



冲绳海槽唐印和第四与那国热液区热液产物中烷烃组成和来源

黄鑫, 李隆威, 王汶卓, 王昱, 陈帅, 康语柔

The composition and source of hydrocarbons in the hydrothermal products of Tangyin and Yonaguni Knoll IV hydrothermal fields from the Okinawa Trough

HUANG Xin, LI Longwei, WANG Wenzhuo, WANG Yuhao, CHEN Shuai, and KANG Yurou

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023091401>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

冲绳海槽南部海底热液活动区地形地貌特征及成因分析

Topographic features of the hydrothermal field and their genetic mechanisms in southern Okinawa Trough

海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(4): 12

冲绳海槽表层沉积物元素地球化学及其对物源和热液活动的指示

Elemental geochemistry of surface sediments in Okinawa Trough and its implications for provenance and hydrothermal activity

海洋地质与第四纪地质. 2018, 38(2): 25

冲绳海槽海底热液区附近浮岩气孔充填沉积物中热液活动的地球化学记录

Geochemical records of hydrothermal activities in the sediment fillings within pumice's vesicles in the vicinity of a seafloor hydrothermal field in the Okinawa Trough

海洋地质与第四纪地质. 2018, 38(5): 102

冲绳海槽海底冷泉-热液系统相互作用

Interaction between seafloor cold seeps and adjacent hydrothermal activities in the Okinawa Trough

海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(5): 23

西北印度洋天休热液区热液成因矿物特征与分布及其指示意义

Characteristics, distribution and implication of hydrothermal minerals in Tianxiu Hydrothermal Field, Carlsberg Ridge, northwest Indian Ocean

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(5): 36

西南印度洋脊龙热液场金属硫化物的矿物学组成及指示意义

Mineralogical composition and its significance of hydrothermal sulfides from the Longqi hydrothermal field on the Southwest Indian Ridge

海洋地质与第四纪地质. 2018, 38(4): 179



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

黄鑫, 李隆威, 王汶卓, 等. 冲绳海槽唐印和第四与那国热液区热液产物中烷烃组成和来源[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2023, 43(5): 181-189.
HUANG Xin, LI Longwei, WANG Wenzhuo, et al. The composition and source of hydrocarbons in the hydrothermal products of Tangyin and Yonaguni Knoll IV hydrothermal fields from the Okinawa Trough[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2023, 43(5): 181-189.

冲绳海槽唐印和第四与那国热液区热液产物中烷烃组成和来源

黄鑫^{1,2,3,4}, 李隆威^{1,3}, 王汶卓^{1,3}, 王昱溟^{1,3}, 陈帅^{2,4}, 康语柔^{1,3}

1. 广东海洋大学海洋与气象学院, 近海海洋变化与灾害预警重点实验室, 湛江 524088
2. 崂山实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237
3. 广东海洋大学广东省高等学校陆架及深远海气候、资源与环境重点实验室, 湛江 524088
4. 中国科学院海洋研究所海洋地质与环境重点实验室, 青岛 266071

摘要:通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)和气相色谱-同位素质谱仪(GC-IRMS), 分别分析了冲绳海槽南部唐印和第四与那国热液区热液硫化物与热液沉积物中烷烃含量和正烷烃单体碳同位素组成特征。热液产物样品中正烷烃显示出明显的双峰分布, 高分子正烷烃显示出明显的奇数碳优势, 其丰度最大值位于C₃₁处; 低分子正烷烃显示出偶数碳优势, 其丰度最大值位于C₁₈处。正烷烃的分布特征以及正烷烃碳同位素组成表明, 样品中正烷烃主要来源于热液微生物代谢活动和陆源高等植物的输入, 其中, 低分子的正烷烃主要来源于热液微生物代谢活动, 而高分子的正烷烃主要来源于陆源高等植物。热液硫化物样品中低分子正烷烃含量和比重都高于热液沉积物, 表明热液硫化物中热液微生物活动可能更加繁盛。热液硫化物中正烷烃单体的 $\delta^{13}\text{C}$ 表现出随碳原子个数增加, 同位素值减小的趋势, 暗示该区非生物合成有机质的贡献可能不能忽略。

关键词:正烷烃; 碳同位素组成; 唐印热液区; 第四与那国热液区; 冲绳海槽

中图分类号: P736 文献标识码: A DOI: [10.16562/j.cnki.0256-1492.2023091401](https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023091401)

The composition and source of hydrocarbons in the hydrothermal products of Tangyin and Yonaguni Knoll IV hydrothermal fields from the Okinawa Trough

HUANG Xin^{1,2,3,4}, LI Longwei^{1,3}, WANG Wenzhuo^{1,3}, WANG Yuhao^{1,3}, CHEN Shuai^{2,4}, KANG Yurou^{1,3}

1. Laboratory for Coastal Ocean Variation and Disaster Prediction, College of Ocean and Meteorology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China
2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China
3. Key Laboratory of Climate, Resources and Environment in Continental Shelf Sea and Deep Sea of Department of Education of Guangdong Province, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China
4. Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

