

# 生物标志化合物、早期生命和古环境

周树青<sup>1)</sup>, 黄海平<sup>1)</sup>, 林畅松<sup>1)</sup>, 李存贵<sup>2)</sup>

- 1) 中国地质大学能源学院, 北京, 100083;  
2) 中原油田分公司第四采油厂, 河南濮阳, 457073

**内容提要:**近年来, 早期生命和古环境成为地学研究的热点, 生物标志化合物在前寒武纪生命演化和环境研究中发挥着越来越重要的作用。在前寒武系地层中检测到的主要生物标志化合物为: 烷烃(包括正构烷烃和异构烷烃、烷基环烷烃)、无环类异戊二烯烃、萜烷(包括三环萜、藿烷、 $2\alpha$ -甲基藿烷和  $3\beta$ -甲基藿烷、重排藿烷、新藿烷、降新藿烷)、甾烷(包括  $C_{26}$ - $C_{30}$  甾烷、4-甲基甾烷、甲藻甾烷、2-甲基甾烷和 3-甲基甾烷、重排甾烷)、类胡萝卜素等。由于不同生物标志化合物的生物先驱物赋存于不同环境之中, 并与环境协同演化, 分析地层中生物标志化合物组合不仅可得到其先驱物组成信息, 还可以获取古环境判断的重要标志。从已知生物标志化合物分析可以发现, 在 2.7 Ga 以前就存在生氧光合作用的蓝藻或蓝菌, 真核生物可能已经存在, 但在古、中元古代, 海洋仍以缺氧环境为主, 而生物仍以原核生物占优势。新太古代蓝藻或蓝菌的出现虽促进了大气圈的氧化, 但海洋氧化的滞后明显制约了真核生物的发展, 导致在 2.78~0.6 Ga 长达 20 多亿年的时间里, 生物演化缓慢。

**关键词:**生物标志化合物; 早期生命; 古环境; 先驱物; 细菌; 含氧量

据报道, 地球上最古老的生命记录(化石)出现在格陵兰的变质岩(3.5~3.8 Ga)(Schidlowski et al., 1979; Rosing, 1999; Ueno et al., 2002)和澳大利亚西南部的变质沉积岩(3.5 Ga)(Schopf, 1993; Schopf et al., 1993, 2002)中, 而云南梅树村动物群(0.54 Ga)、澄江动物群(0.53 Ga)和 Burgess 页岩动物群(0.53 Ga)的发现, 证明寒武纪时包含绝大多数现生动物所具有门类的后生动物突然同时大量出现, 该现象被称为“寒武纪生命大爆发”(Cambrian explosion)(Cloud, 1948; 张文堂, 1997; 侯先光, 1999)。从最早的生命出现, 到寒武纪生命大爆发, 其间经历了 32 亿年。在这段时间内, 环境是怎样变化的, 生物又怎样进行演化, 生物与环境之间进行着怎样的相互作用, 对这些问题的研究和探索, 吸引着生物、地质、化学等许多领域的专家学者。“雪球地球”(Kirschvink, 1992; Hoffman et al., 1998)和“成氧事件”(Farquhar et al., 2000; Kasting et al., 2001; Bekker et al., 2004)是其中影响较大、并逐渐为大家所接受的一些假说。在生命大爆发前的地质记录中, 生物化石相对较少, 给研究工作带来了困难。分子化石, 也就是生物标志化合物, 在前寒武纪

环境和生命演化研究中发挥着越来越重要的作用。

## 1 生物标志化合物的来源

生物标志化合物为具有特殊生物来源、保存在沉积物和沉积岩石中的有机化合物(主要是脂类)。生物遗体在水体中下沉时, 大多数蛋白质、核酸和糖类被生物分解成二氧化碳和水。随着沉积物堆积和还原条件的出现, 残余有机质被厌氧微生物进一步降解(Megonigal et al., 2004), 只有很小一部分抗降解能力强的分子, 如脂类和许多结构大分子免遭矿化, 并随沉积物一起保存下来(Tegelaar et al., 1989)。直接从生物体继承下来的有机物被称为“生物标志化合物”。随沉积物深埋和成岩作用, 生物标志化合物的结构会发生变化, 形成稳定的地质构型。生物标志化合物的最重要特点是化合物骨架的继承性, 裂解、重排、异构化和芳构化等反应都不会改变它们的基本骨架, 从而传递了生物先体的组成信息, 成为古环境评价的有效手段。

## 2 “最早生命”之争

地质记录中最古老的生命证据可以追溯到 3.5

注: 本文为长江学者与创新团队发展计划项目“重大地质突变期生物与环境协同演化”(编号 1RT0546)资助成果。

收稿日期: 2006-07-10; 改回日期: 2006-08-25; 责任编辑: 刘志强, 章雨旭。

作者简介: 周树青, 女, 1969 年生。博士研究生, 矿产普查与勘探专业。主要从事石油地质、成藏地球化学研究。通讯地址: 100083, 北京市学院路 29 号中国地质大学能源学院; 电话: 010-82320603; Email: zsqhn@126.com。

~3.8 Ga, 格陵兰西南部 Isua 上地壳 (ISB) 高级变质的片岩、副片麻岩和磷灰石晶体中的石墨具有较低的  $\delta^{13}\text{C}$  值, 指示了碳的生物分馏作用 (Schidlowski et al., 1979; Rosing, 1999; Ueno et al., 2002)。然而, 最近研究表明, 至少部分 ISB 石墨的低  $\delta^{13}\text{C}$  值出现在次生碳酸盐脉中, 可以被解释成非生物过程, 对 Isua 生物分馏作用的证据提出了质疑 (van Zuilen et al., 2002, 2003; Lepland et al., 2002)。另外, Akilia 岛 3.85 Ga 麻粒岩相磷灰石晶体中石墨包裹体的低  $\delta^{13}\text{C}$  值报道也受到了质疑 (Lepland et al., 2005)。尽管如此, ISB 浊流成因的变质沉积岩的低  $\delta^{13}\text{C}$  值 (Rosing, 1999) 仍被广泛接受为生物成因, 可能是地球生命最古老的化学证据 (Banerjee et al., 2006)。

