

# 太平洋海底富钴结壳中的烃类有机质及其成因意义\*

张美<sup>1</sup> 孙晓明<sup>1,2,3\*\*</sup> 薛婷<sup>1</sup> 何高文<sup>1,4</sup> 陆红锋<sup>1,4</sup>

ZHANG Mei<sup>1</sup>, SUN XiaoMing<sup>1,2,3\*\*</sup>, XUE Ting<sup>1</sup>, HE GaoWen<sup>1,4</sup> and LU HongFeng<sup>1,4</sup>

1. 中山大学 地球科学系, 广州 51027

2. 中山大学-有色金属华东地勘局 隐伏矿床勘查研究院, 南京 210007

3. 中国科学院广州地球化学研究所 南海海洋研究所 边缘海地质重点实验室, 广州 510640

4. 国土资源部广州海洋地质调查局, 广州 510760

1. Department of Earth Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

2. Hidden Deposits Research Institute of Sun Yatsen University & Eastern China Geological & Mining Organization for Non-ferrous Metals, Nanjing 210007, China

3. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry & South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

4. Guangzhou Marine Geological Survey, The Ministry of Land and Resources, Guangzhou 510760, China

2007-02-09 收稿, 2007-05-05 改回.

**Zhang M, Sun XM, Xue T, He GW and Lu HF. 2007. Hydrocarbons in ferromanganese crusts from Pacific seamounts and their implications for the genesis. *Acta Petrologica Sinica*, 23(11):3026–3036**

**Abstract** Trace hydrocarbons in the ferromanganese crusts collected from central and west Pacific seamounts were detected by GC and GC-MS, and abundance, biological source, sedimentary environment and maturity of the soluble hydrocarbons in the crusts were investigated preliminarily. The results indicate that the organic matters are mostly of mature hydrocarbons, excepting one sample. “A”/C ratios reach as high as 9.81 to 21.15. The ratios of 22S/(22S+22R) to C<sub>31</sub>-homohopane are 0.43~0.46, Tm/(Tm+Ts) are 0.40~0.59. The ratios of C<sub>29</sub> and C<sub>30</sub> hopanes  $\alpha\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)$  are 0.81~0.85 and 0.85~0.89, respectively. Besides, the ratio of C<sub>29</sub>20S/(20S+20R) rearranged-sterane and C<sub>29</sub> $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$  sterane gave values of 0.45~0.60 and 0.35~0.42, respectively. Consequently, the calculated vitrinite reflectance, R<sub>sc</sub>(%), varies between 0.73% to 0.81%, occasionally 1.06%. Abundance sequence of the measured sterane is C<sub>29</sub>-sterane > C<sub>27</sub>-sterane > C<sub>28</sub>-sterane, pregnane and 4-methylsteranes are also identified. The organic matters in ferromanganese crusts are composed predominantly of Type II ones. The pristane/phytane (Pr/Ph) ratios for the ferromanganese crusts are 0.35~0.82, indicating that the hydrocarbon were probably deposited in a strong reducing environment. Composition and distribution of n-alkanes, acyclic isopenoid, terpanes and steranes seem to show that the organic matters sourced from algae or microbes and terrestrial plants. Submarine hydrothermal activity might have supplied heat energy for thermal evolution of hydrocarbon in the crusts. It is proposed that the hydrocarbons were generated in a strong reducing submarine environment, transported to the seamounts and finally entered the crusts by pervasion or infiltration.

**Key words** Ferromanganese crusts, Hydrocarbons, Biomarkers, Carbon isotopic compositions, Genesis

**摘要** 用气相色谱-质谱(GC-MS)联测方法测定了中西太平洋海底海山富钴结壳中的可溶有机质,对其丰度、生源构成、沉积环境、成熟度等方面进行了初步的探讨。富钴结壳的烃类生物标志化合物大多具成熟烃特征,个别具低成熟烃特点,

\* 国家自然科学基金(批准号:40473024,40343019)、国际海底区域研究开发“十五”课题(编号: DY105-01-04-13, DY105-01-02-1)、高等学校博士学科点专项科研基金(编号:20040558049)、中国科学院广州地球化学研究所南海海洋研究所边缘海地质重点实验室研究基金课题(编号:MSGLCAS03-4)和国家教育部跨世纪优秀人才培养计划基金联合资助。

第一作者简介:张美,女,1982年生,博士研究生,主要从事矿床地球化学和海底矿产资源研究, E-mail: eessxm@mail.sysu.edu.cn.

\*\* 通讯作者:孙晓明, E-mail: eessxm@mail.sysu.edu.cn.

“A”/C 高达 9.81 ~ 21.15, 显示出运移烃的特征; 藿烷  $C_{31} - R/(S + R)$  为 0.43 ~ 0.46,  $Tm/(Tm + Ts)$  为 0.40 ~ 0.59,  $C_{30}\alpha\beta$  藿烷/ $(\alpha\beta$  藿烷 +  $\beta\alpha$  莫烷) 为 0.85 ~ 0.89,  $C_{29}\alpha\beta$  藿烷/ $(\alpha\beta$  藿烷 +  $\beta\alpha$  莫烷) 为 0.81 ~ 0.85,  $C_{29}$  甾烷  $20S/(20S + 20R)$  为 0.45 ~ 0.60, 从而计算出  $R_{sc}(\%)$  为 0.73% ~ 0.81%, 个别达到 1.06%;  $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$  为 0.35 ~ 0.42。甾烷丰度顺序为  $C_{29}$  甾烷 >  $C_{27}$  甾烷 >  $C_{28}$  甾烷, 同时检出了孕甾烷和 4-甲基甾烷, 重排甾烷三角图显示该有机质为 II 型。Pr/Ph 值介于 0.35 ~ 0.82, 显示植烷优势, 说明烃类形成于强还原环境。链状烷烃、类异戊二烯烷烃、萜烷、甾烷化合物的组成和分布都说明菌藻类低等水生生物和陆源高等植物混合生源输入。洋底热液活动是富钴结壳中有机质热演化的重要热源。有机质在特定的海底条件下生成, 并被运移到海山上, 通过扩散和浸染由外层进入结壳。

**关键词** 富钴结壳; 烃类有机质; 生物标志物; 碳同位素; 成因

**中图分类号** P597.2; P611.22

## 1 引言

富钴结壳是继多金属结核之后发现的又一种深海多金属矿物资源, 其中除 Fe、Mn 外, 还含有大量 Co、Ni、Cu、稀土元素(REE)、铂族元素(PGE)等重要的稀有和贵金属元素(沈裕军等, 1999; 何高文等, 2001, 2006)。国内外学者对富钴结壳的围岩特征、矿物成分、成矿元素组成等进行了较系统的研究(潘家华和刘淑琴, 1999; 朱克超等, 2001; 武光海等, 2001a, 2001b; 张海生等, 2001; 姚德等, 2002; Bai *et al.*, 2002; Pan *et al.*, 2005; Xue *et al.*, 2005; 何高文等, 2005), 但在物质来源和成矿机制等方面仍争论较大。一些学者从 REE、PGE 及同位素等地球化学方面进行研究, 认为物质来源可能与基岩玄武岩和海水有关(Baar *et al.*, 1985; Bau *et al.*, 1996; Burton *et al.*, 1999; 赵宏樵, 2003; 孙晓明等, 2006a, 2006b; 何高文和孙晓明, 2007), 但证据尚不十分充分。关于其成因, 多数学者认为富钴结壳为水生沉积成因(武光海等, 2001a), 但在成矿机制上提出了不同的见解: 张洁丽等(1998)提出了非线性震荡生长假说; 李延河等(1999)讨论了海底热水活动参与富钴结壳成矿的可能性; 武光海等(2001a)则认为生物作用在富钴结壳的成矿中可能起到很大作用。

对岩石中可溶有机质研究的主要目的是了解石油、天然气、煤、气体水合物等的生成、运移、成藏等。近年来, 由于生物成矿理论和测试技术的发展, 越来越多的地质学家尝试利用有机地球化学方法研究各类矿床, 通过对其中有机质的组成及生物标志物的研究获取有关有机质来源和有机质类型等重要信息。侯增谦和张绮玲(1998)在冲绳海槽热水沉积物样品中发现了富含烃类的流体包裹体; 胡文瑄等(2002)对锰结核及洋底软泥中可溶有机质的研究, 证实了大洋底部某些特殊环境存在生烃过程, 并运移或渗透到结核和浅部沉积物中; 史跃中等(2004)测定出富钴结壳全岩的  $\delta^{13}C_{org}$  介于  $-21.86 \times 10^{-3}$  ~  $-23.99 \times 10^{-3}$ , 提出其中的有机碳来源于海洋表层浮游生物。本文对采自中西太平洋海底海山富钴结壳中的可溶有机质及其生物标志化合物进行了初步研究, 测定了其氯仿沥青“A”(下文用“A”表示)的碳同位素组成, 并据此初步讨论其成因意义。

