

东胜铀矿床中发现硫酸盐还原菌和硫氧化菌类脂

姜磊^{①②}, 蔡春芳^{①*}, 张永东^③, 茅晟懿^③, 孙永革^{③④}, 李开开^①, 向雷^{①②}, 张春明^⑤

① 中国科学院地质与地球物理研究所, 油气资源重点实验室, 北京 100029;

② 中国科学院研究生院, 北京 100049;

③ 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

④ 浙江大学地球科学系, 杭州 310027;

⑤ 长江大学地球化学系, 荆州 434023

* 联系人, E-mail: cai_cf@mail.iggcas.ac.cn

2011-09-13 收稿, 2011-12-16 接受

中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-JC102)和国家重点基础研究发展计划(2011CB808800)资助

摘要 鄂尔多斯盆地东胜铀矿砂岩中检测出丰富的 C₁₅~C₁₈ 脂肪酸. 这些脂肪酸可来自现代、古代生物, 甚至含有成矿时期保存下来的脂肪酸; 其中含有一定量的 i15:0, a15:0, a17:0, 并与 *Desulfobacter* 和 *Desulfobacter* sp. 特征生物标志化合物 i17:1 ω 7c 和 10Me16:0 脂肪酸共存, 反映矿床中存在硫酸盐还原菌(SRB). 较丰富的 16:1 ω 7c 和 18:1 ω 7c, 指示了 *Beggiatoa*, *Thioploca* 等硫氧化菌(SOB)来源. 矿床中存在硫酸盐还原菌这一推论, 与微化石、成矿时期黄铁矿硫同位素测试值表征结果是吻合的, 反映了铀成矿以来, 仍然适合于硫酸盐还原菌的生长. 硫酸盐还原菌可能直接降解石油烃, 或间接利用石油烃被其他微生物降解的产物, 产生富 ¹²C 的方解石以及明显不可分辨的复杂混合物鼓包(UCM), 并富集 25-降藿烷及去甲基三环萜烷系列化合物. 矿区存在硫氧化菌以及成矿期黄铁矿异常轻的硫同位素组成特征, 一致表明存在硫酸盐还原作用—硫化物氧化为硫酸盐—硫酸盐又被还原等多步反应过程.

关键词

脂肪酸
硫酸盐还原菌
硫氧化菌
石油厌氧氧化
东胜铀矿
鄂尔多斯盆地

砂岩型铀矿床中铀的储量(U₃O₈)占据了世界铀储量的 18%, 而且由于埋藏浅、开采成本低, 现已成为我国主要的铀矿床开采类型. 矿床中铀矿物多为沥青铀矿和铀石, 主要以 U(IV)存在. 一般认为, 铀矿物形成于低温下 U(VI)与有机质、黄铁矿和/或 H₂S 的反应^[1-4]; 其中 U(VI)来自地表水或大气水对富铀岩石的溶滤作用.

众多的研究者^[3,5-8]都发现一些铀矿床与油气存在空间的联系. 比如, 美国得州南部、二连盆地、开鲁盆地、松辽盆地北部、塔里木盆地等砂岩型铀矿床并不含碳质物质; 相反, 这些矿床, 要么其下伏地层具有油气藏, 要么与油气田毗邻. 然而, 迄今只有 Curiale 等人^[9]和 Cai 等人^[10,11]给出生物标志化合物和碳同位素证据, 显示油气参与了铀成矿作用.

另一方面, 实验研究表明铁还原菌和硫酸盐还原菌(SRB)能利用 U(VI)作为呼吸作用的电子受体, 将其还原成 U(IV)^[12-14]. 然而, 铀矿床中生物铀矿化的直接证据非常少. 以前, Milodowski 等人^[5]和 Min 等人^[15]主要基于化石形态证据, 来论证生物铀矿化作用. 最近, Cai 等人^[10,11]则从矿物学和地球化学两方面给出了强有力证据^[16], 证明了硫酸盐还原菌参与了我国东胜卷型铀矿床的形成. 该矿床最近期的成矿年龄为 9.8~22 Ma, 由于没有证据显示矿床形成后物理化学条件发生了重大变化, 所以, 成矿以来微生物种群也很可能没有明显变化; 同时, 矿床中保存着微化石^[10]、毗邻泥岩中检测出脂肪酸甲酯^[17], 这些均表明该矿床中可能还保存着硫酸盐还原菌类脂生物标志化合物.

本文通过分析东胜铀矿砂岩中石油烃及类脂脂肪酸等生物标志化合物, 试图鉴别是否存在 SRB 等细菌, 查找其他微生物活动的证据, 从而进一步阐明该区铀矿的成因机制。

1 地质概况

鄂尔多斯盆地是我国大型沉积盆地之一, 面积约为 $25 \times 10^5 \text{ km}^2$, 横跨陕、甘、宁、晋及内蒙古五省区, 盆地周围山系发育, 东以吕梁山为界, 南临秦岭褶皱带, 西临贺兰山、六盘山, 北缘为狼山、阴山、大青山等, 是在古生代海相及海陆过渡相前陆沉积盆地之上, 叠加了中生代陆相拗陷沉积的叠合克拉通向斜盆地, 富含煤、石油、天然气和铀等多种能源。

东胜砂岩型铀矿位于鄂尔多斯盆地伊盟隆起东部(图 1(a)), 含矿层为中侏罗统直罗组下段辫状河相灰色、灰白色、灰绿色中粗砂岩为主, 含有丰富的黄铁矿集合体、油气包裹体。盆地内发育多套烃源岩, 包括奥陶系海相碳酸盐、石炭-二叠系煤系地层、上三叠统延长组湖相暗色泥岩, 其中延长组为陕北斜坡构造单元中生界油藏石油烃的主要来源。东胜砂岩中的石油烃很可能来自与陕北斜坡延长组沉积环境类似的烃源岩^[10,18,19], 尽管研究区缺失这样的源岩。受中生代的印支-燕山运动和新生代的喜山运动影响, 盆地北部断层发育, 是下部油气流体向上运移的主要通道。埋藏-热史恢复显示, 直罗组经历的最高古