Abstract: The hydrothermal sulfide and sediment of the Tangyin and Yonaguni Knoll IV hydrothermal fields in the southern Okinawa Trough were analyzed in gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry (GC-IRMS), by which the abundances of hydrocarbons and the individual C isotope compositions of *n*-alkane were determined. The *n*-alkanes in the hydrothermal products conformed to a bimodal distribution, and exhibited an odd-to-even predominance of high molecular weight *n*-alkanes with maxima at C₃₁ and an even-to-odd predominance of low molecular weight *n*-alkanes with maxima at C₁₈. The distribution and individual carbon isotopic compositions of *n*-alkanes suggest that the low molecular weight *n*-alkanes in hydrothermal products may be mainly the result of the metabolic activity of submarine hydrothermal microorganisms, and the high-molecular weight *n*-alkanes in hydrothermal products may be derived from mainly the terrigenous inputs. The content and proportion of low-molecular *n*-alkanes in hydrothermal sulfides are higher than

资助项目:国家自然科学基金“基于沉积记录的冲绳海槽北部热液活动史和热液物质贡献研究”(42006065); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)“热液/冷泉区岩浆物质贡献与流体化学过程”(XDB42020402); 中国科学院海洋地质与环境重点实验室开放基金课题“冲绳海槽北部沉积记录对热液活动物质贡献的指示”(MGE2021KG04), “碎屑组分和生物扰动对加瓜海脊铁锰结壳生长的影响”(MGE2022KG9); 广东省研究生示范课程建设项目“地球化学示范课程”(040206032301)

作者简介: 黄鑫(1987—), 男, 博士, 副教授, 主要从事海底热液地球化学研究, E-mail: shaoshanhx@126.com

通讯作者: 陈帅(1985—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事海洋地质与地球化学研究, E-mail: chenshuai@qdio.ac.cn

收稿日期: 2023-09-14; **改回日期:** 2023-10-08. 文凤英编辑

those of hydrothermal sediment, indicating that hydrothermal microbial activity might be more flourishing in hydrothermal sulfide. The $\delta^{13}\text{C}$ values of the *n*-alkanes in the hydrothermal sulfide samples tend to decrease as the number of carbon atoms increased, which suggest that the abiogenic contribution to the source of hydrocarbons in hydrothermal sulfides shall not be ignored.

Key words: *n*-alkanes; carbon isotope composition; Tangyin hydrothermal field; Yonaguni Knoll IV hydrothermal field; Okinawa Trough

自从 20 世纪 70 年代海底热液活动发现以来,相关研究者对于海底热液产物组成和来源的研究就一直没有停止^[1-6]。因海底热液生态系统具有独特的物理和化学环境,同时具有不依赖于太阳能,以化能合成微生物为初级生产者的特征,研究者们提出了生命起源于海底热液的假说^[7]。作为生命前体以及生命活动代谢产物的烃类等有机物的研究,则是探究热液生命起源假说以及研究热液活动物质循环的重要工作基础^[3, 6-8]。因此,前人研究者在 Andaman 海盆^[9-10]、Juan de Fuca 洋脊 Middle Valley 热液区^[11]、红海^[12-13]、Gorda 洋脊 Escanaba 海槽^[14]、中印度洋洋中脊 Kairei 热液区^[3, 15-16]、北大西洋洋中脊 Logatchev 热液区^[3, 15-16]、Broken Spur 热液区^[17]、Rainbow 热液区^[1-2, 8, 17]、Lost City 热液区^[8, 17-19]、Ashadze 热液区^[20]、北冰洋^[21]等热液区中开展了大量热液产物中烃类等有机质的组成和分布特征以及来源方面的研究。

然而,在冲绳海槽(Okinawa Trough),关于热液产物中烃类等有机质组成和来源的研究还比较缺乏^[4, 22-23]。2021 年, Huang 等^[6]分析了冲绳海槽中部 Clam 热液区热液产物中的有机质组成和正烷烃单体碳同位素特征,发现热液产物中的烃类主要来源于水生生物,正烷烃的高偶数碳优势可能与热液微生物群落有关;同时,该研究发现 Clam 热液区热液产物中正烷烃单体碳同位素表现为随着碳原子个数增加而 $\delta^{13}\text{C}$ 值减小的趋势,为热液区存在非生物合成有机质提供了一定的数据支持。

冲绳海槽位于中国东海的东部边缘,北起九州岛,南至台湾岛^[24],在东海(ECS)大陆架和琉球岛弧海沟之间^[25],是由菲律宾板块向欧亚大陆俯冲而成的一个早期的弧后扩张盆地^[26]。大多数科学家认为最近的扩张开始于大约 2 Ma^[27]。宫古断裂带(约 127°E)和土咯喇断裂带(约 130°E)把冲绳海槽分为北、中和南三段^[28]。冲绳海槽的发育具有明显的不同步性,导致海槽三段在地形、岩石学和沉积学上存在显著差异^[29]。冲绳海槽中三段的火成岩也有显著差异,海槽北部以流纹岩和英安岩为主^[30],海槽中部主要由流纹岩、玄武岩和少量安山岩组成^[31],而海槽南部岩石基底主要是玄武岩或玄武安山岩^[31-32]。由于来自欧亚大陆的陆源物质的供给,冲绳海槽的