## 2 样品和分析方法

本文所用样品主要为国土资源部广州海洋地质调查局的“海洋四号”DY105-11 和 13 航次调查船在西太平洋麦哲伦海山区和中太平洋海山区拖网获得, 采样区水深一般超过 2000m。该区富钴结壳有单层、双层和三层者。具三层结构者由外到内可明显分为外层(较致密层)、疏松层和亮煤层(致密层), 其厚度较大, 一般超过 7cm, 因此是目前富钴结壳勘查和研究的重点。单层者多数厚度较薄, 部分富钴结壳中可见玄武岩和磷块岩等基岩。X 射线衍射和透射电镜等鉴定表明结壳的主要组成矿物为水羟锰矿( $\delta$ - $MnO_2$ )、针铁矿( $FeOOH$ )、黏土矿物(如蒙脱石和伊利石等)、磷灰石和碳酸盐矿物。外层具树枝状和叠层状构造; 疏松层具斑杂状构造, 脉石矿物含量较多; 亮煤层具极薄的纹层状构造, 较脆易碎, 常见白色到肉红色石英-磷酸盐细脉, 显示了磷酸盐化的显著影响。

本次测试在中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院无锡实验地质研究所测试中心完成。在分析有机碳的基础上, 氯仿萃取分离出可溶有机质(即氯仿沥青 A), 并对氯仿沥青 A 作族组分分离, 然后分别进行饱和烃馏分气相色谱分析和色谱-质谱分析, 具体分析流程如下:

可溶有机质分离及气相色谱和色质: 在低于 50℃ 条件下将样品烘干, 粉碎至 150 目以下, 称取约 100g 样品用氯仿在索氏抽提器中连续抽提 72h, 并加生铜片去硫。由于抽提出的可溶有机质经浓缩后量比较少, 故用带硅胶的薄板分离出饱和烃、芳香烃、沥青质。选取饱和烃组分做气相色谱和色谱-质谱。利用 HP6890 色谱仪进行饱和烃分析, 色谱条件: 色谱柱 HP5 (25m × 0.2mm × 0.33 $\mu$ m), 初始温度 60℃, 恒温 5min, 升温速率 4℃/min, 升温至 310℃, 恒温 30min, 检测器 FID。检测依据为 GB/T 18340.5 - 2001。利用 Agilent5973 I 色谱质谱仪进行饱和烃色质分析, 色谱条件: DB-5MS 色谱柱 (30m × 0.25mm × 0.25 $\mu$ m), 初始炉温 80℃, 恒温 3min, 升温速率 3℃/min, 升温至 230℃, 然后以 2℃/min 升温至 300℃, 恒温 17min; 质谱条件: 离子源温度 250℃, 传输线温度 300℃, 离化电流 150 $\mu$ A, 电子能量 70eV, 扫描周期 1s 以上。检测依据为 GB/T 18606 - 2001。

有机碳同位素分析: 所用仪器为 DELTA plus XL 质谱仪, 进样系统为 NC2500 元素仪, 燃烧炉炉温 1020°C, 还原炉炉温 650°C, He 流量 110 mL/min, 标准物质: 钢瓶 CO<sub>2</sub> (代号为 ST-9901), 碳同位素国家一级标样碳黑, 代号是 GBW00407。δ<sup>13</sup>C 值相对 PDB 标准。检测依据为 GB/T 18340.2-2001。

### 3 结果和讨论

太平洋富钴结壳可溶有机质基本地球化学参数及常用的生物标志化合物参数列于表 1。结果表明: (1) 在富钴结壳中, 有机碳含量非常低, 为 0.02% ~ 0.04%, 可溶有机质含量为 (29.42 ~ 61.07) × 10<sup>-6</sup>, 氯仿沥青“*A*”/有机碳(下文用“*A*”/*C* 表示) 值高达 9.81 ~ 21.37, 具有明显的运移烃类特征。其中, 板状结壳“*A*”/*C* 值大于砾状结壳和结核状结壳; (2) 饱和烃色谱的主峰碳数为 *n*C<sub>16</sub> 或 *n*C<sub>18</sub>, 轻重比 C<sub>21</sub><sup>-</sup>/C<sub>22</sub><sup>+</sup> 为 0.32 ~ 8.93, 平均为 3.39, 奇偶优势指数(下文用 OEP 表示) 为 0.65 ~ 0.90, 个别达 1.31, Pr/Ph 值为 0.35 ~ 0.82, 各参数变化范围较大; (3) 主要生物标志物指标 C<sub>29</sub> 甾烷 20*S*/(20*S*+20*R*)、C<sub>29</sub> 甾烷 αββ/(αββ+ααα)、重排甾烷/规则甾烷、三环萜烷/17α(H) 藿烷、Ts/(Ts+Tm)、C<sub>30</sub> αβ 藿烷/(αβ

藿烷+βα 莫烷) 和 C<sub>31</sub> αβ 藿烷 22*R*/22(*S*+*R*) 的值分别为 0.45 ~ 0.60、0.35 ~ 0.42、0.15 ~ 0.34、0.29 ~ 5.62、0.40 ~ 0.59、0.85 ~ 0.89 和 0.43 ~ 0.46; (4) 可溶有机质的碳同位素值组成较低, 且变化范围不大, δ<sup>13</sup>C<sub>PDB</sub> 为 -27.95‰ ~ -27.27‰, 说明它们来源基本相同, 且可能是混合来源输入(孟凡巍等, 2006); (5) 三层结壳的外层各参数值与板状结壳、砾状结壳和结核状结壳较为相似。

#### 3.1 正构烷烃组成

饱和烃气相色谱的正构烷烃分布峰型特征和主峰碳是反映有机母源的参数(许怀先等, 2001)。一般认为, 碳数小于 C<sub>22</sub> 的正烷烃标志着菌藻类低等水生生物脂肪酸的生源, 而碳数大于或等于 C<sub>22</sub> 的正烷烃通常属于高等植物上表皮蜡起源(程克明等, 1995)。此外, 某些细菌也具有长链脂肪酸, 并形成大于或等于 C<sub>22</sub> 正烷烃, 但不会呈现出奇偶优势和 C<sub>27</sub>、C<sub>29</sub>、C<sub>31</sub> 主峰(程克明等, 1995)。另外, OEP 常用来反映有机质的热成熟度, 一般认为, OEP < 1.20 时有机质进入生油门限, OEP 接近 1.0 时进入成熟阶段, 之后正构烷烃的奇偶优势就消失了。因此, OEP 只适宜在未成熟到成熟阶段应用(许怀先等, 2001)。

本次所测富钴结壳的正烷烃系列(图 1), 碳数分布范围

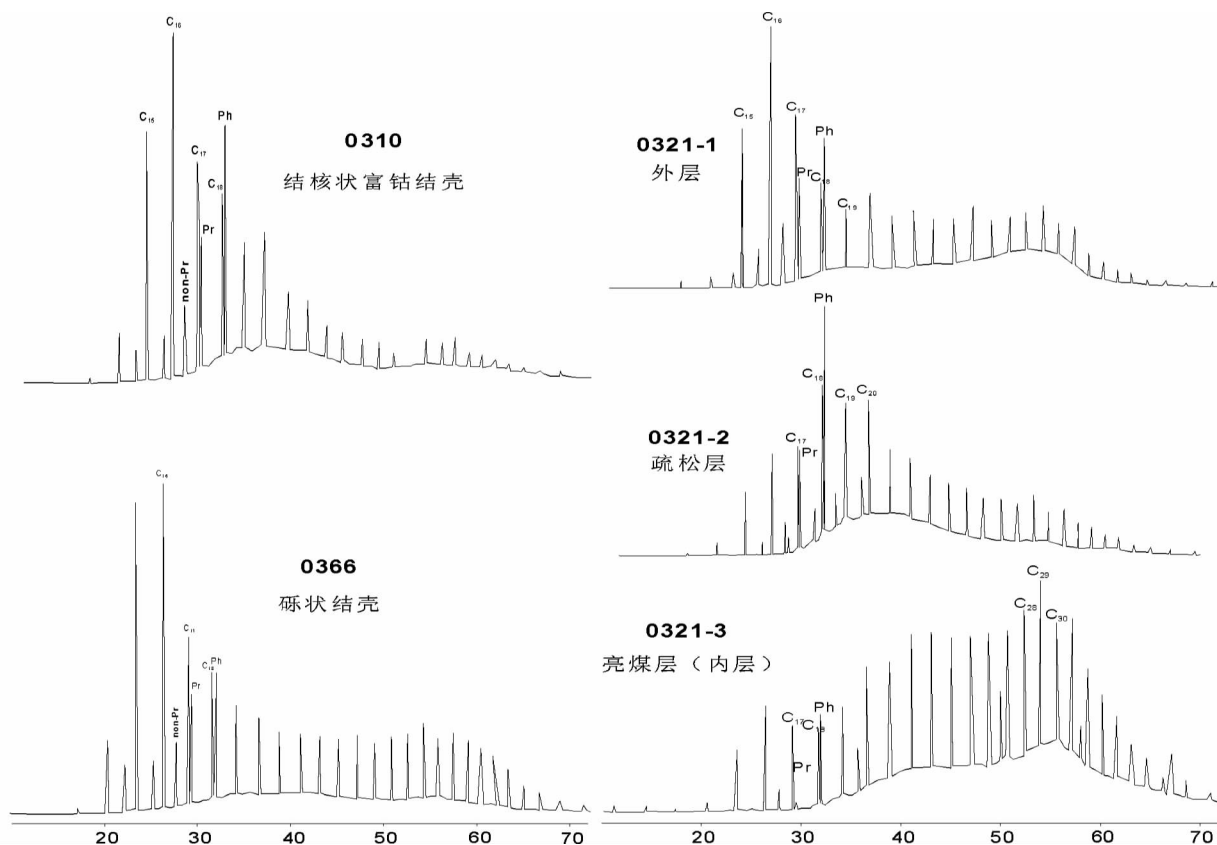


图 1 富钴结壳中有机质饱和烃馏分气相色谱图

C<sub>13</sub> ~ C<sub>39</sub>-正烷烃; Pr-姥鲛烷; Ph-植烷

Fig. 1 Gas chromatograms of the Co-rich crust samples.