地温不超过 70°C ^[11], 适合于微生物的生长与繁殖。

2 样品采集与测试方法

本研究中 5 个样品都采自中侏罗统直罗组, 为灰色、灰白色、灰绿色矿化砂岩, 主要分布于灶火壕、孙家梁和沙沙圪台矿区(图 1(b)). 在室内, 分别分析了其中的脂肪酸成分及饱和烃组分。

2.1 脂肪酸提取与色谱-质谱(GC-MS)分析

脂肪酸提取方法与段毅等人^[20]类似, 砂岩样品先粉碎, 而后取适量进行 TOC 测定, 称约 70~100 g 重碎样, 加入二氯甲烷和甲醇混合溶剂(2:1), 进行索氏抽提, 抽提物加入一定量的正十七酸后以 KOH/甲醇溶液皂化, 分离出中性组分后酸化萃取得到脂肪酸组分。然后通过加入三氟化硼甲醇溶液将脂肪酸转化为脂肪酸甲酯进行 GC-MS 分析。确定单个不饱和脂肪酸甲酯双键位置, 是利用 GC-MS 分析这些化合物的二甲基二硫化物的加成物来进行的^[21]。

GC-MS 分析方法与张永东等人^[22]类似: 脂肪酸衍生化产物通过连有 Thermo Scientific TRACE GC ULTRA 气相色谱的 Thermo Scientific DSQ II 进行测定。气相色谱分离通过 HP-1 毛细管柱($60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)进行。升温程序为 70°C 始温, 恒温 5 min, 然后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到 290°C , 恒温 20 min。氦气为载气, 流速为 $1.1 \text{ mL}/\text{min}$ 。离子源温度为 250°C , EI 模式, 70 eV 。扫描方式为全扫描。以

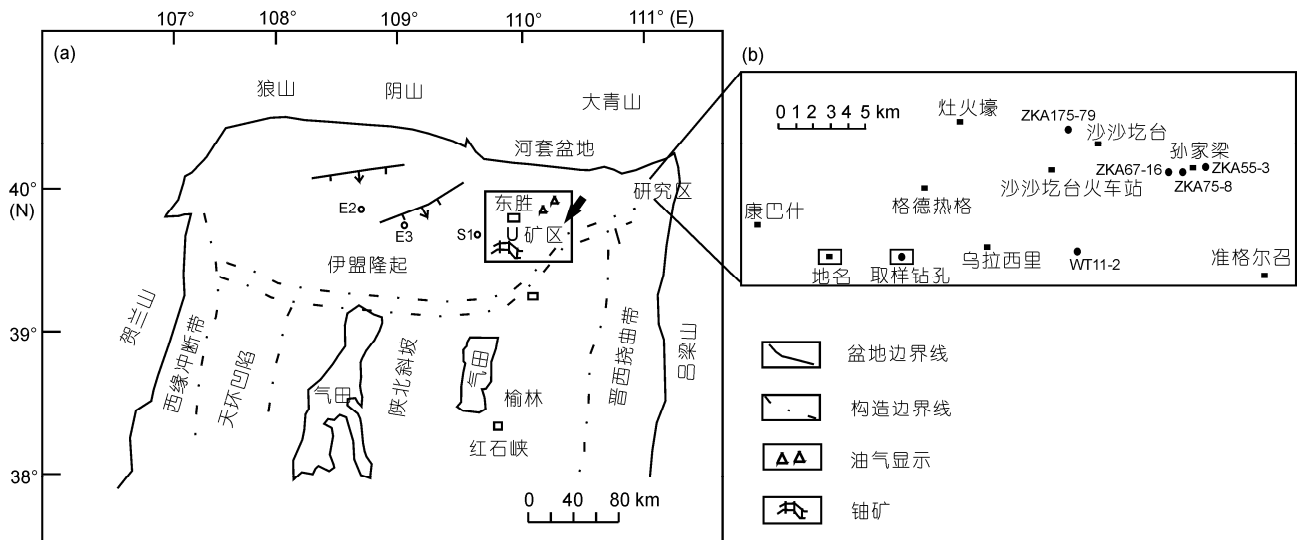


图 1 鄂尔多斯盆地北部东胜铀矿矿区位置图(a)和钻孔位置图(b)

17:0 脂肪酸为内标(IS), 进行定量分析.

鉴定各脂肪酸化合物是通过分析质谱图、保留时间, 并与文献报道结果^[20,23-27]对比而获得的.

脂肪酸以“A:BωC”的形式命名, 其中“A”代表总碳数, “B”代表双键数, “C”代表离脂肪酸末端最近的不饱和键的碳数. 后缀“c”代表顺式异构, “t”代表反式异构. 前缀“i”, “a”和“Me”分别代表异构、反异构甲基支链和中间的甲基支链.

2.2 饱和烃分离与 GC-MS 分析

将样品磨碎至 200 目以下, 用二氯甲烷进行索氏抽提. 将抽提物进行硅胶柱层析, 分别得到烷烃组分、芳烃组分和非烃组分. 饱和烃的 GC-MS 分析是在 HP6890/5973MSD 上进行的, 色谱柱为 HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气为氦气(1.0 mL/min); 升温程序为: 50℃恒温 1 min, 然后以 3℃/min 的升温速率升至 310℃, 恒温 18 min. 采用多离子、全扫描两种检测方法.