地质记录中最古老的生物实体化石来自于澳大利亚西南部 Pilbara 克拉通 3.465 Ga 的变质沉积岩 (Apex Chert), 激光拉曼光谱解释为细丝状的微体化石 (Schopf, 1993; Schopf et al., 2002)。然而, Garcia-Ruiz 等 (2003) 的研究表明, 形态相似的细丝状微体构造可以由无机过程产生, 明确质疑了燧石细丝状构造生物成因解释的唯一性。另外, Brasier 等 (2002) 将燧石中的细丝状构造解释成无定形石墨无机合成和热液脉中有机化合物产生两种成因。

南非 Barberton 绿岩带保存特别完好的枕状熔岩和枕间玻质碎屑岩 (3.4~3.5 Ga) 包含了与现代洋壳和年轻蛇绿岩枕状熔岩玻璃边缘中微生物活动形成的大小、形状和分布相似的结构, 含有丰富的 C、N、P 等元素, 碳同位素较晶体内部轻, 所有这些形态、地球化学和同位素证据均指示太古宙玄武质玻璃遭受了微生物参与的改造。水下火山岩石成为寻找早期生命的新思路 (Banerjee et al., 2006)。

发现于 Warrawoona 群约 3.5 Ga 的叠层石是否属蓝藻或蓝菌 (Cyanobacteria) 成因受到了越来越多的怀疑, 相当一部分人认为其可能与古菌类 (Archaea) 中的甲烷菌 (methanogens) 活动相关, 是一种生物—沉积构造, 并不具有生氧光合作用的功能。

关于地球上早期生命和早期光合作用的争论一直在持续着, 由于缺乏令人信服的证据, “地球上最早的生命和光合作用究竟从什么时候开始”, 成为一个悬而未决的问题。然而, Brocks 等 (1999, 2003a) 在澳大利亚开展的太古代地层生物标志化合物研究, 似乎掀开了“冰山”之一角, 为生命演化的研究提供了新的技术和方法。

### 3 不同时期生物标志化合物特征

“寒武纪生命大爆发”前的生物标志化合物研究, 比较重要的研究成果体现在三个地区: 澳大利亚西部 Hamersley 盆地 (2.78 Ga) (Brocks et al., 1999, 2003a)、澳大利亚北部 McArthur 群 (1.64 Ga) (Brocks et al., 2005a) 和中国蓟县 (1.73~0.85 Ga) (Li et al., 2003)。不同地区生物标志物具有许多共同之处, 但也各具特色。

#### 3.1 澳大利亚西部 Hamersley 盆地 (2.78 Ga)

澳大利亚西部 Hamersley 盆地 2.78 Ga 的新太古代 (Brocks et al., 2003a) 干酪根热解与岩石抽提物的芳烃分子特征、同位素组成相似 (Brocks et al., 2003c), 反映了有机质的原地性质。在沥青中检测到烷烃、无环类异戊二烯烃、萜烷、甾烷等多种生物标志化合物 (Brocks et al., 1999, 2003a)。

##### 3.1.1 烷烃

最丰富的碳氢化合物是正构烷烃: 链长一般为 9~23 个碳原子的同系物, 呈单峰态分布, 以低分子量同系物为主, 没有奇偶优势。与正构烷烃相同质量范围的甲基烷烃含量丰富, 检测出的所有可能异构体的浓度几乎相等, 没有末端或中间支链的单甲基烷烃优势。烷基环烷烃的浓度较低, 其相对分布与正构烷烃相似 (Brocks et al., 2003a)。

##### 3.1.2 无环类异戊二烯烃

包含了相似浓度  $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{16}$ 、 $\text{C}_{18}$ 、 $\text{C}_{19}$  和  $\text{C}_{20}$  无环类异戊二烯烃,  $\text{C}_{17}$  和  $>\text{C}_{20}$  的无环类异戊二烯烃则没有检测到 (Brocks et al., 2003a)。

##### 3.1.3 萜烷

许多太古宙沥青检测出  $\text{C}_{19} \sim \text{C}_{25}$  的  $13\beta(\text{H})$ 、 $14\alpha(\text{H})$ -三环萜, 而  $>\text{C}_{25}$  的三环萜尽管可能存在, 但没有被检测出来。

在所有太古宙沥青中检测出藿烷, 识别出的结构包括  $\text{C}_{27} \sim \text{C}_{35}$  的  $17\alpha(\text{H})$ 、 $21\beta(\text{H})$ -藿烷系列和  $\text{C}_{29} \sim \text{C}_{36}$  的  $2\alpha$ -甲基藿烷、 $3\beta$ -甲基藿烷。几种  $17\beta(\text{H})$ 、 $21\alpha(\text{H})$ -藿烷异构体 (莫烷)、重排藿烷和新藿烷也以较低的浓度被检测出来 (Brocks et al., 2003a)。在大多数其他的前寒武纪沥青中, 藿烷的异构体和同系物分布类似 (Summons et al., 1988a, 1988b; Pratt et al., 1991), 具有较高浓度的 A 环甲基化同系物, 这与大多数显生宙样品不同。

##### 3.1.4 甾烷

包含许多  $\text{C}_{26} \sim \text{C}_{30}$  规则、重排、A 环甲基化甾烷 (Brocks et al., 2003a), 太古宙甾类分布事实上与古