热液区普遍被厚层沉积物覆盖。地球物理数据表明,地壳厚度从北向南逐渐减小,最南端地壳厚度最小,约为 8 km^[33]。

2000 年,“Shinkai 6500”号载人潜器在与那国海丘(24°51'N、122°42'E)发现了活动和非活动烟囱体,活动的烟囱体主要由重晶石和硬石膏及少量硫化物组成,其周围存在生物活动^[34-35]。在 2014 年实施的 HOBAB 3 航次调查期间,科学家们在冲绳海槽南部发现了“唐印”热液区(15°04'N、122°34'E)^[36],热液区周围发现了旺盛的化能自养生物群落^[37]。唐印热液区位于名为雨花丘的双海山顶部,以长英质火山岩为基岩(主要为英安岩^[38]),沉积物中含有丰富的贻贝和蛤蜊^[36]。硫化物类型是富 Fe-Zn 块状硫化物、富 Zn-Pb 块状硫化物和富二氧化硅碎屑硫化物,主要由重晶石、闪锌矿、方铅矿组成,并以具低温矿物组合为特征^[39]。

对于唐印热液区和第四与那国热液区热液产物的研究,主要集中在矿物组成、元素地球化学和同位素地球化学特征^[24, 40-43]的研究,但还缺乏对该区热液产物中有机质组成和单体碳同位素的研究。本研究分析了冲绳海槽南部唐印热液区和第四与那国热液区热液硫化物和热液沉积物中烃类的组成特征,并通过热液产物中正烷烃单体碳同位素组成特征的研究,旨在准确判断冲绳海槽南部唐印热液区和第四与那国热液区热液产物中有机质的来源,同时通过对比,分析热液活动对热液产物中有机质的影响。

1 取样和分析

中国科学院海洋研究所在 2016 年组织了 HOBAB4 航次,调查研究冲绳海槽南部的热液活动,本研究中的样品通过本航次中“科学”号考察船上的电视抓斗获取。样品分别取自冲绳海槽南部唐印热液区(样品 TVG11-2, 25°04'N、122°34'E,水深 1171m)和第四与那国热液区(样品 TVG10-2, 24°51'N、122°42'E,水深 1365m)(图 1)。

唐印热液区获取的 TVG11-2 样品中,包含块状热液硫化物样品(TVG11-2-1)和热液沉积物样品(TVG11-2-2)。块状热液硫化物样品 TVG11-2-1(图 2a)

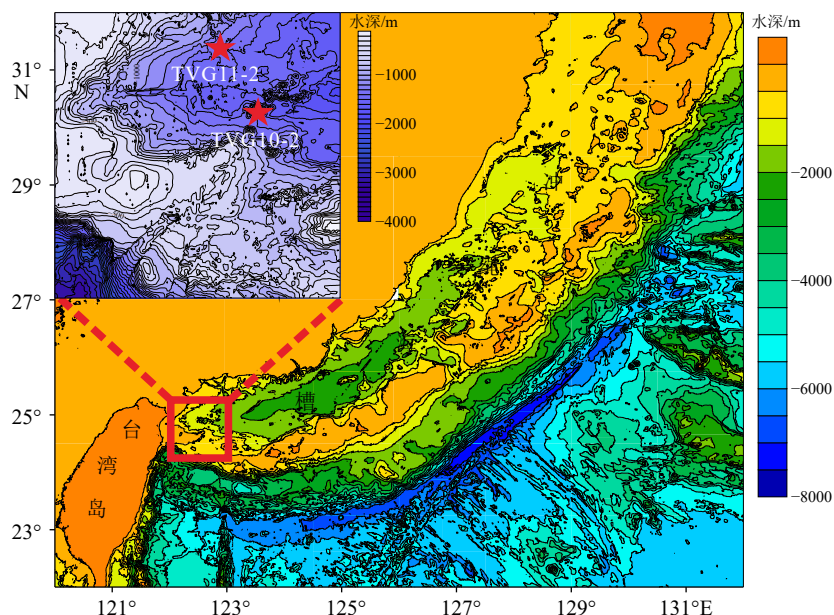


图 1 冲绳海槽地质背景图
其中红色五角星为南部取样站位。

Fig.1 Geological background of the Okinawa Trough

The red stars are the sampling sites in the southern OT.

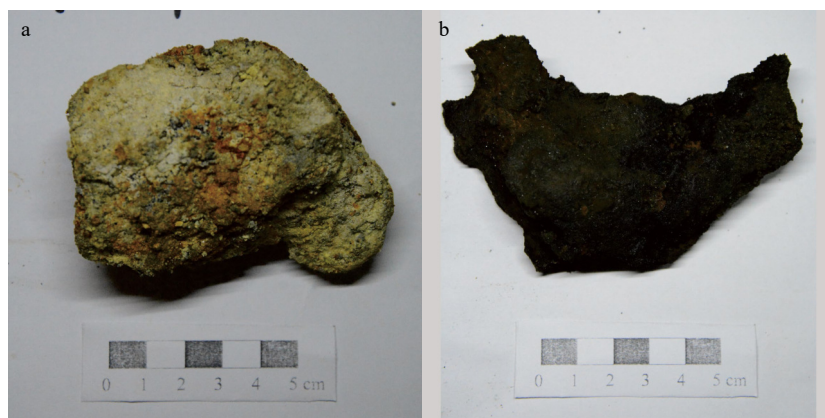


图 2 样品照片

其中 a 为 TVG11-2-1 样品, b 为 TVG10-2 样品。

Fig.2 The sample photos

a: Sample TVG11-2-1, b: Sample TVG10-2.