为  $nC_{13} \sim nC_{39}$ , 主峰碳为  $nC_{16}$  或  $nC_{18}$ , 少数是  $nC_{19}$  或  $nC_{29}$ , 总体表现以单峰为主, 碳数集中分布在  $nC_{15} \sim nC_{21}$  之间, 这些特征显示原生有机质来自菌藻类海洋浮游生物, 但混有少量陆源高等植物。轻重组分含量比  $C_{21}^-/C_{22}^+$  为 0.32 ~ 8.93, 平均为 3.39,  $(C_{21} + C_{22})/(C_{28} + C_{29})$  为 0.70 ~ 5.81, 平均为 2.15 (表 1), 同样指示海相成因为主, 混有少量的陆源母质。OEP 介于 0.65 ~ 0.90 (样品 0321-3 为 1.31), 已经超出了它的适用范围, 因此, 本文样品中的有机质应属于成熟阶段的有机质。而在三层结壳可溶有机质气相色谱图上 (图 1), 在  $nC_{17}$  后出现明显的“陡坎状”分布, 而且从外层到亮煤层是越来越明显。正构烷烃的这种组成特征显示热水溶解和微生物降解作用的存在 (Tissot and Welte, 1984; 胡明安等, 2003)。

### 3.2 类异戊二烯烷烃

由于类异戊二烯烷烃中姥鲛烷 (Pr) 和植烷 (Ph) 具有结构上的稳定性和较高的含量, 因此, 它们的比值成为常用油源对比与沉积环境分析的有机地球化学指标 (王启军和陈建渝, 1988)。它们的原始母质都是植醇 (Didyk *et al.*, 1978; Tissot and Welte, 1984)。高等植物中的叶绿素和藻菌中的藻菌素在微生物的作用下会分解出植醇, 在其演化过程中, 氧化环境下形成的主要是姥鲛烷, 强还原环境下主要形成植烷。一般认为,  $Pr/Ph < 1$  指示缺氧还原沉积环境, 而  $Pr/Ph > 1$  则代表氧化条件 (Volkman and Maxwell, 1989)。有人还指出随热演化程度的增高该值会逐渐变大 (Connan *et al.*, 1980; Ten Haven *et al.*, 1987)。

本文研究样品呈现出明显的植烷优势 (表 1),  $Pr/Ph$  值为 0.35 ~ 0.82,  $Pr/nC_{17}$  值为 0.58 ~ 1.82,  $Ph/nC_{18}$  值为 1.29 ~ 2.13。考虑到有机质热演化程度较高, 有机质形成时的  $Pr/Ph$  初始值应小于测试分析结果, 表明烃类形成于很强的缺氧还原环境。据研究, 强烈的植烷优势即植烷含量大大超过姥鲛烷和  $nC_{18}$ 、高含量的  $\gamma$ -蜡烷,  $nC_{22}$  (正二十二烷) 优

势是高盐环境的标志, 且氧化还原条件对  $\gamma$ -蜡烷的分布特征并没有重大的影响 (李任伟等, 1988)。本次测试结果除不具有  $nC_{22}$  优势外, 其他特征大致符合高盐环境的标志。另外, 从图 2 可以看出, 三层结壳中的亮煤层具有高的 OEP 值和低的  $C_{21}^-/C_{22}^+$  值和  $(C_{21} + C_{22})/(C_{28} + C_{29})$  值, 疏松层具有高的  $Pr/C_{17}$  和  $Ph/C_{18}$  比值, 以及低的  $Pr/Ph$  比值; 外层具有高的  $Pr/Ph$  和  $C_{21}^-/C_{22}^+$  值以及低的 OEP, 说明沉积成矿的环境从亮煤层到外层是还原性逐渐减弱, 但其有机质的成熟度却逐渐升高。

### 3.3 萜类化合物

**三环萜烷** 三环萜烷系列是地质体中常见的生物标志物, 它们主要来源于原生动物的细胞膜 (王玉华等, 2004), 因具有较高的热稳定性和抗生物降解能力而日益受到关注 (徐冠军等, 2003; 黄继文, 2003)。在洋底富钴结壳中均检测到比较丰富的三环萜烷 (图 3), 其碳数分布为  $C_{19} \sim C_{29}$  (缺  $C_{27}$ ), 并以  $C_{23}$  和  $C_{21}$  含量最高为特征, 反映了低等水生生物输入 (许玩宏等, 1997)。三环萜烷为藻类生源输入, 藿烷与四环萜烷属细菌生源输入 (胡文瑄, 2002)。不同类型富钴结壳  $\Sigma$  三环萜烷/17 $\alpha$ (H) 藿烷的比值变化较大, 为 0.29 ~ 5.62, 平均值为 1.54, 标志着显著的藻类生源输入特征。

**五环三萜烷** 洋底富钴结壳中除检测到常见的  $C_{27} \sim C_{35}$  (缺  $C_{28}$ ) 17 $\beta$ (H)、21 $\alpha$ (H)-藿烷系列和  $C_{29} \sim C_{30}$  17 $\alpha$ (H) 和 21 $\beta$ (H)-莫烷系列, 部分可延续到  $C_{31}$ , 还检测到少量的代表被子植物生源的羽扇烷型 (程克明等, 1995) 和代表高盐度还原环境的  $\gamma$ -蜡烷型 (曾凡刚和程克明, 1998), 其中以  $C_{30}$  藿烷占优势, 其次是  $C_{29}$  藿烷。一般认为,  $\gamma$ -蜡烷可由低等生物的某些化学成分演化而来, 而高等陆生生物不大可能为  $\gamma$ -蜡烷提供物源 (史继扬, 1986), 而藿烷和  $C_{24}$  四环萜烷属细菌生源输入 (胡文瑄等, 2002)。

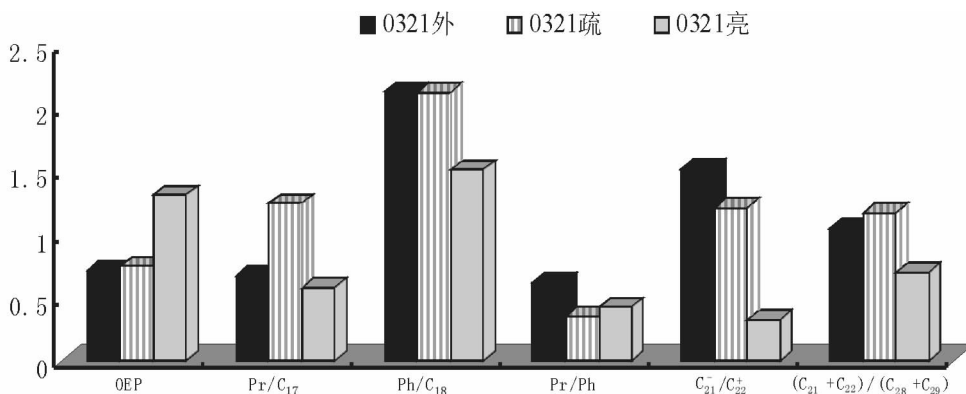


图 2 三层结壳饱和烃参数柱状图

Fig. 2 Parameter column of the three-layered ferromanganese crusts.