元古代到现在岩石中的甾类区别不开 (Summons et al., 1988b, 1990, 1992; Pratt et al., 1991)。

Mt McRae 页岩和 Brockman 含铁建造中干酪根的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  值为  $-32\% \sim -35\%$ , 比正构烷烃轻  $2\% \sim 6\%$ ; 上 Fortescue 群一下 Hamersley 群  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  值为  $-37\% \sim -47\%$ , 比正构烷烃轻  $11\% \sim 21\%$ 。无环类异戊二烯烃姥鲛烷和植烷的  $\delta^{13}\text{C}$  值比正构烷烃轻  $3\%$  (Brocks et al., 2003a)。

### 3.2 北澳大利亚 McArthur 群 (1.64 Ga)

澳大利亚北部 McArthur 群 (1.64 Ga) 检测出的生物标志物明显与太古宙不同, 其特征为:

无环类异戊二烯烃: 带有 15~20 个碳原子的规则无环类异戊二烯烃含量丰富, 而带有 21~25 个碳原子的无环类异戊二烯烃在一些样品中也存在。

类胡萝卜素: 在前寒武系地层中第一次检测出  $\text{C}_{40}$  类胡萝卜素: 番茄红烷、 $\beta$ -胡萝卜素和可能的  $\gamma$  胡萝卜素。

甲基藿烷类:  $3\beta$ -甲基藿烷含量相对丰富,  $\text{C}_{31}$ - $3\beta$ -甲基藿烷指数 ( $\text{C}_{31}$ - $3\beta$ -MHI) 平均为  $5.7\%$ , 而  $2\alpha$ -甲基藿烷含量低,  $\text{C}_{31}$ - $2\alpha$ -甲基藿烷指数 ( $\text{C}_{31}$ - $2\alpha$ -MHI)  $< 1\%$ 。

甾类:  $\text{C}_{26} \sim \text{C}_{29}$  甾烷接近于或低于检测标准  $1 \times 10^{-6}$  (Brocks et al., 2005a)。

### 3.3 中国蓟县 (1.73~0.85 Ga)

在蓟县剖面样品中检测出的生物标志化合物包括了大多数前寒武系沉积物中报道的生物标志化合物, 伽玛蜡烷指数 (伽玛蜡烷/ $\text{C}_{30}$  藿烷) 为  $1.23 \sim 2.03$ ,  $\text{C}_{35}$  升藿烷指数为  $1.47 \sim 7.3$ , 藿烷/甾烷一般为  $2.15 \sim 7.05$ 。值得注意的是在 1.73 Ga 的串岭沟组识别出伽玛蜡烷, 比 Summons 等 (1988b) 报道的早 0.9 Ga, 比 Peng 等 (1998) 报道的早 20Ma。在几乎所有样品中还检测出两个脱氢的松香烯异构体, 18-和 19-降松香-8, 11, 13-三烯 (Li et al., 2003)。

## 4 生物标志物的生物学意义

生物界可以分为三大类群: ①古细菌; ②真细菌; ③真核生物。它们的结构差异反映其生物化学的重要差别, 从而也导致了沉积记录中保留的分子化石的差异。

最有价值的生物标志化合物具特定的分类意义, 可以与特定种类的有机体之间建立成因联系 (Brocks et al., 2005b)。生物标志化合物与生物主体有机分子的结构差别很小, 在现存的活生物体中,

通常可以找到其前驱物, 但也有些生标无法找到其前驱物, 被称为“孤儿化石” (Brocks et al., 2005b)。根据沉积记录中生物标志化合物的分布, 推断不同地质历史时期的古生态系统, 是应用分子化石研究生命演化的理论依据。生物标志化合物可以帮助重建主要微生物群的最早出现 (McCaffrey et al., 1994; Moldowan et al., 1994, 1998; Brocks et al., 2005a)、记录生物多样性的灾难性损失 (Grice et al., 2005)。

### 4.1 生物标志化合物及其前驱物

#### 4.1.1 正构烷烃

近代沉积物中的直链脂类主要反映了植物蜡 (Hedberg, 1968)、聚甲基生物高聚物, 如真核藻类 (Tegelaar et al., 1989)、细菌和真核生物的细胞膜脂类 (如磷脂、鞘脂) 的输入。对于志留纪以前的沉积岩来说, 正构烷烃的植物蜡来源明显可以被排除在外; 在新元古代以前, 聚甲基生物高聚物可能仅扮演了很微小的角色。因此细菌和真核细胞膜组成的直链脂类是太古宙正构烷烃的最可能来源 (Brocks et al., 2003b)。

#### 4.1.2 藿类

(1)  $2\alpha$ -甲基藿烷: 在 C-2 位上甲基化的  $\text{C}_{36}$ -藿类多醇是现存蓝藻或蓝菌、prochlorophytes (原绿藻) 中普遍而丰富的细胞膜组成 (Rohmer et al., 1984; Simonin et al., 1996; Summons et al., 1999)。 $\text{C}_{31}$ -2-甲基藿类也出现在粉红色素甲基营养菌中, 例如, 甲基细菌 *organophilum* (Bisseret et al., 1985; Knani et al., 1994)、固氮细菌 *Azotobacter* 和 *Beijerinckia* 类中 (Vilcheze et al., 1994)。然而, 带有扩展侧链且含 31 个以上碳原子的 2-甲基藿类可能是判断蓝藻或蓝菌出现的主要标志物 (Summons et al., 1999)。(2)  $3\beta$ -甲基藿烷: 在 C-3 位上甲基化的细菌藿类多醇已经从甲烷营养菌、甲基营养菌和醋酸菌中分离出来 (Rohmer et al., 1984, 1986; Zundel et al., 1985; Simonin et al., 1994)。 $3\beta$ -甲基藿类是微嗜气甲烷养菌、甲基养菌和醋酸菌的特定标志物 (Zundel et al., 1985; Summons et al., 1992)。澳大利亚北部 McArthur 群 Barney Creek 组 (BCF) 的高丰度的  $3\beta$ -甲基藿烷可能来源于微嗜气性原菌, 特别是 I 型甲烷营养菌 (Brocks et al., 2005a)。