呈淡黄色—灰色,少数部分呈现黄褐色,结构较疏松,易碎,伴随有浓烈的臭鸡蛋气味;热液沉积物样品 TVG11-2-2 呈浅灰色,有浓烈臭鸡蛋气味,流动性强,不粘手,分选差,砂-泥级,碎屑包含硫化物或硫磺碎渣,也含有部分贻贝、铠甲虾、少量管状蠕虫及生物壳体。第四与那国热液区获取的 TVG10-2 样品(图 2b)为黑色块状硫化物,有明显的金属光泽,可见与样品轮廓相近的弧形的颜色分层,未见明显生物附着,伴随浓烈的臭鸡蛋气味。

样品获取封装后,于 -20°C 下冷冻保存。冷冻

干燥 48 h 后,研磨样品至约 100 目,继续干燥 24 h。在中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心进行样品中有机质的提取和分析。提取有机质的步骤如下:将三氯甲烷作为溶剂,通过索氏提取器抽提 72 h;为脱去样品中可能存在的元素硫,在抽提过程中需加入适量经过活化的铜片;使用正己烷以去除沥青质等不可溶有机质;通过柱色谱(硅胶柱 60,半径 15 mm,柱长 35 mm)分离可溶的有机质;后使用气相色谱质谱联用仪(GC-MS)来分析脂肪族组分。

GC-MS 分析使用美国安捷伦科技公司出品的 GC-MS 分析仪进行,其气相色谱为 HP 6890N,气相色谱分析条件如下:气化室温度为 280℃,高纯氦为载气(99.999%);载气流量 1.2 mL/min;载气线速度为 40 cm/s;弹性石英毛细柱:30 m×0.2 mm×0.2μm 美国 J&WHP-5 柱;升温程序:在 80℃ 恒温 2 min 后,以 4℃/min 的速率升至 290℃ 恒温 20 min。质谱为 5973N 质谱仪,分析条件为离子源:EI 源;离子源电离能:70 eV;离子源温度:30℃;接口温度:280℃;四极杆温度:150℃;谱库:美国 NIST05L。正烷烃单体碳同位素测试通过 GC-IRMS 分析(HP6890, MAT 253)完成,以 Pee Dee Belemnite(PDB)为标准物质,具体分析过程详见 Huang 等^[6]。

2 结果

通过 GC-MS 分析,3 个热液产物样品烃类组成见表 1。3 个热液产物样品中烷烃总含量范围为 12.660~18.420 μg/g,热液沉积物样品 TVG11-2-2 中烷烃总含量最高,高于同一站位块状热液硫化物样品 TVG11-2-1;同时唐印热液区站位块状热液硫化物样品 TVG11-2-1 高于第四与那国热液区块状热液硫化物样品 TVG10-2。该冲绳海槽南部热液产物样品中烷烃含量要高于冲绳海槽中部 Clam 热液区热液产物中烷烃含量(0.2911~2.6397 μg/g)^[6],与北大西洋 Rainbow 热液区热液硫化物样品中总烷烃含量(3.1~14.4 μg/g)相近^[1-2]。

3 个样品均检测出了 C₁₆—C₃₅ 的正烷烃,同时也检测到了降姥鲛烷、姥鲛烷和植烷(表 1),其姥鲛烷和植烷含量比值范围为 0.148~0.290,表明样品周围为还原环境^[1-2],这与热液区热液硫化物存在的还原环境相符^[1-2]。3 个样品均呈明显的双峰分布(图 3),热液沉积物样品(TVG11-2-2)中高分子正烷烃含量较高,高分子正烷烃(C₂₅—C₃₅)和低分子正烷烃(C₁₅—C₂₁)含量的比值(ΣT/ΣM)为 2.788,热液沉积物样品中高分子正烷烃具有明显的奇数碳优势,其 OEP29 值为 2.256,含量最高为正三十一烷;低分子正烷烃呈现明显的偶数碳优势,其 OEP17 值为 0.499。热液硫化物样品中,低分子正烷烃含量比重明显增加,其中唐印热液区热液硫化物样品(TVG11-2-1)中 ΣT/ΣM 比值为 0.882,表明低分子正烷烃占优势,其低分子正烷烃也呈现明显的偶数碳优势,最高值出现在 C₁₈ 处(图 3)。