表1 富钴结壳中有机地球化学参数及生标参数\*

Table 1 Organic geochemical parameters and the biomarker ratios from the ferromanganese crusts

样品名称 样品代号	板状结壳			砾状结壳			结核状富钴结壳			三层结壳			锰结核	
	0320	0361	0339	0366	0310	0321-内	0321-外	0321-疏	0321-内	0321-内	0321-内	0321-内	5107	4862
采样位置	151.79E, 17.11N	167.96W, 10.39N	152.25E, 17.20N	167.86W, 10.55N	154.93E, 15.48N	152.26E,17.18N				平均值			10°07.50'N, 154°07.50'W	11°45.3'N, 139°31.86'W
采样水深(m)	1826.5	2589.5	2800	2759.5	2431	2412.5							5107	4862
C (%)	0.04	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05
"A" ( $\times 10^{-6}$ )	58.44	42.29	22.23	37.07	29.42	33.28	42.74	61.07	61.07	40.82	40.82	79	79	57
"A"/C	14.61	21.15	11.12	12.36	9.81	11.09	21.37	20.36	20.36	15.23	15.23	19.75	19.75	11.40
$\delta^{13}C_{PDB}(\text{‰})$	-27.39	-27.69	-27.71	-27.27	-27.64	-27.95	-27.75	-27.95	-27.75	-27.64	-27.64	-	-	-
主峰碳	16	18	18	16	16	19	16	19	29	-	-	18	18	18
OEP	0.81	0.73	0.65	0.9	0.79	0.75	0.71	0.75	1.31	0.83	0.83	1.22(CPI)	1.22(CPI)	1.23(CPI)
$\Sigma C_{21}/\Sigma C_{22}^+$	3.83	6.82	8.93	1.16	3.34	1.21	1.52	1.21	0.32	3.39	3.39	1.09	1.09	0.58
$(C_{21} + C_{22})/$ $(C_{28} + C_{29})$	3.59	5.81	-	0.74	1.96	1.17	1.05	1.17	0.70	2.15	2.15	-	-	-
Pr/C <sub>17</sub>	0.61	1.82	1.53	0.72	0.85	0.58	0.67	1.24	0.58	1	1	0.69	0.69	0.64
Ph/C <sub>18</sub>	1.65	2.05	1.87	1.29	1.83	1.51	2.13	2.13	1.51	1.81	1.81	1.08	1.08	0.92
Pr/Ph	0.71	0.63	0.46	0.82	0.62	0.42	0.62	0.35	0.42	0.58	0.58	0.18	0.18	0.33
C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub>	68, 46, 75	21, 17, 24	-	69, 64, 97	48, 49, 80	63, 46, 75	63, 46, 75	62, 39, 57	43, 50, 100	-	-	-	-	-
C <sub>27</sub> 5 $\alpha$ -20S/ (20S+20R)	0.48	0.45	-	0.43	0.5	0.44	0.44	0.52	0.48	0.47	0.47	-	-	-
C <sub>29</sub> 5 $\alpha$ -20S/ (20S+20R)	0.6	0.45	-	0.45	0.48	0.49	0.49	0.49	0.46	0.49	0.49	0.34	0.34	0.41
R <sub>50</sub>	1.06	0.73	-	0.73	0.78	0.8	0.8	0.8	0.75	0.81	0.81	-	-	-
C <sub>29</sub> $\alpha\beta\beta$ / ( $\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha$ )	0.4	0.35	-	0.38	0.42	0.4	0.4	0.42	0.39	0.4	0.4	0.38	0.38	0.45
重排甾烷/规则甾烷	0.3	0.34	-	0.15	0.21	0.21	0.21	0.22	0.15	0.23	0.23	-	-	-
规则甾烷/ 17 $\alpha$ (H)甾烷	0.56	0.6	-	0.48	0.38	0.75	0.75	0.73	0.57	0.58	0.58	-	-	-
三环甾烷/ 17 $\alpha$ (H)甾烷	1.64	5.62	-	0.51	0.69	0.55	0.55	1.5	0.29	1.54	1.54	0.6	0.6	1.3
Ts/(Ts+Tm)	0.58	0.56	-	0.4	0.58	0.59	0.59	0.59	0.55	0.55	0.55	0.5	0.5	0.46
C <sub>31</sub> R/(S+R)	0.44	0.44	-	0.44	0.45	0.43	0.43	0.44	0.46	0.44	0.44	0.5	0.5	0.46
C <sub>30</sub> $\beta\alpha$ / ( $\alpha\beta + \beta\alpha$ )	0.15	0.15	-	0.15	0.15	0.11	0.11	0.12	0.14	0.14	0.14	0.12	0.12	0.15
C <sub>29</sub> $\alpha\beta$ / ( $\alpha\beta + \beta\alpha$ )	0.82	0.83	-	0.85	0.81	0.84	0.84	0.83	0.83	0.83	0.83	-	-	-
C <sub>30</sub> $\alpha\beta$ / ( $\alpha\beta + \beta\alpha$ )	0.85	0.85	-	0.85	0.85	0.89	0.89	0.88	0.86	0.86	0.86	-	-	-
[C <sub>29</sub> $\alpha\beta$ / ( $\alpha\beta + \beta\alpha$ )]	0.7	0.71	-	0.72	0.69	0.75	0.75	0.73	0.71	0.72	0.72	-	-	-
[C <sub>30</sub> $\alpha\beta$ / ( $\alpha\beta + \beta\alpha$ )]	0.88	0.85	-	0.78	0.82	-	-	0.83	0.74	0.82	0.82	-	-	-
(C <sub>28</sub> +C <sub>29</sub> )25-降甾烷 数据来源					本文									胡文瑄等,2002

表1中,"-"示未测;OEP=[(C<sub>n+2</sub>+6C<sub>n</sub>+C<sub>n+2</sub>)/4(C<sub>n+1</sub>+C<sub>n+1</sub>)]<sup>[(n+1)]</sup>;R<sub>50</sub>=0.487\*(C<sub>29</sub>5 $\alpha$ -20S/20R)+0.333;Pr=姥甾烷;Ph=植烷;Ts=18 $\alpha$ (H)-22,29,30-三降甾烷;Tm=17 $\alpha$ (H)-22,29,30-三降甾烷;C<sub>27</sub>,C<sub>28</sub>,C<sub>29</sub>=甾烷 $\alpha\alpha\alpha$ 20R的相对含量;C<sub>27</sub>5 $\alpha$ -20S=C<sub>27</sub>5 $\alpha$ -20R+14 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-20R-胆甾烷;C<sub>29</sub>5 $\alpha$ -20S=C<sub>27</sub>5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-20(R+S)-24-乙基胆甾烷;C<sub>29</sub> $\alpha\beta$ =C<sub>29</sub>5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-20(R+S)-24-乙基胆甾烷;C<sub>29</sub> $\alpha\beta\beta$ =C<sub>29</sub>5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-20(R+S)-24-乙基胆甾烷;C<sub>30</sub> $\alpha\beta$ =C<sub>29</sub>5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-20(R+S)-24-乙基胆甾烷;C<sub>30</sub> $\alpha\beta\beta$ =C<sub>29</sub>5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-20(R+S)-24-乙基胆甾烷;C<sub>31</sub>甾烷异构化指标;C<sub>29</sub> $\alpha\beta$ =C<sub>29</sub>17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-21-乙基甾烷;C<sub>29</sub> $\alpha\beta\beta$ =C<sub>29</sub>17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-21-乙基甾烷;C<sub>30</sub> $\alpha\beta$ =C<sub>30</sub>17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-21-异丙基甾烷;C<sub>30</sub> $\beta\alpha$ =C<sub>30</sub>17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-21-异丙基甾烷;C<sub>28</sub>-25-降甾烷=C<sub>28</sub>-25-降-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)甾烷

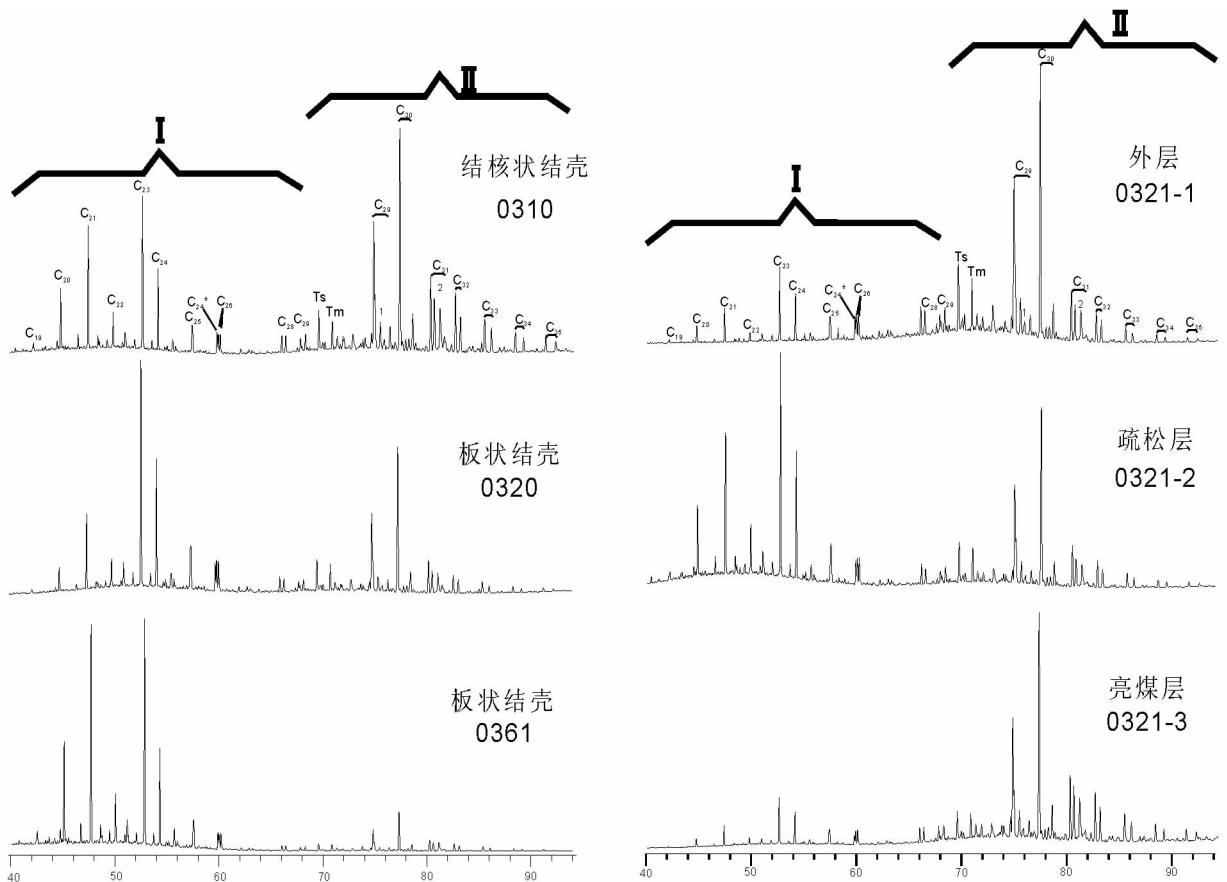


图3 富钴结壳中有机质饱和烃馏分中萜烷类的分布( $m/z$ 191 质量色谱图)

