

沉积岩中一种新的有机色素

盛 国 英 傅 家 谟

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳)

摘 要

本文论述了发现于沉积岩抽提物中的一种红色化合物。实验证明, 此化合物不是污染的, 也不是卟啉类或胡萝卜素类色素。红色物经发射光谱、紫外-可见光谱、高压液体色谱、红外光谱、气相色谱、色谱-质谱等仪器鉴定, 初步认为此化合物属于一种红色含氧有机色素。它在常温下非常稳定, 在可见光 490 和 519 毫微米处有两个特征吸收峰。这种新的有机色素已在第三纪、三迭纪、二迭纪、奥陶纪、寒武纪、震旦纪等碳酸岩地层中检出。对于它的结构、前生物、成因以及地球化学意义尚需进一步研究。

沉积岩中广泛存在的有机色素, 主要为绿素与卟啉类化合物、胡萝卜素类化合物。这些化合物及其异构体的研究已成为判别地质体中有机质的热历史、成熟度、沉积环境、原油对比以及油源对比的生物标志化合物^[1-6]。

Blumer 等 (1960, 1962a, 1962b) 在瑞士西北地区的两个上侏罗统岩样中, 分离出了一种棘皮动物化石的色素, 叫作 Fringelite, 是一系列多核芳香烃类化合物^[7-9]。Watts 等 (1973) 在法国的湖相碳酸盐沉积物中发现了一种新的化石“染料”——醌色素 (Quincyte Pigments), 这种色素是一系列以芘为基本结构的化合物^[10]。

作者在分离分析一些岩样的可溶有机质过程中, 发现了一种红色有机化合物, 经分离、纯化并与其它可靠的标准化合物进行对比, 认为该化合物不是卟啉类或胡萝卜素类色素。经多种仪器测试、鉴定, 初步判断该化合物可能是一种含氧的有机色素。据色谱与色谱-质谱分析推测, 该化合物的分解产物可能与广泛存在于沉积岩芳烃馏份中的邻苯二甲酸酯类化合物有关。

一、实 验

1. 抽提、分离与纯化

实验所用的试剂均属分析纯或光谱纯试剂, 必要时还经重蒸馏或柱层析纯化。

分析样品全部为岩芯样, 取样、包装与碎样过程中均注意了防止污染。岩样粉碎至 < 80 目, 用氯仿或苯: 甲醇 (9:1) 进行索氏抽提, 含红色物的抽提液即呈橙红色, 抽提进行至抽出液无色为止。抽提物经硅胶-氧化铝 (2:1) 柱层析分离, 分别用石油醚、苯、苯: 甲醇 (9:1) 作冲洗

剂,红色物存在于苯-甲醇馏份中。

薄层层析法纯化 采用国产的薄层层析硅胶 G(青岛海洋化工厂出品,粒度 10—40 微米)或德国产的薄层层析硅胶 G [Merck, Kieselgel G (Type 60)], 涂布于 5×15 厘米或 10×20 厘米的玻璃板上,厚度约为 0.25 毫米, 110°C 活化 1 小时。展开剂: (A) 氯仿:异辛烷 (3:1 或 2:1v/v); (B) 石油醚:丙酮:正丁醇 (90:9.75:0.25v/v); (C) 石油醚:苯:氯仿:丙酮 (50:35:10:5v/v); (D) 己烷:正丙醇 (99.9:0.1v/v); (E) 己烷:正丙醇 (99:1v/v)。展开后(图 1)在紫外荧光分析灯下(波长 254 毫微米)观察红色物周围有无荧光物质,用不锈钢刮刀刮下红色无荧光物质,用三氯甲烷或苯溶洗并浓缩后再反复纯化,即得红色有机物。

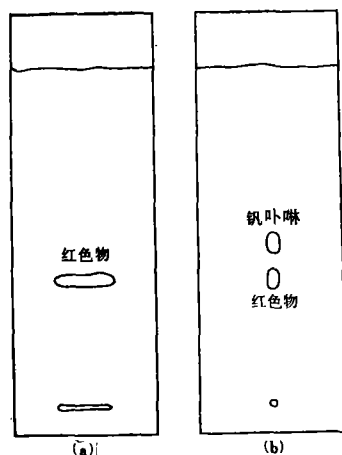


图 1 红色有机物的薄板层析、硅胶 G 板

(a) 红色物; (b) 红色物与钒卟啉(可靠标准)。

2. 污染试验

为了证实红色有机化合物不是实验过程中污染产生的,我们进行了下述两组样品的平行试验:

(1) 空白试验。

(2) 对比试验 用纯化学试剂配制了一个由碳酸钙

(A. R., 成都化学试剂厂)、二氧化硅 (Merck 硅胶 G) 和纯

高岭土(A. R. 试剂)三种试剂配成一个不含有机质的样品,样品的组成为: 碳酸钙:二氧化硅:高岭土 = 95:2:3(w/w), 与一般灰岩的组成类似。上述两个样品均在与岩样分析流程完全相同的条件下进行实验。

3. 鉴定所用的仪器

(1) 光谱仪 是苏联产的 ИСП-28 型石英摄谱仪;

(2) 紫外-可见分光光度计 东德产(Specord UV-VIS), 自动扫描范围 200—700 毫微米;

(3) 高压液体色谱仪 采用带程序的美国 Physics Spectra 7000 型 HPLC 仪。柱子为 Partisil 5 毫米的硅胶柱,固定波长扫描,溶剂系统: 溶剂 A 为正己烷:1% 醋酸;溶剂 B 为二氯甲烷;溶剂 C 为丙酮,用线性程序器控制,流速为 2 毫升/分;

(4) 红外光谱仪 美国 Perkin-Elmer 621 型红外光谱仪,工作电流: 0.8 安;增益: 约 3.2;狭缝程序 1000;响应 1.00;

(5) 气相色谱仪 意大利产 Carro-Erba FTV-2150 型,条件: 20 米长硅毛细玻璃柱,内涂 OV-1,程序升温: $50-260^\circ\text{C}$, $6^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

(6) 色谱-质谱联用仪: Finnigan 9610 型气相色谱仪与 Finnigan 4000 型质谱仪联用;色谱条件: 玻璃毛细管柱, 20 米 $\times$ 0.25 毫米,内涂 OV-1, $50-260^\circ\text{C}$, $6^\circ\text{C}/\text{分}$, 氦气作载气;质谱条件: 离化电压: 40 电子伏特,发射电流: 360 微安,离子源温度: 250°C 。

4. 热分解试验

热试验是将红色化合物溶于苯中,加入层析用的硅胶试剂,将吸附有红色物的硅胶粉末放在玻璃管中(内径约 10 毫米),抽真空后置于管状电炉中加热。

二、结果与讨论

1. 红色有机物不是污染产生的

空白试验及对比样品试验结果均未发现有红色物质或其它有色物质产生。因此, 可以认为红色未知物不是外来污染的, 也不是实验过程中产生的。

2. 红色物的性质

具有红色物的岩样在抽提液中可明显地看到其特有的橙红色, 薄层分析时用五种展开剂分别展开, 红色有机物均只有一个斑点。经反复分离纯化后为橙红色(桔红色)固体, 不溶于水, 易溶于氯仿、二氯甲烷、丙酮、苯等溶剂中, 不与浓硫酸、盐酸、氢氧化钠、高锰酸钾等强酸、强碱、强氧化剂起反应。在空气中暴露两年多仍无氧化、褪色等现象, 在常温下是一种非常稳定的化合物。

3. 仪器鉴定特征及说明

(1) 光谱分析未发现金属离子。

(2) 紫外-可见分光光度计测定在200—700 毫微米波长范围内全扫描结果如图 2, 由图 2 可见红色有机物在波长 490 毫微米和 520 毫微米处有吸收峰, 其它波段未发现吸收, 红色有机物无卟啉化合物所特有的索莱特峰。