3 测试结果

3.1 脂肪酸化合物分布特征

在所分析的铀矿砂岩以游离、吸附和流体包裹体等 3 种形式存在的有机质中, 检测到 25 种脂肪酸化合物, 碳数分布在 C₁₂~C₂₂ 之间. 主要由饱和脂肪酸、支链饱和脂肪酸及单个不饱和脂肪酸组成, 以低碳数(<C₁₈)为主, 具明显的偶数碳优势, 并有少量的高碳脂肪酸及多个不饱和脂肪酸. 没有检测到环状脂肪酸及 C₂₂ 以上的脂肪酸(图 2 和 3, 表 1). 各类脂肪酸的分布特点如下:

饱和脂肪酸中, 16:0 含量最高(图 4(a)). 支链饱和脂肪酸中, 以 i15:0, a15:0 和 a17:0 等异构(i)和反异构(a)脂肪酸为主(图 4(b)). 此外, 还在所有样品中均检测到 16:1ω7, 18:2 iso, 18:1ω7 等不饱和脂肪酸, 还在部分样品中还检测到 14:1ω7, 15:1 iso 或 i17:1ω7c 等, 其中丰度最高为 16:1 与 18:1 脂肪酸的同分异构体(图 4(c)).

脂肪酸总浓度介于 405~4375 ng/g(n=5)之间. 其中, i15:0, a15:0, a17:0 等支链饱和脂肪酸总浓度为 0~150 ng/g(n=5), 单个不饱和脂肪酸以 16:1ω7c 和 18:1ω7c 为主, 其浓度为 140~1400 ng/g(n=5)(表 1). 有意义的是, 还检测到了 i17:1ω7, 其含量主要为

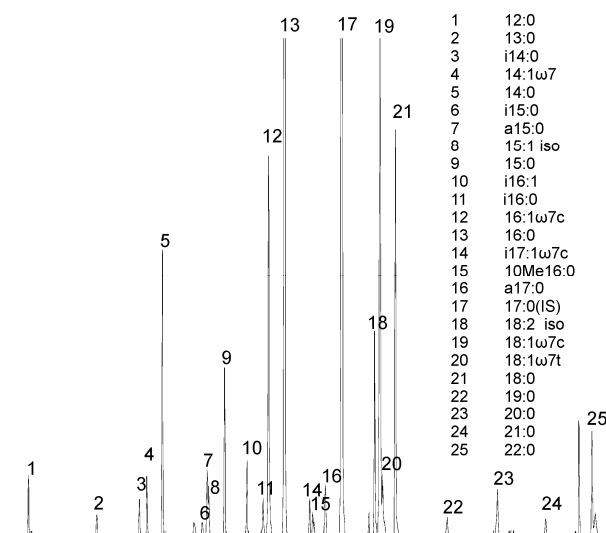


图 2 直罗组砂岩中的脂肪酸毛细柱色谱图

7~30 ng/g(n=5) 以及 10Me16:0, 主要为 4~14 ng/g (n=5). 10Me16:0 脂肪酸, 其质谱图以 m/e 284 为分子离子峰, 以 m/e 74 为主峰, 特征峰包括 m/e 129, 130, 149, 167, 171 和 199, 类似于文献报道值^[28](图 5).

3.2 石油烃分布特征

本研究中, 新检测了 4 个砂岩样品, 发现石油饱和和烃($m/z=85$)中含有不可分辨复杂混合物鼓包(UCM), 其 Pr/nC₁₇ 和 Ph/nC₁₈ 比值分别介于 0.52~0.9 和 0.50~0.94 之间(图 6(a), 表 2). 该石油烃含 C₂₆~C₂₉ 17α, 21β 25-降藿烷和 C₂₈~C₂₉ 去甲基三环萜烷(图 6(b), (c)). C₂₉ 17α, 21β 25 降藿烷(29DH)相对富集, 29DH/30H (30H=C₃₀ 17α, 21β 藿烷)比值范围 0.15~0.16, 29DH/29H (29H=C₂₉ 17α, 21β 30-降藿烷)比值范围 0.30~0.33(表 2). 这与 Cai 等人^[10] 分别分析该区吸附烃和流体包裹体所获取的结果类似.

4 讨论

4.1 脂肪酸化合物来源分析

沉积物中的脂肪酸化合物可能来自陆生高等植物、浮游生物、微生物及动物, 还可以来自微生物的合成作用. 研究区砂岩及其中的油气均来自陆相沉积环境^[10], 可以排除海洋生物的贡献. 矿床中所检测出的脂肪酸应主要是来自细菌, 证据包括: (1) 陆相高等植物的叶蜡主要由长链(>C₂₅)的烷基脂肪酸组成^[29]; 所有样品中均没有检测到这类脂肪酸, 说明

表 1 铀矿砂岩中脂肪酸成分、绝对含量及相对摩尔百分比^{a)}

	ZKA55-3-1-1		ZKA67-16-3		ZKA75-8		ZK175-79-1		WT11-2	
深度(m)	137.5		137.2		123.2		152.1		159.8	
U($\mu\text{g/g}$)	110		115		80		60		90	
抽提量(g)	95.37		78.99		97.10		68.51		69.50	
名称	含量 (ng/g)	mol%	含量 (ng/g)	mol%	含量(ng/g)	mol%	含量(ng/g)	mol%	含量(ng/g)	mol%
12:0	45	1.02	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
13:0	15	0.35	0	0.00	4	0.23	4	0.16	0	0.00
i14:0	33	0.76	0	0.00	6	0.37	8	0.32	0	0.00
14:1 ω 7c	49	1.12	0	0.00	7	0.42	7	0.27	0	0.00
14:0	254	5.80	68	3.25	57	3.31	71	2.74	15	3.60
i15:0	17	0.40	0	0.00	2	0.15	3	0.12	0	0.00
a15:0	48	1.10	13	0.61	10	0.56	15	0.57	0	0.00
15:1 iso	45	1.02	9	0.41	6	0.37	6	0.24	0	0.00
15:0	149	3.40	37	1.76	29	1.71	32	1.23	6	1.59
16:1	61	1.39	12	0.56	15	0.88	11	0.41	0	0.00
i16:0	13	0.30	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
a16:0	29	0.67	11	0.51	6	0.33	11	0.44	0	0.00
16:1 ω 7c	381	8.70	95	4.51	84	4.92	76	2.95	11	2.67
16:0	1313	30.02	872	41.56	619	36.16	1017	39.47	178	43.94
i17:1 ω 7c	30	0.68	9	0.42	9	0.50	7	0.28	0	0.00
10Me16:0	14	0.33	4	0.18	4	0.21	4	0.16	0	0.00
a17:0	58	1.32	15	0.70	13	0.78	15	0.58	0	0.00
17:0(IS)	0		0		0		0		0	
18:2 iso	190	4.35	71	3.36	58	3.37	89	3.45	13	3.13
18:1 ω 7c	903	20.65	500	23.83	450	26.25	657	25.50	125	30.92
18:1 ω 7t	75	1.71	36	1.74	27	1.59	91	3.55	7	1.67
18:0	370	8.47	234	11.14	180	10.52	289	11.23	51	12.49
19:0	28	0.63	12	0.57	13	0.77	16	0.61	0	0.00
20:0	50	1.14	22	1.06	25	1.43	29	1.13	0	0.00
21:0	28	0.64	12	0.58	8	0.48	19	0.72	0	0.00
22:0	101	2.31	51	2.43	55	3.23	77	3.00	0	0.00
TL	4375		2097		1712		2576		405	