#### 4.1.3 甾类

甾烷是甾醇的成岩和后生改变产物。在大多数真核生物中, 甾醇是丰富的细胞膜成分。羊毛甾烷

有两个普通的成岩前驱物,羊毛甾醇(由动物和真菌产生)和 cycloartenol (由植物生化合成)。酶氧化角鲨烯环化酶(OSC)促进了化合物氧化角鲨烯前驱物中羊毛甾醇和 cycloartenol 的形成。OSC 也可以出现在至少三种细菌中: *Methylococcales* (Bird et al., 1971)、*Myxococcales* (Kohl et al., 1983) 和 *Planctomycetales* (Pearson et al., 2003), 其中有几种可产生羊毛甾醇。由羊毛甾醇衍生而成的羊毛甾烷并不是真核生物特有的生物标志化合物,而是真核细胞和细菌共有的生物标志化合物。

然而,在仅有的几种具有甾类生物合成能力的细菌(甲基营养菌 *Methylosphaera sp.* 和 *Methylococcus capsulatus*, myxobacteria 菌的几个种,如 *Nannocystis exedens*, 可能还有 *Mycobacterium* 的一些种)中, *M. capsulatus* 以不饱和型式只合成 4-甲基甾醇和 4,4-二甲基甾醇,但不能甲基化植醇侧链(Bird et al., 1971; Jahnke et al., 1986; Summons et al., 1992); *Nannocystis exedens* 只产生  $C_{27}$ -胆甾醇(Kohl et al., 1983),也不具有甲基化侧链的生物合成能力。在侧链 C-24 位上具甲基取代的甾类仍被作为真核细胞的特有标志物,因为还没有发现细菌具烷基化甾类侧链的生物合成能力(Brocks et al., 2003b; Volkman, 2003)。

#### 4.1.4 类胡萝卜素类

在活的生物体中,只有海绵能产生带有 renieratane 和 renierapurpurane 骨架的类胡萝卜素,它们可能来源于不知名的细菌海绵共生体(Brocks et al., 2004)。相反, chlorobactane 和 isorenieratane 的生物前驱物,光合营养的色素(羟基-) chlorobactene 和 isorenieratene 被很好地记录下来(Brocks et al., 2004),在澳大利亚北部 McArthur 群 Barney Creek 组的深水环境中,这些类胡萝卜素分别来源于浮游 Chlorobiaceae 的绿、棕色色素生物。唯一已知的带有 okenane 骨架的天然产物是 okenone,一种仅在一些浮游紫硫细菌 Chromatiaceae 类中发现的红色色素(Van Gemerden, 1995)。

#### 4.1.5 无环类异戊二烯烃类

对于太古宙沥青,无环类异戊二烯烃的一个主要来源可能是少量古菌光养产生的  $\leq C_{20}$  类异戊二烯烃。太古宙沥青中丰富的  $2\alpha$ -甲基藿烷的存在可能与蓝菌的输入有关,据此可以认为,植烷和低碳类异戊二烯烃是叶绿素降解的产物。另外,缺乏  $C_{17}$

和  $C_{21}^+$  同系物,与规则  $C_{20}$  类异戊二烯烃的热降解一致(Haug et al., 1974)。太古宙细菌中无环类异戊二烯烃主要来自于光养菌,也可能有来自于古菌的  $< C_{21}$  类异戊二烯烃的贡献。而元古宙丰富的长链类异戊二烯烃 ( $> C_{20}$ ) 通常指示了古菌脂类,如喜盐生物、嗜热生物和产烷生物的输入(De Rosa et al., 1986; Petrov et al., 1990)。

#### 4.2 生命出现及演化的生物标志化合物证据

前寒武纪生物标志化合物具有许多与显生宙不同的特征,如正构烷烃比干酪根和无环类异戊二烯烃碳同位素重,含有丰富的  $2\alpha$ -甲基藿烷、 $3\beta$ -甲基藿烷等,说明前寒武纪的生物类别与显生宙的生物类别具有很大的差异。

Brocks 等(2003b, 2005b)根据太古宙的生物标志化合物重建当时的古生态系统并建立“生命的生标之树”。澳大利亚西部 Hamersley 盆地 2.78 Ga 的新太古代沥青中检测出高浓度的  $2\alpha$ -甲基藿烷和  $3\beta$ -甲基藿烷,从生物标志化合物方面证明了生命的存在;高浓度的  $2\alpha$ -甲基藿烷指示蓝藻或蓝菌是主要的初级生产者,产氧光合作用可以推到 2.7 Ga 以前。与现代分布相似的甾类的存在,说明在新太古代可能已经出现了真核生物(Brocks et al., 2003b)。

在生标分析的基础上, Brocks 等(2003b)重建了 Hamersley 盆地新太古代(2.78 Ga)生物的多样性;在新太古代已经出现了细菌、古菌和真核生物。细菌主要为蓝藻或蓝菌( $2\alpha$ -甲基藿烷是其生标)和甲烷营养菌、甲基营养菌、醋酸菌( $3\beta$ -甲基藿烷是它们的生标);古菌包括喜盐生物或产烷生物(2.8~2.5 Ga 干酪根严重消耗  $^{13}C$ ),同时含有 20~40 个碳原子的类异戊二烯烃也是古菌存在的标志;太古代虽没有发现真核生物的实体化石,甾烷、尤其是甲基甾烷的存在表明当时真核生物已经存在。

元古宙,至少是在新元古代以前的生物界,依然是以原核生物为主;澳大利亚北部(1.64 Ga)的生标指示其生物主要为甲烷菌、光能自养硫细菌,而真核生物很少;蓟县剖面(1.73~0.85 Ga)的藿烷/甾烷比值一般为 2.15~7.05,说明虽然存在真核生物,但原核生物仍然占据统治地位。