3 个站位样品均检测到了中等含量的 C₂₁—C₂₅ 正烷烃,其中 TVG11-2-2 样品中含量最高,并表现

表 1 样品中正烷烃组成			
Table 1	Composition of <i>n</i> -alkanes in the samples		μg/g
烃类	TVG10-2	TVG11-2-1	TVG11-2-2
正十六烷	0.239	0.452	0.263
降姥鲛烷	0.088	0.109	0.042
正十七烷	0.312	0.377	0.312
姥鲛烷	0.418	0.530	0.186
正十八烷	1.229	1.296	0.869
植烷	1.443	3.582	1.197
正十九烷	0.724	1.013	0.386
正二十烷	0.488	1.112	0.405
正二十一烷	0.704	0.519	0.837
正二十二烷	0.351	0.379	2.586
正二十三烷	0.722	0.819	0.817
正二十四烷	0.255	0.487	1.951
正二十五烷	0.602	0.430	0.348
正二十六烷	0.284	0.350	0.306
正二十七烷	0.273	0.310	0.382
正二十八烷	0.317	0.503	0.317
正二十九烷	0.504	0.429	0.693
正三十烷	0.437	0.276	0.381
正三十一烷	1.187	0.603	3.154
正三十二烷	0.515	0.212	1.992
正三十三烷	0.999	0.735	0.618
正三十四烷	0.134	0.075	0.127
正三十五烷	0.436	0.284	0.249
烷烃总含量	12.660	14.882	18.420
<i>m</i> (Pr)/ <i>m</i> (Ph)	0.290	0.148	0.156
ΣT/ΣM	1.539	0.882	2.788
OEP17	0.442	0.468	0.499
OEP29	1.152	0.843	2.256

注: *m*(Pr)/*m*(Ph)=姥鲛烷和植烷含量比值; ΣT/ΣM=Σ*m*(C₂₅₋₃₅)/Σ*m*(C₁₅₋₂₁); OEP17=[*m*(C₁₅)+6*m*(C₁₇)+*m*(C₁₉)]/[4*m*(C₁₆)+4*m*(C₁₈)]; OEP29=[*m*(C₂₇)+6*m*(C₂₉)+*m*(C₃₁)]/[4*m*(C₂₈)+4*m*(C₃₀)]。

出一定的偶数碳优势;而在 TVG10-2 样品中 C₂₁—C₂₅ 的正烷烃表现出明显的奇数碳优势(图 3)。

通过 GC-IRMS 测试,我们得到 3 个样品中正烷烃的单体碳同位素值(表 2)。3 个站位的正烷烃的 δ¹³C 值为-25‰~-34‰,其中,在高分子正烷烃部分,3 个样品的 δ¹³C 值比较接近,都处于较低值(-30‰~-34‰);而在低分子正烷烃部分,块状硫

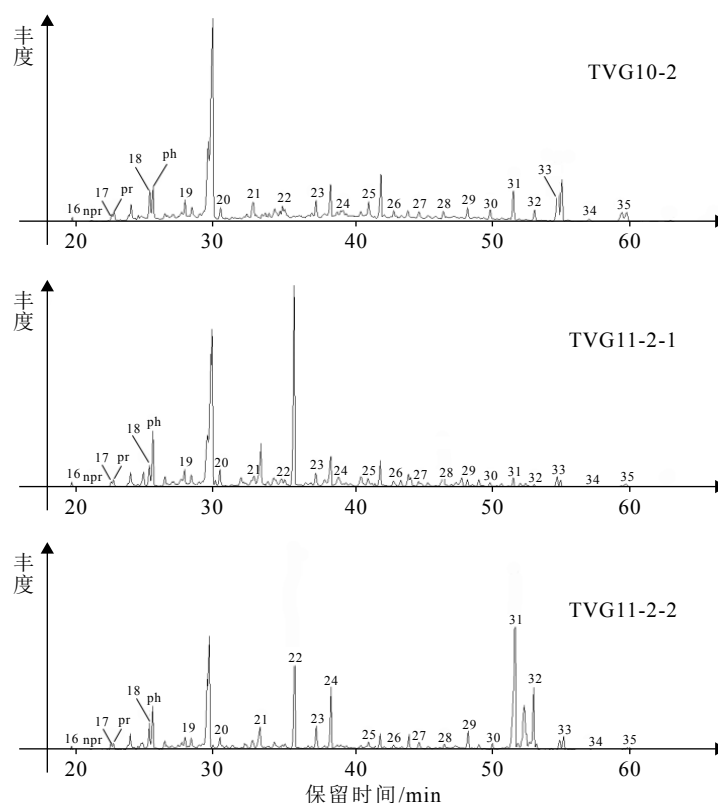


图 3 样品中正构烷烃色谱图

Fig.3 The chromatograms of *n*-alkanes in the samples

化物样品 TVG10-2 和 TVG11-2-1 中 $\delta^{13}\text{C}$ 值要明显高于热液沉积物样品 TVG11-2-2。同时,块状硫化物样品 TVG10-2 和 TVG11-2-1 表现出随着碳原子个数增大 $\delta^{13}\text{C}$ 值减小的趋势(图 4),而在热液沉积物样品 TVG11-2-2 中没有观察到这一现象。块状硫化物样品 TVG10-2 和 TVG11-2-1 中表现出一定的偶数碳正烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值高于奇数碳正烷烃的现象(图 4),这个类似“锯齿”的现象在 TVG10-2 样品中比较明显,尤以中等分子质量正烷烃表现最突出。

3 讨论

一般说来,地质环境中的有机质主要有 3 个来源^[44]: (1)生物来源(作为生物活动过程与生物体代谢中所需的有机物); (2)热降解来源(形成于热降解过程中的产热有机物或者经历成岩作用过程的生物衍生有机物); (3)非生物合成来源(没有生物体参与,仅通过化学过程合成的非生物有机物)。