a) TL, 总的脂肪酸含量; iso, isomers 同分异构体

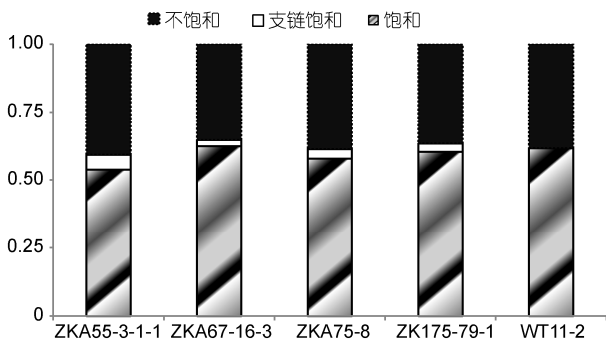


图 3 饱和、支链饱和及不饱和脂肪酸分布

高等植物的贡献非常有限; (2) 所有样品不含 18:4 ω 3, 18:5 ω 3, 20:5 ω 3, 12:6 ω 3 等富含于如鞭毛虫、硅藻及沟鞭藻等浮游有机物的脂肪酸; (3) 一些细菌自身的合成作用也可能是 i15:0, a15:0, i17:0, a17:0 等脂肪酸的来源^[30]. (4) 细菌的脂肪酸主要分布在 C₁₂~C₂₀

之间, 且富含支链饱和脂肪酸及单个不饱和脂肪酸^[20,22,23-27,31,32]. 本研究所检测到的脂肪酸主要分布特征与细菌相似, 即碳数介于 C₁₅~C₁₈ 之间, 且含有一定量的 i15:0, a15:0, a17:0 等支链饱和脂肪酸及 16:1 与 18:1 单个不饱和脂肪酸. 上述分析显示, 本研究所检测的脂肪酸化合物应主要来自细菌.

4.2 硫酸盐还原菌与硫氧化菌的鉴别

一般认为, 硫酸盐还原菌含有奇碳数异构、反异构饱和脂肪酸 i15:0, a15:0, i17:0, a17:0^[23-27,33-36]. 10Me16:0 脂肪酸, 过去被认为来自放线菌纲^[37]和致瘤农杆菌^[38]. Nicholas 等人^[39]后来的研究表明, 海相硫酸盐还原环境中出现 10Me16:0 和 cy17:0, 且 10Me18:0 的含量不高, 认为这是硫酸盐还原菌 *Desulfobacter* sp. 的特征. 这一结果已经被普遍接

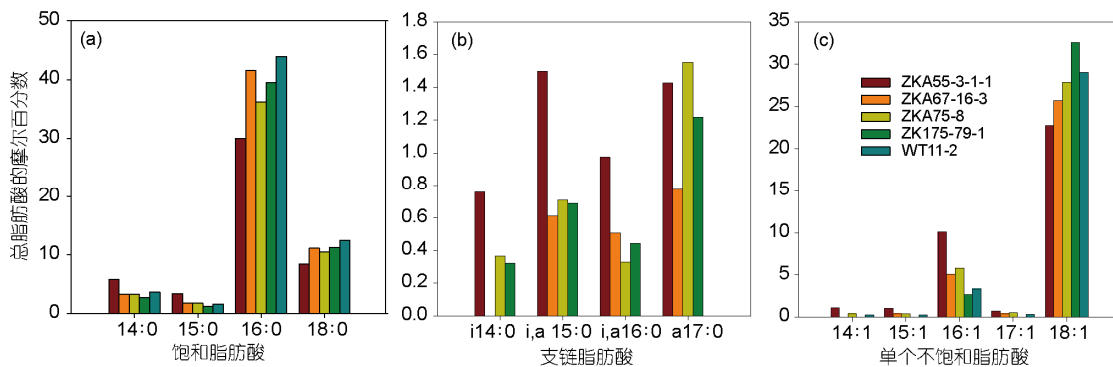


图4 脂肪酸相对丰度图

(a) 饱和脂肪酸; (b) 支链脂肪酸; (c) 单个不饱和脂肪酸

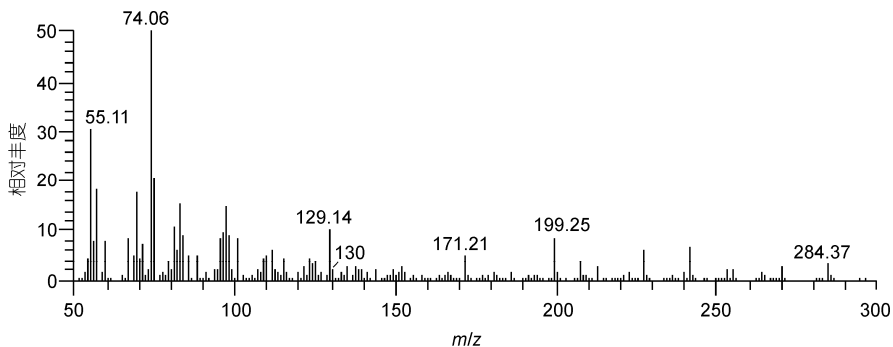


图5 ZKA55-3-1-1 样品中 10Me16:0 脂肪酸质谱图

受^[26,33,39]。而 i17:1 ω 7c 不饱和脂肪酸被认为是硫酸盐还原菌 *Desulfovibrio* 的主要组分^[23]，是鉴定硫酸盐还原菌 *Desulfovibrio* 的特征生物标志化合物^[36]。