I-三环萜烷系列; II-17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) 藿烷和 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H) 莫烷系列; C<sub>24</sub>\*-四环萜烷; 1-羽扇烷; 2- $\gamma$  蜡烷

Fig.3 Representative  $m/z$  191 mass chromatograms showing the distributions of hopanes in the ferromanganese crusts.

生物标志物参数  $T_s/T_m$  能客观地反映烃源岩沉积环境的岩性、氧化度 (Moldowan *et al.*, 1986) 和它的成熟度 (Amane and Hideki, 1998)。在后生作用阶段, C<sub>27</sub>18 $\alpha$ (H)-三降藿烷 (Ts 或 18 $\alpha$ (H)-22, 29, 30-三降藿烷) 的稳定性比 C<sub>27</sub>17 $\alpha$ (H)-三降藿烷 (Tm 或 17 $\alpha$ (H)-22, 29, 30-三降藿烷) 要好, Ts 的分子能比 Tm 高 4. 4kCal/mol (Seifert and Moldowan, 1978; Kolaczowska *et al.*, 1990)。随着原油成熟度的增加, Ts/(Ts + Tm) 值也随之增大 (Farrimond, 1998)。Moldowan *et al.* (1986) 研究认为 Ts/Tm 还可以指示古环境的氧化还原条件, 低的比值表示氧化的沉积环境。本文样品都检出了 C<sub>27</sub>17 $\alpha$ (H)-藿烷 (Tm) 和 C<sub>27</sub>18 $\beta$ (H)-藿烷 (Ts) (图3和表1), 结果显示, Ts/(Tm + Ts) 介于 0.40 ~ 0.59 (换算成 Ts/Tm 为 0.67 ~ 1.46), 平均为 0.55, 说明成熟度较高, 而较高的 Ts/Tm 值指示还可代表强还原环境, 且与 Pr/Ph 值和计算的镜质体反射率 ( $R_{sc}$ ) 值所反映的地质意义是一致的。另外, C<sub>31</sub>R/(S + R) 值为 0.43 ~ 0.46, 平均为 0.44; C<sub>30</sub> $\alpha\beta$ /( $\alpha\beta$  +  $\beta\alpha$ ) 值为 0.85 ~ 0.89; C<sub>29</sub> $\alpha\beta$ /( $\alpha\beta$  +  $\beta\alpha$ ) 值为

0.81 ~ 0.85; [C<sub>30</sub> $\alpha\beta$ /( $\alpha\beta$  +  $\beta\alpha$ )] [C<sub>29</sub> $\alpha\beta$ /( $\alpha\beta$  +  $\beta\alpha$ )] 值为 0.69 ~ 0.75, 与前人确定的有机质成熟度参数进行对比 (Zumberge, 1987; 王铁冠等, 1995), 都表示属于成熟烃类范畴, 甚至更高。

### 3.4 甾类化合物

甾类化合物由于其特殊的碳骨架及较好的热稳定性, 在成岩过程中其结构组成不易发生变化 (王铁冠等, 1990), 因此, 它能较好的反映生物先驱物本来面目。一般认为, 在规则甾烷中, 以 C<sub>27</sub> 甾烷为主的烃源岩表征低等水生生物和藻类有机质的输入较多, 以 C<sub>29</sub> 甾烷为主的烃源岩则说明输入的陆生高等植物占主导地位 (Huang and Meingchein, 1979), 最近很多研究和模拟试验认为 C<sub>29</sub> 甾烷占优势的甾烷母质也可能来源于低等水生生物 (黄第藩等, 1984; 许宏宏等, 1997)。富钴结壳中检测到 C<sub>21</sub> ~ C<sub>22</sub> 孕甾烷系列、C<sub>27</sub> ~ C<sub>29</sub> 规则甾烷和重排甾烷系列及一定量的 4-甲基甾烷系列 (图4), 主要以规则甾烷为主, 重排甾烷/规则甾烷值为 0.15

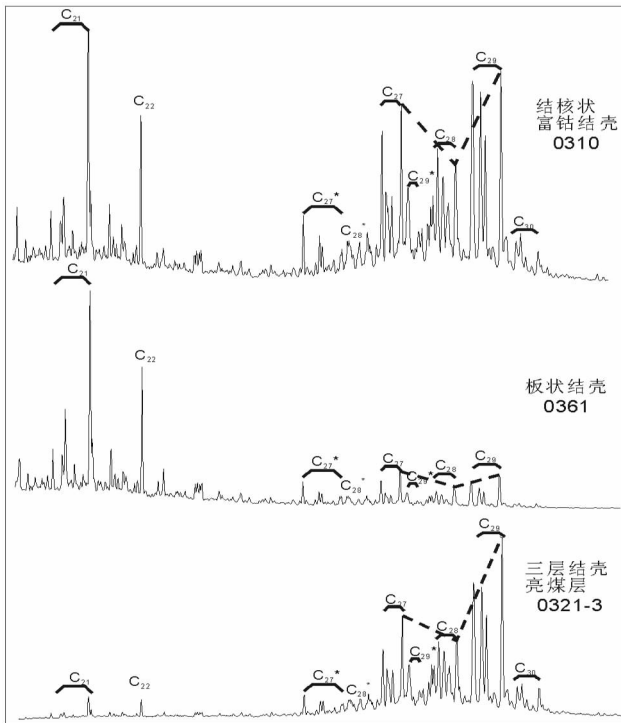


图4 富钴结壳中有机质饱和烃馏分中萜烷类的分布( $m/z$ 217 质量色谱图)

Fig.4 Representative  $m/z$  217 mass chromatograms showing the distributions of steranes in the co-rich crusts.

~0.34, 平均为0.23, 其中  $C_{27} \sim C_{29}$  规则甾烷中,  $C_{27}:C_{28}:C_{29}$  相对丰度如表1, 以  $C_{29}$  占优势, 其次是  $C_{27}$ , 在质量色谱图上呈不对称的“V”型分布形式。另外样品中普遍检出4-甲基甾烷系列, 一般认为, 4-甲基甾烷与藻类(特别是甲藻)有关, 所以, 样品中的有机物质应来源于低等水生生物和陆源高等植物共同输入。从图5a可以看出, 样品中主要以  $C_{29}$  为主, 所有样品都落在非海相页岩区域。考虑到大部分样品已经受生物降解的影响, 作者应用重排甾烷  $\beta\alpha(S+R)$  的三角图进一步表征,  $C_{27}$  重排甾烷占30%~50%, 为陆源高等植物和菌藻类生源, 有机质为II型(图5b)。此外,  $C_{29}5\alpha-20S/(20S+20R)$  值为0.45~0.60, 平均为0.49; 利用 Haven (1987) 推出的公式  $R_{sc}(\%) = 0.487 \cdot (C_{29}5\alpha-20S/20R) + 0.333$  得出结壳中该值为0.73%~0.81%(个别达到了1.06%), 已达到排烃门限(Sykes *et al.*, 2004);  $C_{27}5\alpha-20S/(20S+20R)$  值为0.43~0.52, 平均为0.47;  $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$  值为0.35~0.42, 平均为0.40, 与前人研究进行对比(Peters and Moldowan, 1995; 许怀先等, 2001), 都表示属于成熟烃范畴。

在多数样品质谱图上还检测出  $m/z$ 177 和  $m/z$ 125 系列的化合物。在  $m/z$ 177 系列化合物中主要有  $C_{28} \sim C_{30}$  25-降藿烷系列, 一般认为, 25-降藿烷是许多生物降解油中的一种典型化合物, 它的存在可以揭示原油遭受生物降解, 表明原油中已缺失正构烷烃和类异戊二烯烷烃(Peters and Moldowan,

1995; 南青云等, 2006)。在结壳大多数的样品中都检测出了25-降藿烷, 说明其遭受过生物降解等次生作用的改造; 在  $m/z$ 125 系列化合物中主要检出  $\gamma$ -胡萝卜烷和  $\beta$ -胡萝卜烷, 王新红等(1996)认为, 植烷优势以及大量类胡萝卜烷和含硫化合物的存在是烃源岩古时均处还原环境的可靠指标, 因此, 再次印证了结壳中的烃类形成于还原环境。