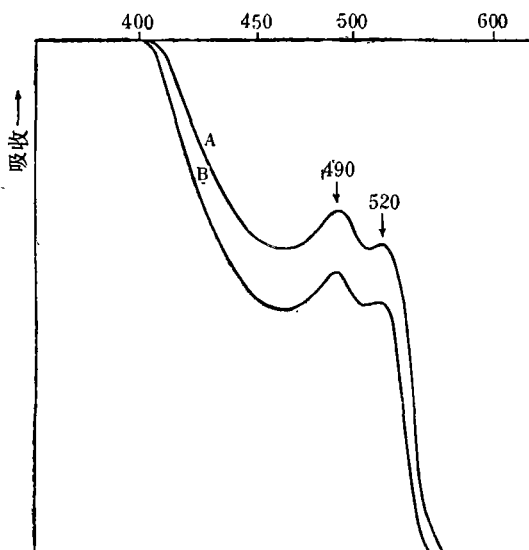


图 2 红色物的紫外-可见光谱吸收图

A. 岩样抽提物的苯溶液; B. 纯化后的红色物苯溶液。



图 3 红色物的高压液体色谱分析结果

溶剂 A: 正己烷/1% 醋酸	时间(分)	A	B	C	流速: 2 毫升/分
B: 二氯甲烷	0	90	5	5	
C: 丙酮	15	50	25	25	
	20	50	25	25	

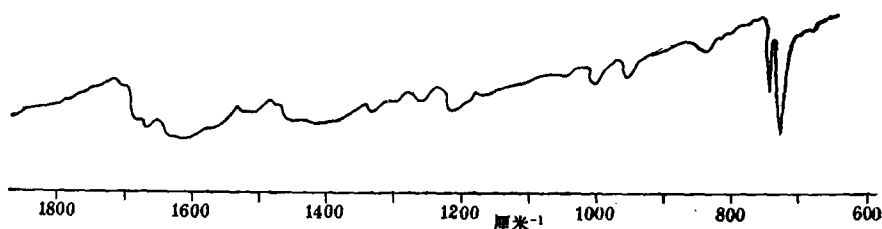


图 4 红色物的红外光谱图

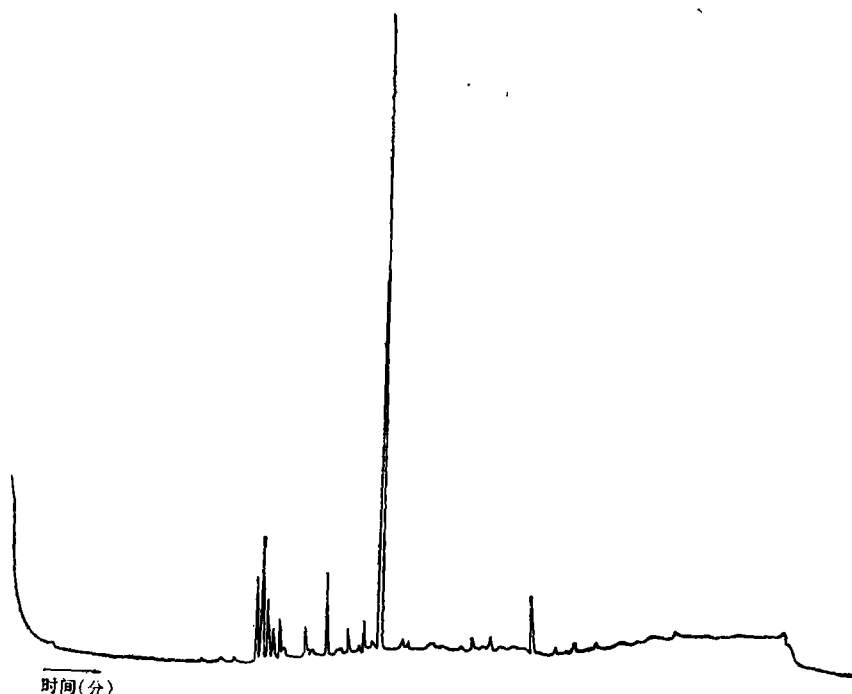


图 5 红色物的气相色谱图

(3) 高压液体色谱分析 红色物在高压液体色谱仪上分离鉴定结果(图 3)表明,亦在 490 毫微米和 519 毫微米处有吸收峰,与紫外-可见分光光度测定的结果完全一致。