## 5 生物标志物的环境意义

生物体总是存在于一定的环境中,从生物体中继承下来的生物标志物保存在沉积体中,反映了生物体存在的环境。原始的环境指标包括氧化还原条

件、古盐度和含氧量等。解读岩石中的生物标志化合物信息,可以给出古代记录中水柱的含氧(Summons et al., 1986)、透光度(Leavitt et al., 1997)和盐度条件(Grice et al., 1998),记录主要地球化学旋回的波动和重组(Logan et al., 1995; Kuypers et al., 1999),说明全球气候变化事件(Brassell et al., 1986)等。

## 5.1 环境指标

### 5.1.1 氧气含量的指示剂

前寒武纪古环境中一项重要的环境指标是空气和水柱中的含氧量。太古宙沥青中包含了细菌藿类、 $2\alpha$ -甲基藿烷和甾醇等生物标志化合物。尽管藿类的生物合成不需要氧,但这些脂类从来没有在严格的厌氧环境中出现(Qurissou et al., 1987)。高浓度的蓝藻或蓝菌来源的  $2\alpha$ -甲基藿烷是透光带释氧的间接证据。现代真核细胞中甾醇的生物合成要求溶解氧的浓度等于约 1% PAL (PAL 指目前空气水平)(Chapman et al., 1983)。

### 5.1.2 盐度和氧化还原条件

在显生宙,常用的判断沉积环境的指标为:姥鲛烷/植烷比(Pr/Ph)、 $C_{35}$  升藿烷指数(Peters et al., 1991)和伽玛蜡烷指数,大量的伽马蜡烷指示有机质沉积时的强还原超盐度条件(Moldowan et al., 1985; Fu Jiamo et al., 1986)。在前寒武纪,除这些指标外,由于其特征的有机质输入,还有一些特殊的指标。

(1) 无环类异戊二烯化合物( $>C_{20}$ ): 高分子量无环类异戊二烯化合物,包括规则的(头—尾连接)碳数至  $C_{45}$  的类异戊二烯化合物(Albaiges, 1980)、伴有一个母体  $C_{40}$  化合物(二植烷)、头—头连接的低碳数类异戊二烯同系物,以及象角鲨烷( $C_{30}$ , 尾对尾)和番茄红烷( $C_{40}$ , 尾对尾)一类的各种单体化合物。头—头连接类异戊二烯化合物是古细菌输入的特征标志化合物,其中一些无环类异戊二烯化合物可以用作产甲烷菌的生物标志化合物( $C_{31}$ - $C_{40}$  头—头连接类异戊二烯化合物; Risatti et al., 1984; Rowland, 1990)。产甲烷菌仅发现于强还原条件,它们以厌氧发酵作用从有机质的各种氧化分解产物中获取能量。番茄红烷可能源于单个不饱和到多不饱和的  $C_{40}$ -类异戊二烯化合物,这些烯烃可能是在缺氧海相条件下作为硫键合物而被保存下来(de Leeuw et al., 1990)。角鲨烷已用来作为古细菌和超盐沉积环境的生物标志化合物(ten-Haven et al., 1988)。(2)  $\beta$ -胡萝卜素和类胡萝卜素: 类胡

萝卜素包括许多生物体中高度不饱和的化合物及其在石油中饱和的同类物。尽管这些化合物的生物前驱物在许多环境的光合营养有机体中普遍存在,但它们一般只保存在强还原条件下(Brocks et al., 2005a)。

### 5.1.3 其他指示

类胡萝卜素的生物前驱物 Chromatiaceae 与 Chlorobiaceae 具有生理学上的相似性。它们首选的生理学是还原硫的光合营养氧化。因此,在浮游环境中,它们只在透光带内(厌氧—有氧界面的薄层内)繁盛(Brocks et al., 2005a)。

## 5.2 早期生物生存的海洋环境

澳大利亚西部 Hamersley 盆地(2.78 Ga)的指标指示了晚太古代的环境,高浓度的蓝藻或蓝菌  $2\alpha$ -甲基藿烷和甾烷指示水柱中的含氧量已经达到一定的程度,约 1% PAL (Brocks et al., 2003b)。

Bekker 等(2004)认为第一次大气圈氧化最明显的转折是在 2.32 Ga。但在此之后的澳大利亚北部 McArthur 群(1.64 Ga) (Brocks et al., 2005a) 中检测出的  $C_{40}$  类胡萝卜素(番茄红烷、 $\beta$ -胡萝卜素和可能的  $\gamma$  胡萝卜素)和低于检测水平的甾烷浓度指示其沉积环境为缺氧、富硫化物、贫硫酸盐、高度分层的深水环境,不利于真核生物生存,氧气含量远远低于现在的水平(Brocks et al., 2005a)。中国蓟县(1.73~0.85 Ga)低的 Pr/Ph (13 个样品小于 0.8, 有 3 个样品大于 0.8, 分别为 0.85, 1.0 和 1.5)、高伽玛蜡烷指数(1.23~2.63)、高  $C_{35}$  升藿烷指示了高盐度、强还原和水体高度分层的环境(Li et al., 2003)。也就是说,虽然大气圈氧含量明显升高,但在海洋中,至少是深层仍处于缺氧环境,生标的表现与 Canfield(1998)、Anbar 等(2002)的认识是一致的。这时候形成了全球性的水体分层、低硫酸盐、静水、富  $H_2S$  的海洋环境(Rouxel et al., 2005)。

## 6 结束语

生物总是生存于一定的环境中,生物与环境协同演化。新太古代蓝藻或蓝菌的出现促进了大气圈的氧化。虽然在新太古代就出现了真核生物,但海洋氧化的滞后明显制约了真核生物的发展,导致在 2.78~0.6 Ga 长达 20 多亿年的时间里,生物演化缓慢。