### 3.5 对比研究

表1可见, 富钴结壳的三种类型及三层结壳的各层参数之间具有很大的相似性, 从  $Ts/(Ts+Tm)$ 、重排甾烷/规则甾烷、 $C_{29}$  甾烷  $20S/(20S+20R)$  及  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  等几个成熟度参数对比, 板状结壳的成熟度要高, 且受生物严重降解。由于结壳中烃类有机质成熟度普遍较高, 且受生物严重降解, 因此在比较三层结壳各层的成熟度时, 可选用适用于成熟度的较宽范围的指标, 如三环萜烷/17 $\alpha$ (H) 藿烷、 $Ts/(Ts+Tm)$ 、重排甾烷/规则甾烷, 外层各参数分别为0.55、0.59、0.21, 疏松层分别为1.5、0.59、0.22, 亮煤层分别为0.29、0.55、0.15。另外, 疏松层和亮煤层都检出了  $(C_{28}+C_{29})$  25-降藿烷, 它们分别为0.83、0.74, 说明疏松层和亮煤层都遭受了生物降解, 且疏松层降解更严重些。所以, 以上参数反映疏松层和亮煤层的成熟度是偏高的。另外, 三层结壳  $C_{31}R/(S+R)$  和  $C_{30}\beta\alpha$  莫烷/ $(\alpha\beta$  藿烷 +  $\beta\alpha$  莫烷) 的值从外层到亮煤层分别为0.43、0.44、0.46 和 0.11、0.12、0.14, 表明外层的原始成熟度是最高的, 疏松层是其次, 亮煤层是最低的。一般认为, 烃源岩在不同演化阶段成熟度也不同, 它将表现为原油总体性质及其生物标志化合物组成的非均质性, 从而形成成熟度梯度(黄海平, 2001)。根据这种变化可研究油气运移的方向(邓津辉, 2002; 黄继文, 2003), 所以, 我们可以推测结壳中烃类有机质是在结壳形成之后从外层注入的。

富钴结壳和锰结核是深海的两大金属矿产资源, 其有机地球化学各参数见表1, 结果显示, 锰结核的轻重碳数比  $\Sigma C_{27}/\Sigma C_{22}^+$  为0.58~1.09, 而富钴结壳为0.32~8.93, 这说明锰结核是以菌藻类等低等水生生物来源, 而富钴结壳中还混入一部分的陆源高等植物; 锰结核中 Pr/Ph 值为0.18~0.33, 富钴结壳中为0.35~0.82, 所以, 锰结核中烃类有机质形成的环境较富钴结壳还原性更强; 从多个成熟度参数对比看来, 富钴结壳中有机质成熟度较锰结核要高。究其原因, 结壳和结核虽同为深海多金属矿产资源, 其形成时期和环境上有许多共同点, 即它们主要是形成于新生代冷期, 上升流发育, 生物生产力高, 沉积间断发育时期(许东禹, 1995), 这为洋底生烃提供物质条件, 洋底热液活动等热事件为沉积物中有机质生烃提供了热源, 而微生物的活动对洋底生烃起了推动作用, 但它们在地理分布和地球化学特征有显著的差异, 富钴结壳主要生长于海底海山, 火山活动所带来的火山热液可能会使得富钴结壳中的烃类成熟度提高, 而结核主要生长于深海盆地沉积物中, 海底热液的影响相对较小, 其中的烃类得以保持较低的成熟度。

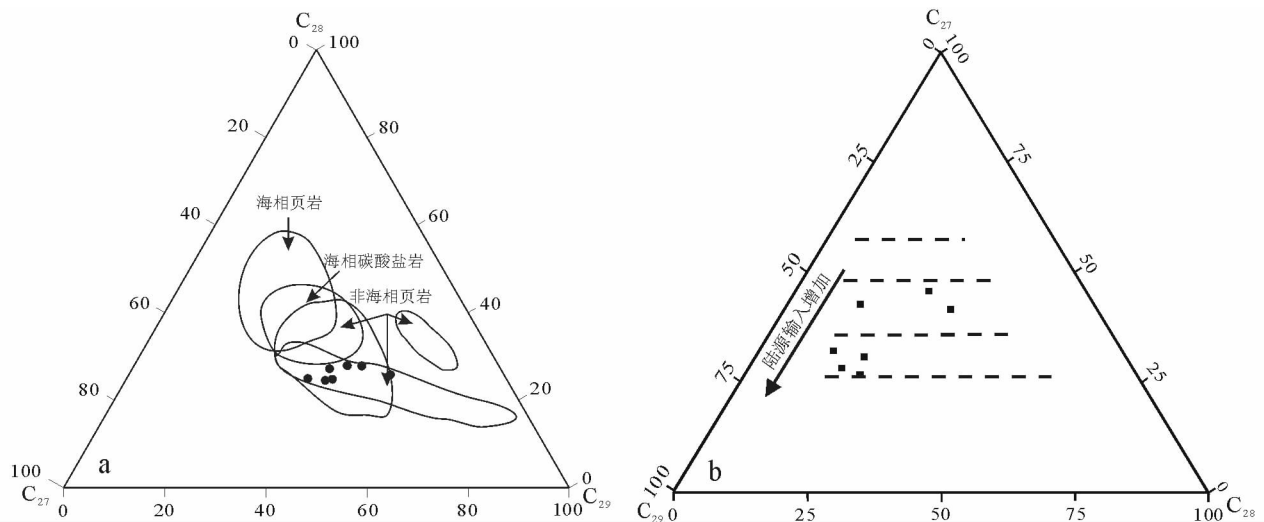


图5 富钴结壳中甾烷  $\alpha\alpha\alpha\text{-}20R$  三角图 (a) 和重排甾烷  $\beta\alpha(S+R)$  三角图 (b)。据 Peters *et al.* (1995) 和傅宁等 (2001) 改编

Fig.5 Ternary diagrams of the relative abundance of  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  5a(H), 14a(H), 17a(H) 20R steranes (a) and  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  13 $\beta$ , 17 $\alpha$ 20(S+R) steranes(b) in ferromanganese crusts(modified after Peters *et al.*, 1995 and Fu *et al.*, 2001)

## 4 结论

(1) 通过 TOC、OEP、 $S/(S+R)$ 、 $Ts/(Ts+Tm)$ 、 $C_{30}\alpha\beta$  藿烷/ $(\alpha\beta$  藿烷 +  $\beta\alpha$  莫烷) 等指标的综合研究表明, 太平洋海底海山富钴结壳中有机质具有演化程度高和生烃潜力低的特点, 洋底热液火山活动可能是其中有机质热演化的重要源泉。

(2) 结壳中“A”/C 值异常高, 显示出运移烃的特点, 相近的氯仿沥青“A”碳同位素说明它们是同一来源。

(3) 反映沉积环境的  $\alpha\alpha\alpha\text{-}C_{27} \sim C_{29}$  甾烷和 Pr/Ph、 $(C_{21} + C_{22})/(C_{28} + C_{29})$  以及饱和烃色谱峰型等指标揭示富钴结壳中有机质属陆源高等植物和菌藻类生源输入, 且形成于缺氧还原的环境。

(4) 从三层结壳的色谱和色质图可以得出, 亮煤层显示出独特性质, 主碳峰为 29,  $\Sigma C_{21}^-/\Sigma C_{22}^+$  为 0.32, 色谱峰形为后高峰, 在  $nC_{17}$  后出现明显的‘陡坎状’分布, 具有热水溶解和微生物作用特征。另外, 从各层的成熟度参数对比发现, 外层到亮煤层成熟度是递减的。依照这个变化梯度来推测运移方向, 有机质在特定的条件下生成, 运移到海山上, 通过扩散和浸染由外层进入结壳。

**致谢** 样品采集过程中得到国土资源部广州海洋地质调查局样品室的大力协助, 中石化无锡石油地质研究所刘伟新博士协助完成了有机质及其碳同位素的分析, 同时得到中国大洋协会周宁处长和田赤英女士、广州海洋地质调查局杨

胜雄总工和黄永祥总工、中国科学院广州地球化学研究所周怀阳研究员等的大力支持, 谨致谢忱!