(4) 红外光谱测定 红色物的红外光谱吸收图(图 4)表明,在 745 cm^{-1} 、 760 cm^{-1} 处有甲基、次甲基吸收; 970 cm^{-1} 处有碳-碳双键吸收; $1,200\text{--}1,300\text{ cm}^{-1}$ 波段内有含氧基团吸收; $1,600\text{ cm}^{-1}$ 处有芳香核振动吸收。

(5) 气相色谱分析(图 5)表明,图中的主峰馏出温度为 183°C 。

(6) 色谱-质谱联用仪鉴定结果如图 6,由图 6a 可见扫描数为 301 处出现一个强峰;图 6b 表明在扫描数为 301 处有强峰;图 6c 也证实特征碎片峰为 149,可能的分子离子峰为 278.5,参照标准图谱对比,鉴定此化合物为邻苯二甲酸酯类。

(7) 加热试验 红色有机物在加热试验过程中,当温度升高到 240°C 左右,红色即消失,残留物用苯-甲醇溶解后,得到淡黄色溶液,在紫外-可见分光光度计上鉴定,其特征吸收消失。岩样加热试验时亦有类似结果:岩样在上述条件下加热到 260°C 恒温半小时后,取出用

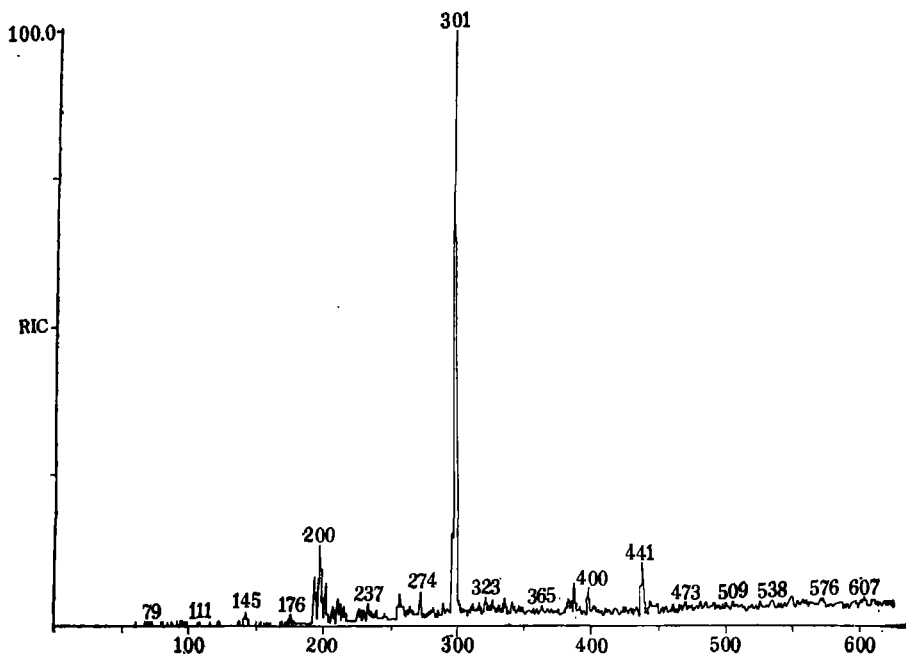
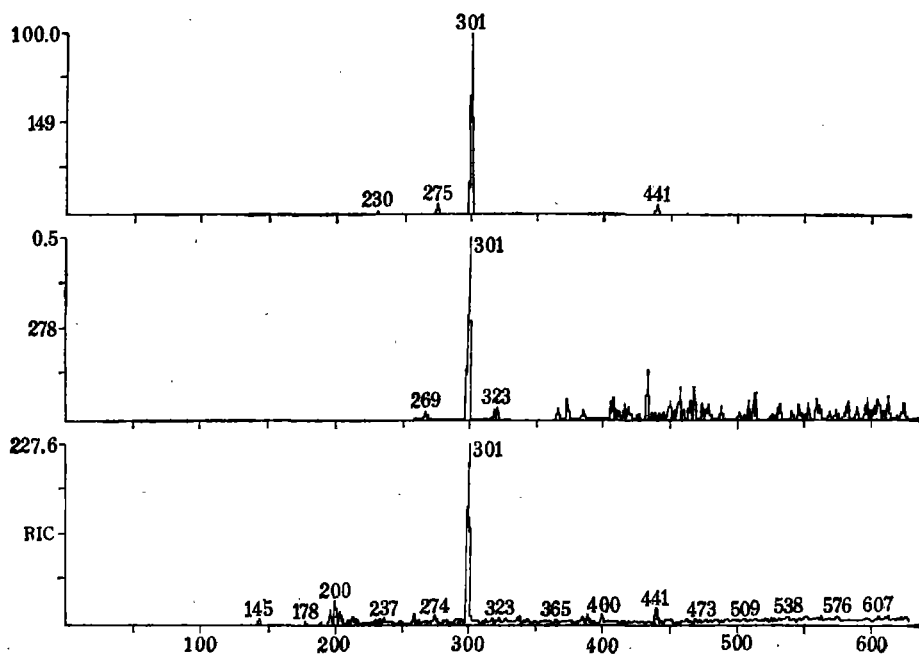