在生物标志化合物中,仍有许多化合物还没有找到其对应的前驱物,如三环萜等,如果能寻找到这

些“孤儿化石”的生物前驱物,则必将推动生命演化与古环境的研究。

前人研究的焦点多集中在最早期生命和环境,而对于中—新元古代的研究却比较少,中国是元古代地层发育最好的地区之一,华北地区从中元古代(1.8 Ga)开始发育的沉积盖层,是在古老变质岩系之上发育的第一个沉积盖层,是一套巨厚的、完整的没有变质的沉积岩系,河北蓟县剖面发育最好,沉积厚度达 11000m,成为我国北方的标准地层剖面,也是世界上典型剖面之一。华南地区从晚元古代(800Ma)开始发育沉积盖层(包括南华系和震旦系)。中国又拥有“寒武纪生命大爆发”的丰富化石记录,在中国开展前寒武纪生命演化具有得天独厚的条件。

### 参 考 文 献 / References

- 侯先光,冯向红. 1999. 澄江生物化石群. *生物学通报*, 34(12):6~8.
- 张文堂. 1997. 寒武纪生命扩张及澄江动物群的意义. *地学前缘*, 4(3~4):117~121.
- Albaiges J. 1980. Identification and geochemical significance of long chain acyclic isoprenoid hydrocarbons in crude oils. In: Douglas A G and Maxwell J R. eds. *Advances in Organic Geochemistry 1979*. Oxford, Pergamon; 19~28.
- Anbar A D, Knoll A H. 2002. Sulfur isotopes as paleoenvironmental indicators; evolutionary implications. *Geological Society of America*, 34(6): 221.
- Banerjee N R, Furnes H, Muehlenbachs K, Staudigel H, de Wit M. 2006. Preservation of ~3.4~3.5 Ga microbial biomarkers in pillow lavas and hyaloclastites from the Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Earth and Planetary Science Letters*, 241: 707~722.
- Bekker A, Holland H D, Wang P L, Rumble III D, Stein H J, Hannah J L, Coetzee L L, Beukes N J. 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature*, 427: 117~120.
- Bird C W, Lynch J M, Pirt F J, Reid W W, Brooks C J W, Middleditch B S. 1971. Steroids and squalene in *Methylococcus capsulatus* grown on methane. *Nature*, 230: 473~474.
- Bisseret P, Zundel M, Rohmer M. 1985. 2-Methylhopanoids from *Methylobacterium organophilum* and *Nostoc muscorum*, a new series of prokaryotic triterpenoids. *Eur. J. Biochem.*, 150: 29~34.
- Brasier M D, Green O R, Jephcoat A P, Kleppe A K, van Kranendonk M J, Lindsay J F. A. Steele, Grassineau N V. 2002. Questioning the evidence of Earth's oldest fossils. *Nature*, 416: 76~81.
- Brassell S C, Eglinton G, Marlowe I T, Paumann U, Sarnthein M. 1986. Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature*, 320: 129~133.
- Brocks J J, Buick R, Logan G A, Summons R E. 2003a. Composition and syngeneity of molecular fossils from the 2.78~2.45 billion year old Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67: 4289~4319.
- Brocks J J, Buick R, Summons R E, Logan G A. 2003b. A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78~2.45 billion year old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67: 4321~4335.
- Brocks J J, Logan G A, Buick R, Summons R E. 1999. Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes. *Science*, 285: 1033~1036.
- Brocks J J, Love G D, Snape C E, Logan G A, Summons R E, Buick R. 2003c. Release of bound aromatic hydrocarbons from late Archean and Mesoproterozoic kerogens via hydrolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67: 1521~1530.
- Brocks J J, Love G D, Summons R E, Knoll A H, Logan G A, Bowden S A. 2005a. Biomarker evidence for green and purple sulphur bacteria in a stratid Paleoproterozoic sea. *Nature*, 437: 866~870.
- Brocks J J, Pearson A. 2005b. Building the biomarker tree of life. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 59: 233~258.
- Brocks J J, Summons R E. 2004. Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. In: Schlesinger W H. ed. *Treatise on Geochemistry Vol 8, Biogeochemistry*. Oxford: Elsevier—Pergamon, 63~115.
- Canfield D E. 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature*, 396: 450~453.
- Chapman D J, Schopf J W. 1983. Biological and biochemical effects of the development of an aerobic environment. In: Schopf J W ed. *Earth's Earliest Biosphere, Its Origin and Evolution*. Princeton: Princeton University Press, 302~320.
- Cloud P E. 1948. Some problems and patterns of evolution exemplified by fossil invertebrates. *Evolution*, 2(4): 322~350.
- de Leeuw J W, Sinninghe Damste J S. 1990. Organic sulfur compounds and other biomarkers as indicators of paleosalinity. In: Orr W L and White C M. eds. *Geochemistry of Seeped Fossil Fuels*. American Chemical Society Symposium Series, 429. Washington D C, 417~443.
- De Rosa M, Gambacorta A, Gliozzi A. 1986. Structure, biosynthesis and physicochemical properties of archaeobacterial lipid. *Microbiol. Rev.*, 50: 70~80.
- Farquhar J, Bao H, Thieme M. 2000. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science*, 289: 756~758.
- Fu Jiamo, Sheng Guoying, Peng Ping'an, Brassell S C, Eglinton G, Jiang J. 1986. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China. *Organic Geochemistry*, 10: 119~126.
- Garcia-Ruiz J M, Hyde S T, Carnerup A M, Christy A G, van Kranendonk M J, Welham N J. 2003. Self-assembled silica-carbonate structures and detection of ancient microfossils. *Science*, 302: 1194~1197.
- Grice K, Cao C, Love G D, Bötcher M E, Twitchett R J, Grosjean E, Summons R E, Turgeon S C, Dunning W, Jin Y. 2005. Photic zone euxinia during the Permian—Triassic superanoxic event. *Science*, 307: 706~709.
- Grice K, Schouten S, Nissenbaum A, Charrach J, Sinninghe Damsté J S. 1998. Isotopically heavy carbon in the C<sub>21</sub> to C<sub>25</sub> regular isoprenoids in halite-rich deposits from the Sdom Formation, Dead Sea Basin, Israel. *Org. Geochem.*, 28: 349~359.
- Haug P, Curry D J. 1974. Isoprenoids in Costa Rican seep oil.