该研究中冲绳海槽南部 3 个热液产物样品中正烷烃均呈双峰分布,表明该区热液产物中有机质具有明显的混合来源^[8, 44-45],正烷烃单体的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-25\text{‰} \sim -34\text{‰}$,也支持了该区热液产物中有机质混合起源的观点^[8, 44-45]。热液产物样品中高碳数正烷

烃显示出明显的奇数碳优势现象(图 3),这是陆源高等植物输入的标志^[17, 46],表明陆源高等植物输入是样品中烃类的重要来源;尤其是唐印热液区热液沉积物样品 TVG11-2-2 中具有奇数碳优势的高分子正烷烃含量较高的含量(图 3),表明该热液沉积物样品中高的陆源高等植物输入有机质^[17, 46]。样品获取的冲绳海槽南部唐印热液区和第四与那国热液区均临近中国台湾岛东北部(图 1),黑潮等带来的陆源物质是该区热液产物中有机质的重要来源^[47-48]。在该区通过拖网和电视抓斗采集样品过程中,常能一起夹杂获取疑似陆源的塑料衍生物等^[49],也表明陆源输入对该区有机质来源具有较大的影响。

3 个站位样品均检测到了中等含量的 $\text{C}_{21} \sim \text{C}_{25}$ 正烷烃(表 1, 图 3),这类中等分子质量的正烷烃主要来源于海洋藻类等水生生物,表明海洋水生生物对样品中有机质也具有较大的贡献^[50-51]。从图 4 中可以看出,热液沉积物样品 TVG11-2-2 单体 $\delta^{13}\text{C}$ 在 $\text{C}_{21} \sim \text{C}_{25}$ 附近存在一个明显的高值区(图 4)。由上述分析可知,唐印热液区热液沉积物样品 TVG11-2-2 中,陆源输入的有机质占据主导地位,而具有相对较高值的海洋藻类水生生物的有机质的混入,可能是造成热液沉积物样品 TVG11-2-2 单体 $\delta^{13}\text{C}$ 出现这一高值区的原因^[52]。

表 2 样品中正烷烃的单体碳同位素值
Table 2 The $\delta^{13}\text{C}$ values of *n*-alkanes in samples

烃类	$\delta^{13}\text{C}$ 值/ (‰,PDB)		
	TVG10-2	TVG11-2-1	TVG11-2-2
正十六烷	-26.7	-25.7	-30.9
正十七烷	-26.8	-25.9	-32.8
正十八烷	-26.4	-25.1	-31.9
正十九烷	-28.7	-27.6	-33.0
正二十烷	-26.7	-26.0	-31.3
正二十一烷	-29.1	-27.1	-32.4
正二十二烷	-26.8	-26.8	-31.0
正二十三烷	-28.2	-27.3	-30.7
正二十四烷	-27.4	-27.6	-30.0
正二十五烷	-29.2	-28.0	-30.6
正二十六烷	-27.8	-27.9	-30.6
正二十七烷	-29.9	-28.9	-31.9
正二十八烷	-28.2	-28.6	-32.6
正二十九烷	-31.0	-30.6	-32.5
正三十烷	-30.0	-30.9	-32.3
正三十一烷	-31.9	-32.8	-32.2
正三十二烷	-32.3	-32.3	-32.1
正三十三烷	-31.6	-33.6	-31.7
正三十四烷	-31.3	-32.4	-31.7
正三十五烷	-32.3	-33.5	-33.9

本次研究的 3 个热液产物样品中, 均检测到了高含量的具有偶数碳优势的低分子正烷烃(表 1, 图 3), 热液产物中这类高含量的具有偶数碳优势的正烷烃主要有两个可能的来源: (1) 高分子有机物的热蚀变; (2) 与硫相关微生物代谢活动^[5-6]。然而, 前人研究表明, 处在弧后盆地区的冲绳海槽热液区为低温和中温热液区^[35], 喷口流体温度大多低于 100℃ (少数为中温热液区温度 100~300℃)^[35], 热液产物所处环境也大多为低温环境, 推测本研究中热液产物样品可能未受到强烈的热蚀变影响; 同时, 在样品色谱图(图 3)中并未发现主要来源于热降解的复杂混合物(UCM)的“驼包”^[23], 表明样品中有机质可能未受到强烈的热蚀变影响。因此, 本研究的热液产物中具有偶数碳优势的低分子正烷烃可能主要来源于与硫相关的微生物代谢活动^[53-54]。

与热液沉积物样品 TVG11-2-2 相比, 热液硫化物样品 TVG11-2-1 和 TVG10-2 低分子质量的正烷

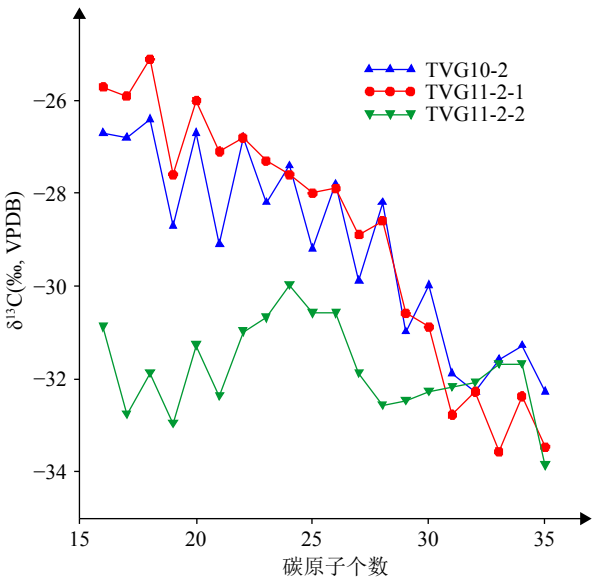


图 4 样品中正烷烃单体碳同位素分布图
Fig.4 The distribution of individual C isotope compositions of *n*-alkanes in the samples