## References

- Amane W and Hideki N. 1998. Geochemical characteristics of terrigenous and marine sourced oils in Hokkaido, Japan. *Organic Geochemistry*, 28(1-2): 27-41
- Baar HJW, Bacon MP, Brewer PG *et al.* 1985. Rare earth element in the Atlantic and Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1203-1219
- Bai ZM, Yin CQ, Jiang XX *et al.* 2002. Nanometer properties of oceanic polymetallic nodules and cobalt-rich crusts. *Chinese Science Bulletin*, 47(15): 1308-1311
- Bau M, Koschinsky A, Dulski P *et al.* 1996. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(10): 1709-1725
- Burton KW, Bourdon B, Birck JL *et al.* 1999. Osmium isotope variations in the oceans recorded by Fe Mn crusts. *Earth and Planetary Science Letters*, 171: 185-197
- Cheng KM, Wang TG, Zhong NN *et al.* 1995. *Geochemistry of Hydrocarbon Source Rocks*. Beijing: Science Press, 17-103 (in Chinese)
- Connan J, Bouroulec J, Dessort D *et al.* 1980. Biodegradation of crude oil in the Aquitaine basin. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12: 1-17
- Deng JH, Shi JA, Wang YX *et al.* 2002. Molecular geochemical characteristics of the secondary petroleum migration. *Petroleum Geology & Experiment*, 24(6): 537-540 (in Chinese with English abstract)
- Didyk BM, Simoneit BRT, Brassel SC *et al.* 1978. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272: 216-222



- Farrimond P, Taylor A and Talnaes N. 1998. Biomarker maturity parameters. The role of generation and thermal degradation. *Org. Geochem.*, 29: 1181–1197
- Fu N, Li YC and Wang JR. 2001. Oil-source correlation in the western HuiZhou sag. *China Offshore Oil and Gas (Geology)*, 15(5): 322–328 (in Chinese with English abstract)
- He GW, Zhao ZB, Zhu KC *et al.* 2001. Cobalt-Rich Crusts Resources in West Pacific. Beijing: Geological Publishing House, 1–92 (in Chinese)
- He GW, Xue T, Sun XM *et al.* 2005. The elemental association characteristics and the geological significance of Cobalt-rich nodules in the West Pacific Ocean. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 24(2): 125–129 (in Chinese with English abstract)
- He GW, Sun XM, Yang SX, Xue T, Song CB, Shi GY, Zhang M and Han XQ. 2006. Platinum group elements (PGE) geochemistry of polymetallic nodules in the CC zone, Eastern Pacific Ocean. *Mineral Deposits*, 25(2): 164–174 (in Chinese with English abstract)
- He GW and Sun XM. 2007. A Comparative Study of the Geology, Geochemistry and Metallogenetic Mechanism of Polymetallic Nodules and Cobalt-rich Crusts from the Pacific Ocean. Beijing: Geological Publishing House (in press) (in Chinese)
- Hou ZQ and Zhang QL. 1998. CO<sub>2</sub>-hydrocarbon fluids of the Jade hydrothermal field in the Okinawa trough: Fluid inclusion evidence. *Science in China (Series D)*, 28(2): 142–148 (in Chinese)
- Hu MA. 2003. Tracer significance of Normal Alkane for gold mineralization of Gaolong Carlin type gold deposit. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 28(3): 301–305 (in Chinese with English abstract)
- Hu WX, Jin ZJ, Yao SP *et al.* 2002. The findings of immature hydrocarbon in the manganese nodule and sediment of the middle Pacific. *Chinese Science Bulletin*, 47(1): 68–73 (in Chinese)
- Huang DF, Li JC, Zhou ZH *et al.* 1984. Terrestrial Organic Matter Evolution and Hydrocarbon-generating Mechanism. Beijing: Petroleum Industry Publishing House, 109–150 (in Chinese)
- Huang HP, Zhang SC and Su AG. 2001. Geochemical processes in petroleum migration and accumulation. *Petroleum Geology & Experiment*, 23(3): 278–284 (in Chinese with English abstract)
- Huang JW. 2003. An approach to the application of biomarkers to the migration of crude oil in Tahe oil district of the Tarim basin. *Petroleum Geology & Experiment*, 25 (supp.): 573–577 (in Chinese with English abstract)
- Huang WY and Meinschein WG. 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43(5): 739–745
- Kolaczowska E, Shougui NE, Watt DS *et al.* 1990. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17a- and 17b-hopane isomers using molecular mechanics calculations. *Org. Geochem.*, 16: 1033–1038
- Li RW, Li Z, Wang ZZ *et al.* 1988. Using molecular fossil indicators for analysis of paleoenvironments of a sedimentary basin, in Eastern China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 6(4): 108–118 (in Chinese with English abstract)
- Li YH, Li JC and Song HB. 1999. A comparative study of helium isotope of polymetallic nodules and cobalt crusts. *Acta Geoscientia Sinica*, 20(4): 378–384 (in Chinese with English abstract)
- Meng FW, Zhou CM, Yan K *et al.* 2006. Biological origin of early palaeozoic and Precambrian hydrocarbon source rocks based on C<sub>27</sub>/C<sub>29</sub> sterane ratio and organic carbon isotope. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 23(1): 51–56 (in Chinese with English abstract)
- Moldowan JM, Sundararaman P and Schoell M. 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the lower Toartian of SW-Germany. *Org. Geochem.*, 10: 915–926
- Nan QY, Liu WH, Tenger *et al.* 2006. Geochemical characters recognition for steranes and hopanes from oils of Tahe oilfield. *Acta Sedimentologica Sinica*. 24(2): 294–299 (in Chinese with English abstract)
- Pan JH and Liu SQ. 1999. Distribution, composition and element geochemistry of Co-rich crusts in the Western Pacific. *Acta Geoscientia Sinica*, 20(1): 47–54 (in Chinese with English abstract)
- Pan JH, Carlo EHD, Yang Y *et al.* 2005. Effect of phosphatization on element concentration of Cobalt-rich ferromanganese crusts. *Acta Geologica Sinica (English edition)*, 79(3): 349–355
- Peters KE and Moldowan JM. 1995. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Beijing: Petroleum Industry Publishing House, 100–181 (in Chinese)
- Seifert WK and Moldowan JM. 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42(1): 77–95
- Shen YJ, Zhong X and He ZQ. 1999. Present status of investigation and development of ocean cobalt crust resources. *Mining and Metallurgical Engineering*, 19(2): 11–13 (in Chinese with English abstract)
- Shi JY. 1986. The carotene and gammacerane in the non-marine sediments and crude oils. In: Laboratory of the Organic Geochemistry, Institute of Geochemistry Research, Chinese Academy of Sciences (ed.). *Collected Works of Organic Geochemistry*. Beijing: Science Press, 59–67 (in Chinese)
- Shi YZ, Hu CY, Fang NQ *et al.* 2004. Carbon isotopic composition of organic matter in Co-rich ferromanganese crust and its implication for paleoceanography. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 29(2): 148–156 (in Chinese with English abstract)
- Sun XM, Xue T, He GW *et al.* 2006a. Noble gas isotopic compositions of Cobalt-rich crusts from Pacific seamounts and their constraints on the genesis. *Acta Petrologica Sinica*, 22(9): 2331–2340 (in Chinese with English abstract)
- Sun XM, Xue T, He GW *et al.* 2006b. Platinum group elements (PGE) and Os isotopic geochemistry of ferromanganese crusts from Pacific Ocean seamounts and their constraints on genesis. *Acta Petrologica Sinica*, 22(12): 3014–3026 (in Chinese with English abstract)
- Sykes R, Snowdon LR and Jahansen PE. 2004. Leaf biomass—a new paradigm for sourcing terrestrial oil of Taranaki basin. In: Boulton PJ, Johns DR and Lang SC (eds.). *Eastern Australian Basin Symposium II*. Petroleum Exploration Society of Australia, 553–626.
- Ten Haven HL, de Leeuw JW, Rullkotter J *et al.* 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature*, 330: 641–643
- Tissot BP and Welte DH. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin: Springer Verlag, 1–694
- Volkman JK and Maxwell JR. 1989. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: Johns RB (ed.). *Biological Markers in the Sedimentary Record*. New York: Elsevier, 1–42
- Volk H, George SC, Middleton H and Schofield S. 2005. Geochemical comparison of fluid inclusion and present-day oil accumulations in the Papuan foreland—evidence for previously unrecognized petroleum source rocks. *Organic Geochemistry*, 36(1): 29–51
- Wang QJ and Chen JY. 1988. *Geochemistry of Petroleum and Natural Gas*. Wuhan: China University of Geosciences Press, 83–125 (in Chinese)
- Wang YH, Hou QJ, Sun DJ *et al.* 2004. Hydrocarbon Generation and Resource Assessment in the Mesozoic and Cenozoic of the Northern Margin of Qaidam Basin. Beijing: Science Press, 257–274 (in Chinese)
- Wang TG, Zhong NN, Hou DJ *et al.* 1995. Formation Mechanism and Distribution Rules for Immature Oil. Beijing: Petroleum Industry Publishing House, 1–94 (in Chinese)