图 6a 红色物的色谱-质谱图,总离子流

图 6b 红色物的色谱-质谱图, m/e 为 149 和 m/e 为 278 的质量色谱图

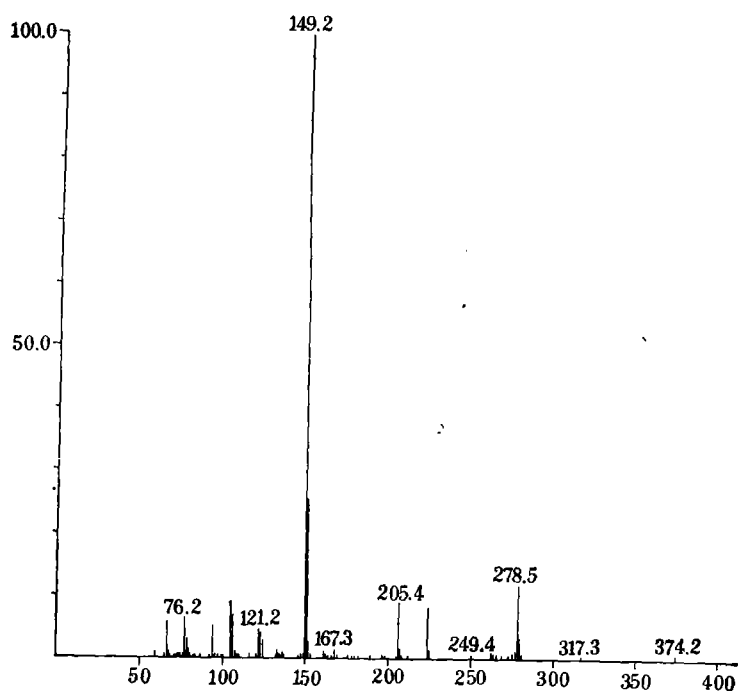


图 6c 红色物的色谱-质谱图,扫描数为 301 峰的质谱棒状图

氯仿再抽提,抽提液的橙红色大大减退。

4. 讨论

由上述实验结果可以获得以下几点初步认识:

(1) 红色有机化合物不是外来污染的。

(2) 红色有机物在常温下,化学性质非常稳定。按照红外光谱鉴定结果,该化合物可能属于一种含氧的有机色素,与 Watts^[10] 报道的 Quincyte 色素比较,两者在样品中存在的形式不同,Quincyte 有机红色素是岩样经盐酸酸化后才释放出来的,而本文报道的红色有机化合物系有机溶剂直接从岩样中抽提出来的。而且二者经可见分光光度计鉴定的吸收光谱的吸收峰波长也不相同,Quincyte 中的每一个同系物都有三个至四个吸收峰。红色有机物苯溶液的可见区吸收光谱为 490 毫微米和 518 毫微米,与卟啉类化合物、胡萝卜素类化合物的特征吸收峰波长都不一致。该化合物在空气中的抗氧化能力均比上述两类化合物强得多。