烃含量和比重更高(表 1, 图 3), 表明来源于与硫相关的微生物代谢活动的有机质对块状热液硫化物样品中贡献的量和比重更高^[8, 44-45]; 在低分子正烷烃部分, 热液硫化物样品 TVG11-2-1 和 TVG10-2 比热液沉积物样品 TVG11-2-2 具有较高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(表 2, 图 4), 也支持了这一观点^[52]。因此, 在冲绳海槽唐印热液区中, 热液微生物代谢活动贡献的烷烃等有机质主要分布在块状硫化物中, 这可能与热液硫化物中更高的热液微生物量有关^[1-3]。相比于第四与那国热液区热液硫化物样品 TVG10-2, 唐印热液区热液硫化物样品 TVG11-2-1 具有更高的正烷烃含量(表 2, 图 4), 这可能与样品获取时观测到的唐印热液区存在更加繁盛的热液生态系统有关^[1-3]。

前人研究表明, 来源于大分子有机质降解的正烷烃, 因断裂 ^{12}C - ^{12}C 键所需的能量低于 ^{12}C - ^{13}C 键, 因此这类来源的正烷烃常表现为随着碳原子个数增加, 正烷烃单体 $\delta^{13}\text{C}$ 值增加的趋势; 相反, 来源于非生物合成的正烷烃, 因合成 ^{12}C - ^{12}C 键所需的能量低于 ^{12}C - ^{13}C 键, 因此会表现出与之相反的随着碳原子个数增加, 正烷烃单体 $\delta^{13}\text{C}$ 值减小的趋势^[3, 6, 8]。由图 4 可知, 在热液硫化物样品 TVG11-2-1 和 TVG10-2 中正烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 表现出随着碳原子个数增加, 正烷烃单体 $\delta^{13}\text{C}$ 值减小的特征, 表明该区块状硫化物样品中可能存在来源于非生物合成的有机质^[3, 6, 8]。块状硫化物样品 TVG10-2 和 TVG11-2-1 除呈现出上述特征外, 还表现出一定的偶数碳正烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值高于奇数碳正烷烃的现象, 这个类似“锯齿”的现象

在 TVG10-2 样品中比较明显,并以中等分子质量正烷烃表现最突出(图 4);来源于海洋水生生物的中等分子质量正烷烃常显示出具有奇数碳优势的特点^[52],因此,样品中等分子质量部分显示出的“锯齿”现象,可能是因为由于来源于海洋水生生物的中等分子质量正烷烃混合造成的^[52]。

在海底热液区中,强还原的环境以及高硫化物和高金属含量都为有机质的非生物合成提供了较为理想的环境^[8, 44-45]。本研究中正烷烃组成和单体碳同位素特征表明唐印和第四与那国热液区热液产物中存在非生物合成的烷烃,进一步证实了热液区存在非生物合成有机质的观点^[8, 44-45]。非生物合成的有机质能为生命起源提供前体物质,进而为生命起源提供了可能的场所^[3, 6-8]。因此,该研究所发现的可能来源于非生物合成烷烃,也为“生命起源于海底热液活动”假说提供了有力的证据^[3, 6-8]。

综上所述,热液沉积物样品 TVG11-2-2 中正烷烃主要来源于陆源输入的有机质,其陆源输入的正烷烃的含量和比重均超过块状硫化物样品 TVG10-2 和 TVG11-2-1;而块状硫化物样品 TVG10-2 和 TVG11-2-1 中正烷烃主要来源于与硫相关的微生物的代谢活动,而唐印热液区更为繁盛的生物活动,可能是造成块状硫化物样品 TVG11-2-1 中正烷烃的含量高于 TVG10-2 的原因。

4 结论

(1)陆源高等植物输入是该研究热液产物中烷烃等有机质的重要来源,热液沉积物中陆源输入有机质的比重和含量都要高于热液硫化物。

(2)该研究热液产物中低分子质量的正烷烃主要来源于与硫相关的微生物的代谢活动,块状热液硫化物中此类来源的正烷烃等有机质含量高于热液沉积物。

(3)该研究块状热液硫化物中部分正烷烃等有机质可能来源于有机质的非生物合成。

致谢: 感谢中国科学院海洋研究所“科学”号考察船及 HOBAB4 航次全体成员对于样品采集的帮助,感谢中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心常老师对于样品分析的帮助。

参考文献 (References)