- Wang XH, Bei F, Wu Z *et al.* 1996. Trace back to sedimental ancient environment with biomarkers. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 35(1): 90-93 (in Chinese with English abstract)
- Wu GH, Zhou HY and Chen HL. 2001a. Progress in research of Cobalt-rich crusts. *Geological Journal of China Universities*, 7(4): 379-389 (in Chinese with English abstract)
- Wu GH, Zhou HY, Yang SF and Chen HL. 2001b. Variation of Fe-Mn oxides minerals assemblage in Co-rich crusts during its growth. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(2): 137-209 (in Chinese with English abstract)
- Xu DY. 1995. ODP and marine mineral resources. *Advance in Earth Sciences*, 10(3): 229-233 (in Chinese with English abstract)
- Xu HX, Chen LH, Wang YJ *et al.* 2001. *The Technology and Applications of Petroleum Geological Experiment*. Beijing: Petroleum Industry Publishing House, 49-125 (in Chinese)
- Xu GJ, Zhang DJ and Wang PR. 2003. Biodegraded oil sources identification by biomarkers from asphaltenes. *Chinese Science Bulletin*, 48(4): 400-404 (in Chinese)
- Xu WH, Zhang ZY, Sheng P *et al.* 1997. Biomarkers from the Xiayangao member of the Early Ordovician Tonggao formation in the Sandu Area, Guizhou Province. *Acta Sedimentologica Sinica*, 15(3): 72-77 (in Chinese with English abstract)
- Xue T, Sun XM, He GW *et al.* 2005. Geochemistry of PGE and Au in ferromanganese crusts from seamounts in the west Pacific Ocean. In: Mao JW and Bierlein FP (eds.). *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge, Proceedings of the 8th Biennial SGA Meeting*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 207-209
- Yao D, Zhang LJ, Wiltshire JCW *et al.* 2002. PGE and Re-Os isotope compositions and their significances of Co-rich ferromanganese crusts. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 22(3): 53-58 (in Chinese with English abstract)
- Zeng FG and Cheng KM. 1998. Geochemical characteristics of saturated hydrocarbon biomarkers from lower palaeozoic marine carbonate rocks in North China. *Geology-Geochemistry*, 26(3): 25-32 (in Chinese with English abstract)
- Zhang HS, Zhao PD, Chen SY *et al.* 2001. Mineralizing characteristics of Cobalt-rich ferromanganese nodule and crust in central Pacific Ocean seamount. *Earth Science*, 26(2): 205-209 (in Chinese with English abstract)
- Zhang LJ, Yao D, Cui RY and Qi CM. 1998. A discussion on ferromanganese deposits on the sea floor. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 18(2): 75-80 (in Chinese with English abstract)
- Zhao HQ. 2003. Rare earth elements geochemistry in Co-rich crust. *Donghai Marine Science*, 21(1): 19-26 (in Chinese with English abstract)
- Zhu KC, Zhao ZB and Li Y. 2001. Cobalt-rich ferromanganese crusts from the MA, ME and MF seamounts of the Magellan seamounts. *Marine Geology and Quaternary Geology*. 21(2): 33-38 (in Chinese with English abstract)
- Zumberge JE. 1987. Israel-implication for exploration in the eastern Mediterranean. In: Amos BZ (ed.). *Origin of oils in Helez region*. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1: 65-75
- 何高文, 赵祖斌, 朱克超等. 2001. 西太平洋富钴结壳资源. 北京: 地质出版社, 1-92
- 何高文, 薛婷, 孙晓明等. 2005. 西太平洋富钴结壳元素组合特征及其地质意义. *矿物岩石地球化学通报*, 24(2): 125-129
- 何高文, 孙晓明, 杨胜雄等. 2006. 东太平洋 CC 区多金属结核铂族元素 (PGE) 地球化学及其意义. *矿床地质*, 25(2): 164-174
- 何高文, 孙晓明. 2007. 太平洋富钴结壳和多金属结核地质地球化学特征与成矿机制对比研究. 北京: 地质出版社
- 侯增谦, 张绮玲. 1998. 冲绳海槽现代活动热水区 CO<sub>2</sub>-烃类流体: 流体包裹体证据. *中国科学(D辑)*, 28(2): 142-148
- 胡明安. 2003. 正构烷烃的成矿意义——以广西田林高龙卡林型金矿为例. *地球科学(中国地质大学学报)*, 28(3): 301-305
- 胡文瑄, 金之钧, 姚素平等. 2002. 太平洋中部锰结核及洋底软泥中发现低成熟烃类. *科学通报*, 47(1): 68-73
- 黄第藩, 李晋超, 周翥虹等. 1984. 陆相有机质演化和成烃机理. 北京: 石油工业出版社, 109-150
- 黄海平. 2001. 油气运移聚集过程中的地球化学作用. *石油实验地质*, 23(3): 278-281
- 黄继文. 2003. 塔里木盆地塔河油区原油生物标志化合物在运移方面的应用探讨. *石油实验地质*, 25(增刊): 573-577
- 李任伟, 李哲, 王志珍等. 1988. 分子化石指标在中国东部盆地古环境分析中的应用. *沉积学报*, 6(4): 108-118
- 李延河, 李金城, 宋鹤彬. 1999. 海底多金属结核和富钴结壳的 He 同位素对比研究. *地球学报*, 20(4): 378-384
- 孟凡巍, 周传明, 燕夔等. 2006. 通过 C<sub>27</sub>/C<sub>29</sub> 甾烷和有机碳同位素来判断早古生代和前寒武纪的烃源岩的生物来源. *微体古生物学报*, 23(1): 51-56
- 南青云, 刘文汇, 腾格尔等. 2006. 塔河油田原油甾烷系列化合物地球化学再认识. *沉积学报*, 24(2): 294-299
- 潘家华, 刘淑琴. 1999. 西太平洋富钴结壳的分布、组分及元素地球化学. *地球学报*, 20(1): 47-54
- 彼得斯 KE, 莫尔多万 JM. 1995. 生物标志化合物指南——古代沉积物和石油分子化石的解释. 北京: 石油工业出版社, 100-181
- 沈裕军, 钟祥, 贺泽全. 1999. 大洋钴结壳资源研究开发现状. *矿冶工程*. 19(2): 11-13
- 史继扬. 1986. 陆相沉积物和原油中的胡萝卜烷和伽马蜡烷. 见: 中国科学院地球化学研究所有机地球化学研究室编. *有机地球化学论文集*. 北京: 科学出版社, 59-67
- 史跃中, 胡超涌, 方念乔等. 2004. 富钴结壳中有机碳同位素组成特征及其古海洋意义. *地球科学(中国地质大学学报)*. 29(2): 148-156
- 孙晓明, 薛婷, 何高文等. 2006a. 太平洋海底海山富钴结壳惰性气体同位素组成及其来源. *岩石学报*, 22(9): 2331-2340
- 孙晓明, 薛婷, 何高文等. 2006b. 太平洋海山富钴结壳铂族元素 (PGE) 和 Os 同位素地球化学及其成因意义. *岩石学报*, 22(12): 3014-3026
- 王启军, 陈建渝. 1988. *油气地球化学*. 北京: 中国地质大学出版社, 83-125
- 王铁冠, 钟宁宇, 侯读杰等. 1995. 低熟油气形成机理与分布. 北京: 石油工业出版社, 1-94

## 附中文参考文献

- 程克明, 王铁冠, 钟宁宇. 1995. 烃源岩地球化学. 北京: 科学出版社, 17-103
- 邓津辉. 2002. 石油二次运移的分子地球化学特征. *石油实验地质*, 24(6): 537-540
- 傅宁, 李友川, 汪建蓉. 2001. 惠州凹陷西区油源研究. *中国海上油气(地质)*, 15(5): 322-328

- 王新红, 贝丰, 吴征等. 1996. 利用生物标志物追溯沉积古环境. 厦门大学学报(自然科学版), 35(1): 90-93
- 王玉华, 侯启军, 孙德君等. 2004. 柴达木盆地北缘地区中新世地层油气生成与资源评价. 北京: 科学出版社, 257-274
- 武光海, 周怀阳, 陈汉林. 2001a. 大洋富钴结壳研究现状与进展. 高校地质学报, 7(4): 379-389
- 武光海, 周怀阳, 杨树峰等. 2001b. 富钴结壳生长过程中铁锰氧化物矿物组合的变化. 矿物学报, 21(2): 137-209
- 徐冠军, 张大江, 王培云. 2003. 用沥青质中生物标志化合物判识生物降解油的油源. 科学通报, 48(4): 400-404
- 许东禹. 1995. 大洋钻探与海底矿产. 地球科学进展, 10(3): 229-233
- 许怀先, 陈丽华, 万玉金等. 2001. 石油地质实验测试技术与应用. 北京: 石油工业出版社, 49-125
- 许玩宏, 张忠英, 沈平等. 1997. 贵州三都早奥陶世同高组下燕高页岩段的生物标志化合物. 沉积学报, 15(3): 72-77
- 姚德, 张丽洁, Wiltshire JC 等. 2002. 富 Co 铁锰结壳铂族元素与铍-钼同位素组成及其意义. 海洋地质与第四纪地质, 22(3): 53-58
- 曾凡刚, 程克明. 1998. 华北地区下古生界海相烃源岩饱和烃生物标志物地球化学特征. 地质地球化学, 26(3): 25-32
- 张海生, 赵鹏大, 陈守余等. 2001. 中太平洋海山多金属结壳的成矿特征. 地球科学, 26(2): 205-209
- 张丽洁, 姚德, 崔汝勇等. 1998. 海底沉积铁锰矿床形成机制讨论. 海洋地质与第四纪地质, 18(2): 75-80
- 赵宏樵. 2003. 中太平洋富钴结壳稀土元素的地球化学特征. 东海海洋, 21(1): 19-26
- 朱克超, 赵祖斌, 李扬. 2001. 麦哲伦海山区 MD、ME、MF 海山富钴结壳特征. 海洋地质与第四纪地质, 21(1): 33-38