生物化学降解(我们又称为生物成熟度)的影响。细胞经过黄化作用或生物成熟度提高,由于脂肪的大量增加,可以提高石油或烷烃类有机质的丰度和质量。

海洋或湖泊内大量浮游藻类衰老、死亡后沉积到水底,成为油气的主要生物母质。这些藻类在受热力降解作用之前的死亡及沉积过程中,其细胞会发生一系列变化。已知在自然条件下,衰老和死亡的过程包括生物膜结构的破坏(即“去隔阂化”)和有机质与酶穿过细胞扩散<sup>[9]</sup>。在这个过程中,细胞内部分生化成分由于水解作用而被去除。沉积有机质的特征还会明显受细菌降解和转化作用的影响<sup>[10]</sup>。这种水解作用和细菌降解作用也属于生物细胞在热演化前的生物化学降解或提高生物成熟度的过程。近年来,国内外藻类热模拟产烃的研究中大部分实验均以新鲜的细胞为材料。藻类在死亡沉积过程中发生的水解作用和细菌降解作用往往被忽略。我们通过研究水解和细菌降解作用对单细胞藻类热模拟烷烃生物标志物的影响发现,藻细胞热模拟生成的烷烃组分中以正烷烃和类异戊二烯烷烃占绝对优势。水解作用和细菌降

解作用增加了这一优势，且不改变正烷烃主峰碳数，但对碳数分布范围有显著影响，尤其是水解作用明显增加了低碳数正烷烃的优势。细菌降解作用可使热解产出有机质的  $Pr/nC_{17}$  值显著提高。其它生物标志物特征，如烯烃、二环萜类、烷基环己烷和甾烷等也受水解作用和细菌降解作用的影响（详细结果即将发表）。

### 3.3 低熟原油成因和分子演化研究

低熟原油在国内外的发现，突破了干酪根热降解成烃的理论模式。低熟原油在我国具有较广泛的分布，如我国第二大油田胜利油田中的济阳拗陷东营凹陷南坡的八面河油田和乐安油田，以及沾化凹陷的渤南油田和孤东油田，都是典型的具有工业价值的低熟原油富集区。因此，开展低熟原油的成烃母质、形成条件、分布特点、分子演化模式、成因机理和资源评价研究，对于弥补干酪根热降解成烃的理论的不足，完善生物成烃理论，扩大油气勘探领域和增加油气资源量和储量，指导低熟原油勘探和开发，都具有重要的理论和应用价值，受到我国学者的特别重视。如：傅家谟和江继纲分析了江汉盆地盐湖环境低熟原油的地球化学特征<sup>[11]</sup>，黄第藩等分析了陆相沉积中未熟石油及其意义，探讨了成岩作用晚期由可溶有机质中的非烃和沥青质早期生油的机理<sup>[12]</sup>；吴庆余等总结了对蓝藻、绿藻、裸藻、硅藻和红藻等多种藻类的热模拟成烃实验结果<sup>[13-15]</sup>，通过对异养黄化藻类成烃的分子演化分析，提出了“生物成熟度”的概念，认为生物细胞在热演化前的生物化学降解对于低熟原油的形成和特征具有明显的控制作用；王铁冠和钟宁宁在国内首先编写了“低熟石油的形成机理与分布”一书，总结了多种生物母质的低熟原油生烃机制<sup>[16]</sup>。由于低熟石油形成的特殊性，我们认为，综合利用生物化学和有机地球化学的理论和研究手段，开展微生物成烃的分子有机地球化学分析，对于低熟原油的研究更能发挥其重要的关键的作用。

## 4 近期拟开展的研究内容

由于近年来有机地球化学研究的进展和分子生物学突飞猛进快速发展，目前设计和实施微生物成烃的分子有机地球化学研究已完全可能。我们近期拟着重围绕以下内容开展实验工作：

(1) 通过多种微生物（包括多种藻类）成烃演化过程模拟和有机质特征分析，及有关油田的古生物相与相应有机地球化学特征的分析，比较判识主要不同微生物母质成烃特征，了解不同的微生物母质是否与低熟稠油的形成和特征具有对应的关系。

(2) 通过藻类等微生物细胞中的各生物化学大分子（包括脂肪和脂肪酸、蛋白质和氨基酸、色素、核酸、多糖等）向有机分子（包括饱和烃和生物标志化合物、芳烃、非烃、沥青质和不溶有机质）的演化模拟，认识细胞内不同生物化学成分对原油和沉积物中有机质组成和生物标志化合物的特征和形成的贡献。

(3) 研究藻类等微生物热演化前期的生物化学降解（包括异养转化作用、水解作用和微生物降解作用等）引起细胞内生物化学成分的变化对于成烃特征和产烃量，特别对低熟油形成和特征的控制过程和机理。