本研究样品中除 WT11-2 外，其他样品都含一定量的异构和反异构脂肪酸(如 i15:0, a15:0, a17:0)，这些支链饱和脂肪酸之和占总脂肪酸的 2.3%~5.4%(表 1)。有意义的是，这些脂肪酸与一定量的 *Desulfovibrio* 特征脂肪酸 i17:1 ω 7c 和 *Desulfobacter sp.* 特征脂肪酸 10Me16:0 共生，说明这些脂肪酸主要来自硫酸盐还原菌。

上述通过脂肪酸分析，推断研究区矿床中存在 *Desulfovibrio* 和 *Desulfobacter sp.* 等硫酸盐还原菌，这一结果与基于铀石微化石形态所做的推论(该矿床中含有硫酸盐还原菌 *Desulfobacterium vacuolatum* 和 *Desulfovibrio piger*^[10])相吻合；也与新疆红十滩砂岩型铀矿床所检测到的现代硫酸盐还原菌^[40]相近，说明通过脂肪酸分析所获得的结果是可靠的。本研究所检测的脂肪酸可来自现代的、古代甚至成矿时期残留下来的微生物；这说明成矿以来，砂岩矿层中一直存在硫酸盐还原菌。

本研究还检测出了 16:0, 16:1 ω 7c 和 18:1 ω 7c 脂肪酸。实际上，硫酸盐还原菌也含有少量这些脂肪酸。但是，如果这些脂肪酸都来自硫酸盐还原菌的话，那么其含量不应该高于上述特征的生物标志化合物。研究区这些脂肪酸含量远高于特征的硫酸盐还原菌生物标志化合物，说明还含有其他来源。

尽管湖泊环境中蓝细菌、产甲烷菌都含有 16:0, 16:1 ω 7c 及 18:1 ω 7c 等饱和及单个不饱和脂肪酸^[20]；但是，由于在甲烷生成带中，往往还含有丰富的 16:1 ω 6, 16:1 ω 8, 18:1 ω 6, 16:1 ω 8 (文献^[27]及其中引文)，研究区砂岩缺乏这些不饱和脂肪酸，表明甲烷生成菌不可能提供有意义量的 16:1 ω 7c 及 18:1 ω 7c。

Jahnke 等人^[41]从美国黄石公园叠层石中分离出蓝细菌，发现这些蓝细菌 70%以上的极性类脂脂肪酸组分是由 16:0, 16:1, 18:0 及 18:1 组成。研究区砂岩沉积环境为陆相辫状河沉积，不适合蓝细菌生长，但是，该区油气被认为来自下伏三叠系湖泊相烃源岩^[18,19]，而本研究以及前人^[10,18,19]都没有在这些砂岩或烃源岩中检测出 2 α -甲基-藿烷等蓝细菌生物标志化合物^[41-43]，说明研究区所检测到的 16:0, 16:1 ω 7c 及