- Geochim. Cosmochim. Acta, 38: 601~610.
- Hedberg H D. 1968. Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 52(5): 736~750.
- Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P, Schrag D P. 1998. A Neoproterozoic snowball Earth. *Science*, 281: 1342~1346.
- Jahnke L L, Nichols P D. 1986. Methyl sterol and cyclopropane fatty acid co. position of *Methylococcus capsulatus* grown at low oxygen tensions. *J. Bacteriol.*, 167(1): 238~242.
- Kasting J F. 2001. The rise of atmospheric oxygen. *Science*, 293: 819~820.
- Kirschvink J L. 1992. Late Proterozoic low-latitude global glaciation; The snowball Earth. In: Schopf J W, Klein C. eds. *The Proterozoic Biosphere*. Cambridge: Cambridge University Press, 51~52.
- Knani M, Corpe W A, Rohmer M. 1994. Bacterial hopanoids from pink-pigmented facultative methylotrophs (PPFMs) and from green plant surfaces. *Microbiology*, 140: 2755~2759.
- Kohl W, Gloe A, Reichenbach H. 1983. Steroids from the myxobacterium *Nannocystis exedens*. *J. Gen. Microbiol.*, 129: 1629~1635.
- Kuypers M M M, Pancost R D, Sinninghe Damsté J S. 1999. A large and abrupt fall in atmospheric CO<sub>2</sub> concentration during Cretaceous times. *Nature*, 399: 342~345.
- Leavitt P, Vinebrooke R D, Donald D B, Smol J P, Schindler D W. 1997. Past ultraviolet radiation environments in lakes derived from fossil pigments. *Nature*, 388: 457~459.
- Lepland A, Arrhenius G, Cornell D. 2002. Apatite in the Early Archean Isua supracrustal rocks, southern West Greenland; its origin, association with graphite and potential as a biomarker. *Precambrian Res.*, 118: 221~241.
- Lepland A, van Zuilen M A, Arrhenius G, Whitehouse M, Fedo C M. 2005. Questioning the evidence for earth's earliest life—Akilia revisited. *Geology*, 33: 77~79.
- Li C, Peng P A, Sheng G Y, Fu J M, Yan Y Z. 2003. A molecular and isotopic geochemical study of Meso-to Neoproterozoic (1.73~0.85 Ga) sediments from the Jixian section, Yanshan Basin, North China. *Precambrian Res.*, 125: 337~356.
- Logan G A, Hayes J M, Hieshima G B, Summons R E. 1995. Terminal Proterozoic reorganisation of biogeochemical cycles. *Nature*, 376: 53~56.
- McCaffrey M A, Moldowan J M, Lipton P A, Summons R E, Peters K E, Jeganathan A, Watt D S. 1994. Paleoenvironmental implications of novel C<sub>30</sub> steranes in Precambrian to Cenozoic age petroleum and bitumen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 529~532.
- Megonigal J P, Hines M E, Visscher P T. 2004. Anaerobic metabolism; linkages to trace gases and aerobic processes. In: Schlesinger W H. ed. *Treatise on Geochemistry Vol. 8, Biogeochemistry*. Oxford: Elsevier—Pergamon, 317~424.
- Moldowan J M, Dahl J E P, Huizinga B J, Fago F J, Hickey L J, Peakman T M, Taylor D W. 1994. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science*, 265: 768~771.
- Moldowan J M, Seifert W K, Gallegos E J. 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *AAPG*, 69: 1255~1268.
- Moldowan J M, Talyzina N M. 1998. Biogeochemical evidence for dino agellate ancestors in the Early Cambrian. *Science*, 281: 1168~1170.
- Ourisson G, Rohmer M, Poralla K. 1987. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. *Ann. Rev. Microbiol.*, 41: 301~333.
- Pearson A, Budin M, Brocks J J. 2003. Phylogenetic and biochemical evidence for sterol synthesis in the bacterium *Gemmata obscuriglobus*. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 100: 15352~15357.
- Peng P A, Sheng G Y, Fu J M, Yan Y Z. 1998. Biological markers in 1.7 billion year old rock from the Tuanshanzi Formation, Jixian strata section, North China. *Org. Geochem.*, 29: 1321~1329.
- Peters K E, Moldowan J M. 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, 64: 925~931.
- Petrov A A, Vorobyova N S and Zemskova Z K. 1990. Isoprenoid alkanes with irregular "head-to-head" linkages. *Organic geochemistry*, 16: 1001~1005.
- Pratt L M, Summons R E, Hieshima G B. 1991. Sterane and triterpane biomarkers in the Precambrian Nonesuch Formation, North American Midcontinent Rift. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 911~916.
- Risatti J B, Rowland S J, Yan D A, Maxwell J R. 1984. Stereochemical studies of acyclic isoprenoids—III. Lipids of methanogenic bacteria and possible contributors to sediments. *Organic Geochemistry*, 6: 93~104.
- Rohmer M, Ourisson G. 1986. Unsaturated bacteriohopanepolyols from *Acetobacter aceti* spp. *xylum*. *J. Chem. Res.*, (S): 356~357.
- Rohmer M, Bouvier-Nave P, Ourisson G. 1984. Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes. *J. Gen. Microbiol.*, 130: 1137~1150.
- Rosing M T. 1999. <sup>13</sup>C-depleted carbon microparticles in N3700—Ma sea-floor sedimentary rocks from West Greenland. *Science*, 283: 674~676.
- Rouxel O, Bekker A, Edwards K. 2005. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 549.
- Rowland S J. 1990. Production of acyclic isoprenoids hydrocarbons by laboratory maturation of methanogenic bacteria. *Organic Geochemistry*, 15: 9~16.
- Schidlowski M, Apple P W U, Eichmann R, Junge C E. 1979. Carbon isotope geochemistry of the 3.7 × 10<sup>9</sup> yr-old Isua sediments, West Greenland; implications for the Archean carbon and oxygen cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 189~199.
- Schopf J W, Kudrayavtsev A B, Agresti D G, Wdowiak T J, Czaja A D. 2002. Laser-Raman imagery of Earth's earliest fossils. *Nature*, 416: 73~76.
- Schopf J W. 1993. Microfossils of the Early Archean Apex chert: new evidence of the antiquity of life. *Science*, 260: 640~643.
- Simonin P, Jurgens U J, Rohmer M. 1996. Bacterial triterpenoids of the hopane series from the prochlorophyte *Prochlorothrix hollandica* and their intracellular localization. *Eur. J. Biochem.*, 241: 865~871.
- Simonin P, Tindall B, and Rohmer M. 1994. Structure elucidation