(4) 通过不同微生物的人工硅化和矿物作用实验，认识有机质热演化过程中的矿物环境因素对微生物母质的成烃过程及低熟油特征等方面的影响和作用。

(5) 通过上述内容的研究和综合比较，探索古生物资源量与油气资源量的定量转化关系。

## 参 考 文 献

- [1] Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence. 2nd ed. Berlin; Springer-Verlag, 1984.
- [2] Philp R P, Calvin M. Possible origin for insoluble organic (kerogen) debris in sediments from insoluble cell-wall materials of algae. *Nature*, 1976, **262**: 134-135.
- [3] Gelpi E, Oro J, Schneider H J, et al. Olefins of high molecular weight in two microscopic algae. *Science*, 1968, **161**: 700-702.
- [4] Gelpi E, Schneider H J, Mann J, et al. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry*, 1970, **9**: 603-612.
- [5] Winters K, Parker P L, Baalen C V, et al. Hydrocarbons of blue-green algae: geochemical significance. *Science*, 1969, **169**: 467-468.
- [6] Grantham, P J. The occurrence of unusual C<sub>27</sub> and C<sub>29</sub> sterane predominances in two types of Oman crude oil. *Org. Geochem.*, 1986, **9**: 1-10.
- [7] Tegelear E W. A reappraised of kerogen formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, **53**: 3103-3106.
- [8] 吴庆余, 殷实, 盛国英等. 异养黄化藻类产烃研究新发现. *中国科学*, 1993, **23** (4): 423-429.
- [9] Beevers L. Senescence. In: Bonner J ed. *Plant Biochemistry*, 3rd ed. New York: Academic Press, 1976. 771-794.
- [10] Fukushima K, Morinaga S, Uzaki M, et al. Hydrocarbons generated by pyrolysis of insoluble kerogen-like materials isolated from microbially degraded plant residues. *Chem. Geo.*, 1989, **76** (3): 131-141.
- [11] 傅家谟, 盛国英, 江继纲. 膏岩沉积盆地形成的未熟石油. *石油与天然气地质*, 1985, **6** (2): 150-158.
- [12] 黄第藩, 李晋超. 陆相沉积中的未熟石油及其意义. *石油学报*, 1987, **8** (1): 1-9.
- [13] 吴庆余, 盛国英, 傅家谟. 不同热模拟条件下蓝藻甾烷化合物的对比研究. *中国科学*, 1992, **22** (8): 883-888.
- [14] 吴庆余, 章冰. 藻类热解产烃与油气成因研究. *南京大学学报 (地球科学)*, 1993, **5** (2): 243-251.
- [15] 吴庆余, 章冰, 盛国英等. 藻类生物化学成分差异对其热解生烃产率和特征的影响. *矿物岩石地球化学通报*, 1996, **15** (2): 75-79.
- [16] 王铁冠, 钟宁宇等. 低熟石油的形成机理与分布. 北京: 石油工业出版社, 1995.

## STUDY OF MOLECULAR ORGANIC GEOCHEMISTRY ON HYDROCARBONS ORIGINATED FROM MICRO-ORGANISMS

Wu Qingyu

(Department of Biology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Song Yitao

(Institute of Geoscience of Shengli Petroleum Administration, Dongying 257015)

Sheng Guoying Fu Jiemo

(Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640)

**Abstract** The intersection and infiltration of earth sciences, life sciences, chemistry and physics as well as inquiring into transformation of large biochemical matter to organic matter based on molecular level are tendencies of the development of modern organic geochemistry. A lot of achievements made by Chinese scientists including studies on novel biomarkers, molecular evolution of the hydrocarbons thermally degraded from micro-algae and the origi-

nation and evolution of immature and low-maturity oils have reflected the progress of molecular organic geochemistry in China. The studies of molecular organic geochemistry on hydrocarbons formation or origination from the micro-organisms following the transformation trace of large biochemical molecules in cells to organic molecules, as well as comparison with the organic geochemical studies on organic matter in petroleum and sediments, may not only reveal the evolution of biomarkers in organic matter, but also conduce to realization of the source, thermal evolution, maturity of organic matter and mechanism of hydrocarbon formation.

**Key words** hydrocarbons degraded from micro-organisms, biochemical degradation, biomarkers, molecular organic geochemistry

· 信 息 ·

## 我国对欧洲科学基金会组织合作交流关系全面建立

在国家自然科学基金委员会成立10周年时,我国对欧洲科学基金会(ESF)组织的合作交流关系全面建立和展开。

1996年11月下旬,应欧洲科学基金会主席的邀请,国家自然科学基金委员会副主任孙枢院士,以非ESF组织成员国的观察员的身份出席了ESF1996年全会,受到大会组织委员会领导人和59个ESF成员组织的代表(100多个欧洲各国科学基金组织负责人)的盛情款待和热烈欢迎。这是ESF组织第一次正式邀请中华人民共和国科学基金会代表到会。

迄今为止,国家自然科学基金委员会已同欧洲科学基金会的15个国家的18个欧洲科学基金组织机构签订了双边协议或多边谅解备忘录,建立了对口的科学合作关系。这些国家是奥地利、比利时、丹麦、芬兰、法国、德国、希腊、荷兰、挪威、葡萄牙、西班牙、瑞士、瑞典、斯洛文尼亚和英国。

1996年7月和11月,国家自然科学基金委员会的领导分别与丹麦科研理事会(DRC)和希腊国家科学研究基金会(NHRF)的代表正式签订了双边科学合作谅解备忘录。这两个新的对外科学基金合作交流渠道的建立,将特别有利于推进中国基础科学领域的科学家与丹麦和希腊科学家之间的深入学术交流与合作研究。

对西、北、南欧各国重要科学基金组织关系的全面建立,充分标志着我国科学基金事业的不断进步。科学基金对外合作渠道的迅速扩展,为与欧洲科学家的合作创造出越来越多的更良好的环境和条件。

(国际合作局 吕蓓蕾 供稿)