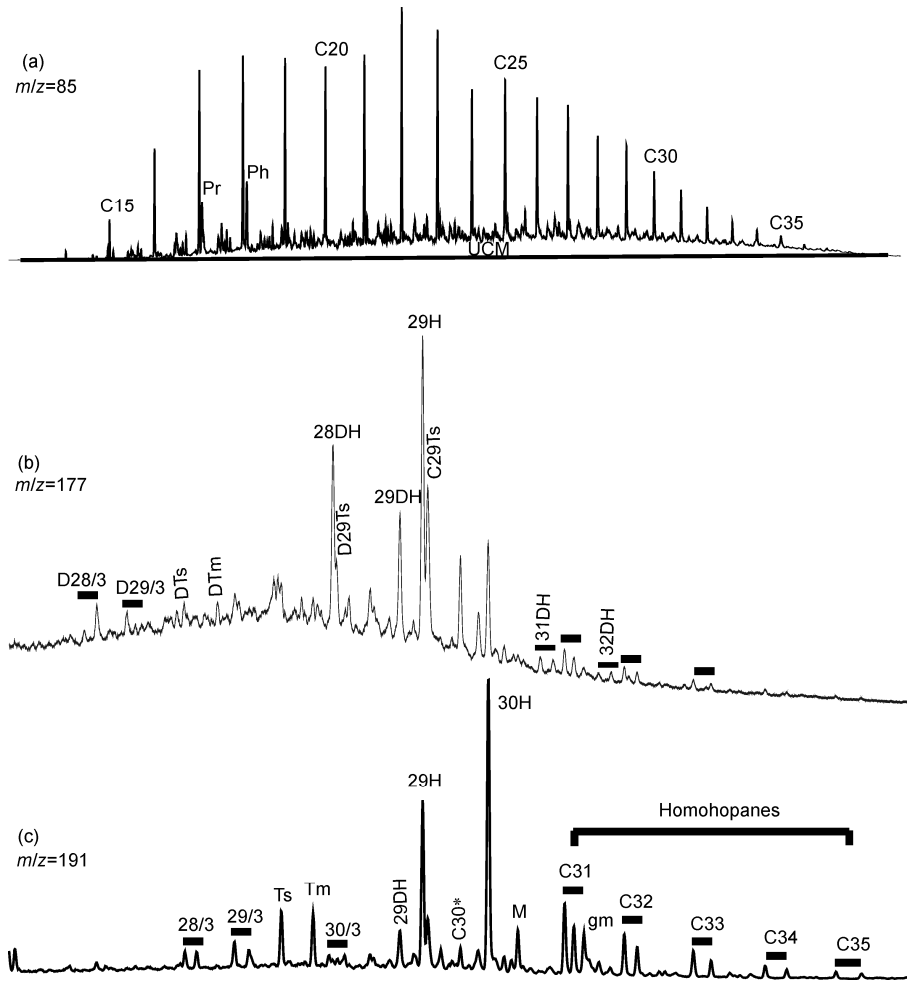


图 6 ZKA32-8 孔砂岩抽提物中, $m/z=85$ (a), 177 (b), 191 (c) 色谱图

(a)显示存在 UCM 鼓包; (b)和(c)显示含有丰富的去甲基藿烷及去甲基三环萜烷. H, 17 α 21 β 藿烷; M, C₃₀ 17 β 21 α 莫烷; D, 25-降藿烷; C₃₀*, C₃₀17 α 21 β diahopane; C₂₉Ts, C₂₉ 18 α 21 β -30 降新藿烷; gm, 伽马蜡烷; 28/3, C₂₈ 三环萜烷; 29/3, C₂₉ 三环萜烷; 30/3, C₃₀ 三环萜烷; D28/3, C₂₇ 去甲基三环萜烷; D29/3, C₂₈ 去甲基三环萜烷; Ts, C₂₇ 18 α 21 β -22,29,30 三降藿烷; DTs, C₂₆ 18 α 21 β -22,25,29,30 四降藿烷或 25-降 Ts; Tm, C₂₇ 17 α 21 β -22,29,30 三降藿烷; DTm, C₂₆ 17 α 21 β -22,25,29,30 四降藿烷或 25-降 Tm 等

表 2 直罗组砂岩中石油烃的有机地球化学参数^{a)}

	ZKA75-12-2	ZKA67-3-1	ZKA32-8	WT11-1	2-47(包) ^[10]	2-62(吸) ^[10]
Pr/C ₁₇	0.72	0.61	0.52	0.90	0.53	0.66
Ph/C ₁₈	0.90	0.81	0.50	0.94	0.57	0.68
Ts/Tm	1.08	1.07	1.05	1.04	1.18	1.12
DTs/DTm	0.92	1.22	0.91	1.16	1.03	1.22
29DH/30H	0.16	0.16	0.15	0.16	0.18	0.18
29DH/29H	0.30	0.33	0.30	0.32	0.26	0.29

a) 包, 包裹体石油; 吸, 吸附烃

18:1 ω 7c 脂肪酸也不可能主要来自蓝细菌.

16:1 ω 7c 和 18:1 ω 7c 也是硫氧化菌 *Beggiatoa*, *Thioplaca* 及其他富 H₂S 环境中硫氧化菌的特征类脂, 同时硫氧化菌也富含含有 16:0 脂肪酸^[27,44,45], 这 3 种脂

肪酸分别占总脂肪酸的 2.7%~8.7%, 20.7%~30.7%和 30%~44%. 比如 Zhang 等人^[27]研究发现墨西哥湾与天然气水合物伴生的生物席中含 *Beggiatoa* 脂肪酸, 以 16:1 ω 7c (53.6%), 16:1 ω 7t (12.8%), 16:0(8.3%)及

18:1 ω 7c (16.6%)为特征. McCaffrey 等人^[44]报道了秘鲁富 H₂S 的上升流区含有 2 个 *Thioploca* 种属的脂肪酸. 这些种属中 16:1 ω 7 的含量为 40.3%~42.5%, 18:1 ω 7c 含量为 36.0%~37.8%且 16:0 含量为 17.3%~18.0%. Jacq 等人^[45]分析了加利福尼亚南部潮下带热液脉中一个含“*Thiothrix-like*”细菌发白的生物席脂肪酸组分. 这些细菌的脂肪酸以 16:0, 16:1 ω 7, 18:0 和 18:1 ω 7c 为主.

据此提出, 所分析样品中含有一定量 16:1 ω 7c (2.7%~8.7%) 和 18:1 ω 7c (20.7%~30.7%), 说明含有 *Beggiatoa* 和 *Thioploca* 等硫氧化菌; 而 18:1 ω 7c 含量远高于 16:1 ω 7c, 还表明前者还混有其他来源.

4.3 细菌硫酸盐还原作用与石油烃类氧化

本研究对新样品进行色谱-质谱分析(图 6)显示, 与 Cai 等人^[10]分析结果相似, 石油饱和烃在 $m/z=85$ 谱图上具有“鼓包”, 含有高的 Pr/nC₁₇, Ph/nC₁₈, 29DH/30H 和 29DH/29H 比值并含有去甲基三环萜烷. 一般认为, 存在 25-降藿烷, 是规则藿烷因微生物降解在 C-10 位失去一个甲基而形成的, 指示了石油遭受严重生物降解^[46]. 越来越多的证据显示, 油气藏中所发生的生物降解作用很可能是厌氧微生物, 而不是好氧微生物所为, 石油被厌氧细菌降解也十分普遍的^[47], 尽管厌氧生物降解比好氧生物降解要慢得多.

生物降解过的石油烃分布在成矿期方解石胶结物包裹体之中, 这些方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 值大多 $<-10\%$, 可低至 -27.6% , 且与富 ^{32}S 黄铁矿与铀石紧密共生^[10,11]. 这表明石油烃通过生物降解作用参与了铀矿床的形成. 于是, 方解石沉淀所需要的富 $^{12}\text{C}-\text{CO}_2$, 要么来自(1) 厌氧微生物直接降解石油烃, 或者, (2) 好氧微生物先降解石油烃产生脂肪酸, 这些脂肪酸又被厌氧微生物所利用. 这些作用应与硫酸盐还原为 H₂S 而沉淀黄铁矿、六价铀还原为四价铀而沉淀铀石, 近

同时期发生. 由于没有证据排除好氧微生物降解石油烃发生在硫酸盐还原作用之前, 所以, 尚无法确认石油烃是否直接被硫酸盐还原菌所消耗. 但是, 考虑到含油气的储层中, 不可能存在大量的氧气供好氧微生物生长, 于是, 硫酸盐还原菌很可能或多或少地直接降解了石油烃.