- and biosynthesis of  $3\beta$ -methylhopanoids from *Acetobacter europaeus*: Studies on a new series of bacterial triterpenoids. *Eur. J. Biochem.*, 225: 765~771.
- Summons R E and Powell T G. 1992. Hydrocarbon composition of the late Proterozoic oils of the Siberian Platform: Implications for the depositional environment of source rocks. In: Schidlowski M. ed. *Early Organic Evolution: Implications for Mineral and Energy Resources*. New York: Springer-Verlag, 296~307.
- Summons R E and Walter M R. 1990. Molecular fossils and microfossils of prokaryotes and protists from Proterozoic sediments. *Am. J. Sci.*, 290(A): 212~244.
- Summons R E, Brassell S C, Eglinton G, Evans E, Horodyski R J, Robinson N, Ward D M. 1988a. Distinctive hydrocarbon biomarkers from fossiliferous sediments of the Late Proterozoic Walcott Member, Chuar Group, Grand Canyon, Arizona. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 2625~2637.
- Summons R E, Jahnke L L, Hope J M, Logan G A. 1999. 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature*, 400: 554~557.
- Summons R E, Powell T G. 1986. Chlorobiaceae in Paleozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology. *Nature*, 319: 763~765.
- Summons R E, Powell T G, Boreham C J. 1988b. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, northern Australia; III. Composition of extractable hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1747~1763.
- Tegelaar E W, de Leeuw J W, Derenne S, Largeau C. 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 3103~3106.
- ten Haven H, de Leeuw J W, Sinninghe Damste J S, Schenck P A, Palmer S E, Zumberge J E. 1988. Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. In: Fleet A J, Kelts K, Talbot M R. eds. *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. Geological Society Special Publication No. 40, 123~130.
- Ueno Y, Yurimoto H, Yoshioka H, Komiya T, Maruyama S. 2002. Ion microprobe analysis of graphite from ca. 3.8 Ga metasediments, Isua supracrustal belt, West Greenland: relationships between metamorphism and carbon isotopic composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 1257~1268.
- van Zuilen M A, Lepland A, Arrhenius. 2002. Reassessing the evidence for the earliest traces of life. *Nature*, 418: 627~630.
- van Zuilen M A, Lepland A, Teranes J, Finarelli J, Wahlen M, Arrhenius G. 2003. Graphite and carbonates in the 3.8 Ga old Isua supracrustal belt, southern West Greenland. *PreCambrian Research*, 126: 331~348.
- Vilcheze C, Llopiz P, Neunlist S, Poralla K, Rohmer M. 1994. Prokaryotic triterpenoids: New hopanoids from the nitrogen-fixing bacteria *Azotobacter vinelandii*, *Beijerinckia indica* and *Beijerinckia mobilis*. *Microbiology*, 140: 2749~2753.
- Volkman J K. 2003. Sterols in microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotech.*, 60: 496~506.
- Zundel M and Rohmer M. 1985. Prokaryotic triterpenoids 3. The biosynthesis of  $2\alpha$ -methylhopanoids and  $3\beta$ -methylhopanoids of *Methylbacterium organophilum* and *Acetobacter pasteurianus* spp. *Eur. J. Biochem.*, 150: 35~39.

## Biomarker, Earlier Life and the Concurrent Environment

ZHOU Shuqing<sup>1)</sup>, HUANG Haiping<sup>1)</sup>, LIN Changsong<sup>1)</sup>, LI Cungui<sup>2)</sup>

1) School of Energy Resources, Chinese University of Geosciences, Beijing, 100083;

2) Oil Plant 4, Zhongyuan Petroleum Exploration Bureau, Puyang, Henan, 457073

### Abstract

In recent years, research on earlier life and the concurrent environment becomes a hot topic of geosciences. The study of biomarkers plays a more and more important role on the research of earlier life and the concurrent environment. Biomarkers detected from Precambrian include normal and branched alkanes, cyclohexylalkanes, adamantanes, acyclic isoprenoids, tricyclic terpanes, hopanes, and a diverse range of steranes and carotenoids. Different biomarker has different biological precursor and indicates different environment. Biomarker analysis can provide critical clues for their precursor composition and diagnostic tools for their environmental interpretation. Known biomarker assemble indicates that oxygen generating cyanobacteria and eukaryotes might exist 2.7Ga ago. However, the ocean remains oxygen deficiency and organisms are dominated by prokaryotes during Paleo and Mesoproterozoic. The existence of Cyanobacteria in the Archean did boost the atmospheric oxygenation and make eukaryotes be present, but the retention of oxygenation in ocean obviously restrains the development of eukaryotes, leading slow organism evolution in the long period of 2.0 Ga between 2.78 Ga and 0.6 Ga.

**Key words:** biomarker; earlier life; paleoenvironment; biological precursor; bacterium; oxygen content