值得注意的是气相色谱及色谱-质谱,加热试验等三者的试验结果,红色有机物的气相色谱馏出温度为 183℃ 的主峰及色谱-质谱鉴定的邻苯二甲酸酯类化合物主峰可能代表了红色有机物的热转变产物。红色有机物的热分解温度很可能低于其沸点。因此,目前用色谱法或色谱-质谱法难以得到该化合物的正常气化逸出峰。从多次实验估计,红色物的分解温度不超过 240℃。

(3) 可能的地球化学意义

A. 红色化合物最初发现于三迭纪、二迭纪的碳酸盐岩地层中,以后又相继发现于震旦纪、寒武纪、奥陶纪、石炭纪以及第三纪灰岩中(表 1),此后在我国东部及西部油田的一些泥岩样品中也陆续发现了这种红色有机物。根据加热试验结果看,红色有机物在地质体中的热稳定

表 1 含有红色物的岩石

样品名称	时 代	深 度 (米)	岩 性	红色物含量*
R-3	E		虫管灰岩	+++
R-242	T	1386.08—1389.26	深灰色致密灰岩	++++
R-245	T	1581.9—1589.41	深灰色灰岩	++
R-12	T	1045.37—1051.87	灰色石灰岩	++
R-93	T	1398.37—1403.81	灰色石灰岩	++
R-401	P	1380—1440	灰黑色石灰岩屑	+
R-424	P	3030—3078	黑色砂质页岩屑	+
R-101	C—P	1808—1809	灰岩	+
R-2	O	1815—1825	灰岩	++
R-405	€	2346—2412.5	深灰褐色夹鲕白岩屑	+
R-23	€	3425—3343	深灰色灰岩	++
R-25	Z	1785—1757	白云岩	++++
R-16	Z	3260—3280	白云岩	+

* +, ++, +++, ++++ 表示红色有机物在样品中的相对丰度. ++++ > +++ > ++ > +, + 表示痕迹量。

性不太高,它的存在是否可以指示有机质成岩环境的最高温度界限,值得进一步研究。

B. 由气相色谱、色谱-质谱分析以及加热试验三者的结果推测: 邻苯二甲酸酯类是否是红色有机物的热转变产物之一, 还是红色物属于低挥发性化合物在分离纯化时邻苯二甲酸酯类与红色有机物难以分开。如属前者, 则由此联系到我国许多地区生油岩样芳烃馏份的红外光谱图完全与邻苯二甲酸二丁酯相似的事实, 具有邻苯二甲酸二丁酯芳烃红外光谱图的样品与红色有机物之间有无内在联系? 尚需进一步证实。

致谢: 本项研究承英国布里斯托尔大学有机地球化学实验室帮助, 完成了气相色谱、色谱-质谱与高压液体色谱分析; G. Eglinton, 教授提出宝贵建议; Marriott P. J. 完成色谱-质谱分析并提出鉴定意见; 此外, 本项研究中的分析测试由邵文兰和华北石油研究院曾宪章等同志协助完成的, 作者均致谢意。

参 考 文 献

- [1] Swain, F. M., *Nonmarine Organic Geochemistry*, London, 1970.
- [2] Baker, E. W. & Palmer, S. E., *Geochemistry of Porphyrins in Porphyrins*, 1A(1978), 485—551, Academic Press.
- [3] Eglinton, G., et al., *Advances in Organic Geochemistry*, 1979 (Eds. Douglas, A. G. & Maxwell, J. R.), Pergamon, Oxford, 1980, 193—204.
- [4] Barwise, A. J. G. & Whitehead, E. V., *ibid.*, 181—192.
- [5] Watts, C. D., Maxwell, J. R. & Kjgsen, H., *Advances in Organic Geochemistry*, 1975 (Eds. Campos, R. & Goin, J.), Enadimsa, Madrid, 1977, 391—413.
- [6] Buckley, K. A. & Rahman, F. M. M., *J. Chromatog.*, 171(1979), 385—391.
- [7] Blumer, M., *Nature*, 188(1960), 1100—1101.
- [8] Blumer, M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26(1962), 225—227.
- [9] Blumer, M., *ibid.*, 26(1962), 228—230.
- [10] Watts, C. D., et al., *Advances in Organic Geochemistry*, 1975 (Eds. Campos, R. & Goni, J.), Enadimsa, Madrid, 1977, 223—235.