4.4 多步硫酸盐还原反应

东胜铀矿成矿期黄铁矿具有可变的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 最低值为 -39.2% ^[10]. 尽管这些黄铁矿所来自的硫酸盐母质 $\delta^{34}\text{S}$ 值还不清楚, 但是, 考虑到显生宙海水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值不低于 11%^[48], 该值与最轻黄铁矿相差 50%以上. 另一方面, 基于纯种 SRB 的实验研究显示: 单步的微生物硫酸盐还原作用过程中, 最大的硫同位素分馏效应为 -46% ^[49]. 研究区硫同位素分馏效应高于 46%, 说明东胜铀矿区存在硫酸盐还原作用—硫化物氧化为硫酸盐—硫酸盐又被还原等多步反应, 这一结果与检测出丰富的 SOB 脂肪酸相吻合.

5 结论

(1) 研究区脂肪酸主要由 C₁₅~C₁₈ 组成, 且含有一定量的 i15:0, a15:0, a17:0 等支链饱和脂肪酸及 16:1 与 18:1 单个不饱和脂肪酸; 这些组分主要来源于细菌.

(2) 矿床中 i15:0, a15:0, a17:0 与 i17:1 ω 7c 和 10Me16:0 脂肪酸共存, 指示存在 *Desulfovibrio* 和 *Desulfobacter* sp.等硫酸盐还原菌. 而丰富的 16:1 ω 7c 和 18:1 ω 7c, 则说明应主要来自 *Beggiatoa* 和 *Thioploca* 等硫氧化菌.

(3) 矿层中存在硫氧化菌、且硫酸盐-黄铁矿间硫同位素值差高达 50%以上, 一致说明了矿层中很可能存在硫酸盐还原作用—硫化物氧化为硫酸盐—硫酸盐又被还原等多步反应.

致谢 感谢中国科学院广州地球化学研究所管红香博士、蒋爱珠博士生在实验过程中的指导及提供的宝贵意见.

参考文献

- Jensen M L. Sulfur isotopes and the origin of sandstone-type uranium ore deposits. *Econ Geol*, 1958, 53: 598-616
- Rackey R I. Environment of Wyoming Tertiary uranium deposits. *AAPG Bull*, 1972, 56: 755-774
- Reynolds R L, Goldhaber M B. Biogenic and nonbiogenic ore-forming processes in the South Texas uranium district evidence from the Panna Maria deposit. *Econ Geol*, 1982, 77: 541-556

- 4 Goldhaber M B, Hemingway B S, Mohagheghi A, et al. Origin of coffinite in sedimentary rocks by a sequential adsorption-reduction mechanism. *Bull Mineral*, 1987, 110: 131–144
- 5 Milodowski A E, West J M, Pearce J M, et al. Uranium-mineralized microorganisms associated with uraniferous hydrocarbons in southwest Scotland. *Nature*, 1990, 347: 465–467
- 6 Landais P. Bitumens in uranium deposits. In: Parnell J, Kucha H, Landais P, eds. *Bitumens in Ore Deposits*. Berlin: Springer-Verlag, 1993. 213–238
- 7 Morrison S J, Parry W T. Age and formation conditions of alteration associated with a collapse structure, Temple Mountain uranium district, Utah. *Geol Soc Am Bull*, 1998, 100: 1069–1077
- 8 张如良, 丁万烈. 努和廷式铀矿床地质特征及其油气水与铀成矿作用探讨. *铀矿地质*, 1994, 10: 257–271
- 9 Curiale J A, Bloch S, Rafalska-Bloch J, et al. Petroleum-related origin for uraniferous organic-rich nodules of southwestern Oklahoma. *AAPG Bull*, 1983, 67: 588–608
- 10 Cai C F, Dong H L, Li H T, et al. Mineralogical and geochemical evidence for coupled bacterial uranium mineralization and hydrocarbon oxidation in the Shashagetai deposit, NW China. *Chem Geol*, 2007, 236: 167–179
- 11 Cai C F, Li H T, Qin M K, et al. Biogenic and petroleum-related ore-forming processes in Dongsheng uranium deposit, NW China. *Ore Geol Rev*, 2007, 32: 262–274
- 12 Lovley D R, Philips E J P. Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Appl Environ Microb*, 1992, 58: 850–856
- 13 Lovley D R, Roden E E, Phillips E J P, et al. Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria. *Mar Geol*, 1993, 113: 41–53
- 14 Abdelouas A, Lu Y, Lutze W, et al. Reduction of U(VI) to U(IV) by indigenous bacteria in contaminated ground water. *J Contam Hydrol*, 1998, 35: 217–233
- 15 Min M Z, Xu M H, Chen J, et al. Evidence of uranium biomineralization in sandstone-hosted roll-front uranium deposits, northwestern China. *Ore Geol Rev*, 2005, 26: 198–206
- 16 Cuney M. Evolution of uranium fractionation processes through time: Driving the secular of uranium deposit types. *Econ Geol*, 2010, 105: 553–569
- 17 妥进才, 张明峰, 王先彬. 鄂尔多斯盆地北部东胜铀矿区沉积有机质中脂肪酸甲酯的检出及意义. *沉积学报*, 2006, 24: 432–439
- 18 李宏涛, 蔡春芳, 李开开, 等. 鄂尔多斯北部直罗组中烃类包裹体地球化学特征及来源分析. *沉积学报*, 2007, 25: 564–570
- 19 Tuo J C, Chen R, Zhang M F, et al. Occurrences and distributions of branched alkylbenzenes in the Dongsheng sedimentary uranium ore deposits, China. *J Asian Earth Sci*, 2010, 39: 770–785
- 20 段毅, 罗斌杰, 钱吉盛, 等. 南沙海洋沉积物中脂肪酸地球化学研究. *海洋地质与第四纪地质*, 1996, 16: 23–31
- 21 Nichols P D, Guckerta J B, White D C. Determination of monosaturated fatty acid double-bond position and geometry for microbial monocultures and complex consortia by capillary GC-MS of their dimethyl disulphide adducts. *J Microb Meth*, 1986, 5: 49–55
- 22 张永东, 孙永革, 谢柳娟, 等. 柴达木盆地西部新生代盐湖相烃源岩中高支链类异戊二烯(C₂₅HBI)的检出及其地质地球化学意义. *科学通报*, 2011, 56: 1032–1041
- 23 Elvert M, Boetius A, Knittel K. Characterization of specific membrane fatty acids as chemotaxonomic markers for sulfate-reducing bacteria involved in anaerobic oxidation of methane. *Geomicrobiol J*, 2003, 20: 403–419
- 24 Ringelberg D B, Davis J D, Smith G A, et al. Validation of signature polar lipid fatty acid biomarkers for alkane-utilizing bacteria in soils and subsurface aquifer materials. *FEMS Microbiol Ecol*, 1989, 62: 39–50
- 25 管红香, 冯东, 吴能友, 等. 墨西哥湾北陆坡区冷泉碳酸盐岩脂肪酸及碳同位素特征. *科学通报*, 2010, 55: 367–373
- 26 Zhang C L, Li Y, Wall J D, et al. Lipid and carbon isotopic evidence of methane-oxidizing and sulfate-reducing bacteria in association with gas hydrates from the Gulf of Mexico. *Geology*, 2002, 30: 239–242
- 27 Zhang C L, Huang Z Y, Cantu J, et al. Lipid biomarkers and carbon isotope signatures of a microbial (*Beggiatoa*) mat associated with gas hydrates in the Gulf of Mexico. *Appl Environ Microb*, 2005, 71: 2106–2112
- 28 Apon J M B, Nicolaidis N. The determination of position isomers of the methyl branched fatty acid methyl esters by capillary GCMS. *J Chromatogr Sci*, 1975, 13: 467–473
- 29 Huang Y, Metzger P, Eglinton G, et al. Glacial-interglacial environmental changes inferred from molecular and compound-specific delta ¹³C analyses of sediments from Sacred Lake, Mt. Kenya. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 1383–1404
- 30 Kaneda T. Iso- and anteiso-fatty acids in bacteria: Biosynthesis, function, and taxonomic significance. *Microbiol Mol Biol Rev*, 1991, 55: 288–302
- 31 Erwin J A. Comparative biochemistry of fatty acids in eukaryotic microorganisms. In: *Lipids and Biomembranes of Eukaryotic Microorganisms*. New York: Academic Press, 1973. 91–143
- 32 Perry G J, Volkman J K, Johns R B. Fatty acids of bacterial prigin in contemporary marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 43: 1715–1725

- 33 Taylor J, Parkes R J. The cellular fatty acids of the sulphatereducing bacteria, *Desulfobacter* sp., *Desulfobulbus* sp., and *Desulfovibrio desulfuricans*. *J Gen Microbiol*, 1983, 129: 3303–3309
- 34 Vainshtein M, Hippe H, Kroppenstedt R M. Cellular fatty acid composition of *Desulfovibrio* species and its use in classification of sulfate reducing bacteria. *Syst Appl Microbiol*, 1992, 15: 554–566
- 35 Londry K L, Jahnke L L, Des Marais D J. Stable carbon isotope ratios of lipid biomarkers of sulfate-reducing bacteria. *Appl Environ Microb*, 2004, 70: 745–751
- 36 Edlund A, Nichols P D, Roffey R, et al. Extractable and lipopolysaccharide fatty acid and hydroxy fatty acid profiles from *Desulfovibrio* species. *J Lipid Res*, 1985, 26: 982–988
- 37 Lechevalier M P. Lipids in bacterial taxonomy—a taxonomists’ view. *Crit Rev Microbiol*, 1977, 5: 109–210
- 38 Kaneshino T, Thomas P J. Methylation of fatty acids in a methionine-dependent *Agrobacterium tumefaciens* controlled with exogenous methionine. *BBA Mol Cell Biol L*, 1969, 187: 26–35
- 39 Dowling N J E, Widdel F, Wkite D C, et al. Phospholipid ester-linked fatty acid biomarkers of acetate-oxidizing sulphate-reducers and other sulphide-forming bacteria. *J Gen Microbiol*, 1986, 132: 1815–1825
- 40 黄建新, 耿海波, 乔海明, 等. 十红滩铀矿床中微生物及其成矿作用实验研究. *沉积学报*, 2006, 24: 394–398
- 41 Jahnke L L, Embaye T, Hpoe J, et al. Lipid biomarker and carbon isotopic signatures for stromatolite-forming, microbial mat communities and Phormidium cultures from Yellowstone National Park. *Geobiology*, 2004, 2: 31–47
- 42 Xie S C, Pancost R D, Yin H F, et al. Two episodes of microbial change coupled with Permo/Triassic faunal mass extinction. *Nature*, 2005, 434: 494–497
- 43 Summons R E, Jahnke L L, Hope J M, et al. 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature*, 1999, 400: 554–557
- 44 McCaffrey M A, Farrington J W, Repeta D J. Geochemical implication of the lipid composition of *Thioploca* spp. from the Peru upwelling region—15°S. *Org Geochem*, 1989, 14: 61–68
- 45 Jacq E, Prieur D, Nichols P, et al. Microscopic examination and fatty acid characterization of filamentous bacteria colonizing substrate around subtidal hydrothermal vents. *Arch Microbiol*, 1989, 152: 64–71
- 46 Peters K E, Moldowan J M. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. New Jersey: Prentice Hall, 1993
- 47 Larter S, Wilhelms A, Head I. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface -part 1: Bio-degradation rates in petroleum reservoirs. *Org Geochem*, 2003, 34: 601–613
- 48 Claypool G E, Holser W T, Kaplan I R, et al. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem Geol*, 1980, 28: 199–260
- 49 Kaplan I R, Rittenberg S C. Microbiological fractionation of sulfur isotopes. *J Gen Microbiol*, 1964, 34: 195–212