- [1] Lein A Y, Peresyphkin V I, Simoneit B R T. Origin of hydrocarbons in hydrothermal sulfide ores in the mid-Atlantic ridge[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2003, 38(5): 383-393.
- [2] Simoneit B R T, Lein A Y, Peresyphkin V I, et al. Composition and origin of hydrothermal petroleum and associated lipids in the sulfide deposits of the Rainbow Field (Mid-Atlantic Ridge at 36°N)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(10): 2275-2294.
- [3] Peng X T, Li J W, Zhou H Y, et al. Characteristics and source of inorganic and organic compounds in the sediments from two hydrothermal fields of the Central Indian and Mid-Atlantic Ridges[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, 41(3): 355-368.
- [4] Huang X, Chen S, Zeng Z G, et al. Characteristics of hydrocarbons in sediment core samples from the northern Okinawa Trough[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 115(1-2): 507-514.
- [5] Huang X, Chen S, Wang X Y, et al. The distribution and composition of hydrocarbons in sediments of the South Mid-Atlantic Ridge[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2018, 37(1): 89-96.
- [6] Huang X, Huang C, Qi Y L, et al. Characteristics of hydrocarbons in hydrothermal products of the Clam hydrothermal field from the Okinawa trough[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 167: 112277.
- [7] 周怀阳, 李江涛, 彭晓彤. 海底热液活动与生命起源 [J]. 自然杂志, 2009, 31(4): 207-212. [ZHOU Huaiyang, LI Jiangtao, PENG Xiaotong. Seafloor hydrothermal system and the origin of life[J]. *Chinese Journal of Nature*, 2009, 31(4): 207-212.]
- [8] Konn C, Charlou J L, Donval J P, et al. Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(3-4): 299-314.
- [9] Chernova T G, Rao P S, Pikovskii Y I, et al. The composition and the source of hydrocarbons in sediments taken from the tectonically active Andaman Backarc Basin, Indian Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2001, 75(1-2): 1-15.
- [10] Venkatesan M I, Ruth E, Rao P S, et al. Hydrothermal petroleum in the sediments of the Andaman Backarc Basin, Indian Ocean[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(6): 845-861.
- [11] Simoneit B R T. Lipid/bitumen maturation by hydrothermal activity in sediments of middle valley, Leg 139[M]//Mottl M J, Davis E E, Fisher A T, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results. Texas: College Station, 1994: 447-465.
- [12] Simoneit B R T, Grimalt J O, Hayes J M, et al. Low temperature hydrothermal maturation of organic matter in sediments from the Atlantis II Deep, Red Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(4): 879-894.
- [13] Michaelis W, Jenisch A, Richnow H H. Hydrothermal petroleum generation in Red Sea sediments from the Kebrit and Shaban deep[J]. *Applied Geochemistry*, 1990, 5(1-2): 103-114.
- [14] Kvenvolden K A, Rapp J B, Hostettler F D, et al. Petroleum associated with polymetallic sulfide in sediment from gorda ridge[J]. *Science*, 1986, 234(4781): 1231-1234.
- [15] Li J W, Zhou H Y, Peng X T, et al. Abundance and distribution of fatty acids within the walls of an active deep-sea sulfide chimney[J]. *Journal of Sea Research*, 2011, 65(3): 333-339.
- [16] Li J W, Peng X T, Zhou H Y, et al. Characteristics and source of poly-

- cyclic aromatic hydrocarbons in the surface hydrothermal sediments from two hydrothermal fields of the Central Indian and Mid-Atlantic Ridges[J]. *Geochemical Journal*, 2012, 46(1): 31-43.
- [17] Shulga N A, Peresypkin V I, Revelskii I A. Composition research of *n*-alkanes in the samples of hydrothermal deposits of the Mid-Atlantic Ridge by means of gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Oceanology*, 2010, 50(4): 479-487.
- [18] Proskurowski G, Lilley M D, Seewald J S, et al. Abiogenic hydrocarbon production at lost city hydrothermal field[J]. *Science*, 2008, 319(5863): 604-607.
- [19] Bradley A S, Summons R E. Multiple origins of methane at the Lost City Hydrothermal Field[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 297(1-2): 34-41.
- [20] Morgunova I P, Ivanov V N, Litvinenko I V, et al. Geochemistry of organic matter in bottom sediments of the Ashadze hydrothermal field[J]. *Oceanology*, 2012, 52(3): 345-353.
- [21] Petrova V I, Batova G I, Kursheva A V, et al. Geochemistry of organic matter of bottom sediments in the rises of the central Arctic Ocean[J]. *Russian Geology and Geophysics*, 2010, 51(1): 88-97.
- [22] Zhang Q L, Hou Z Q, Tang S H. Organic composition of sulphide ores in the okinawa trough and its implications[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2001, 75(2): 196-203.
- [23] 黄鑫, 陈法锦, 祁雅莉, 等. 冲绳海槽北部柱状沉积物中有机质地球化学特征—对热液活动的指示 [J]. *海洋科学*, 2018, 42(6): 1-11. [HUANG Xin, CHEN Fajin, QI Yali, et al. The geochemical characteristics of organic matter in sediment core of the northern of the Okinawa Trough: implication for hydrothermal activity[J]. *Marine Sciences*, 2018, 42(6): 1-11.]
- [24] Zhang X, Zhai S K, Yu Z H, et al. Zinc and lead isotope variation in hydrothermal deposits from the Okinawa Trough[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 111: 102944.
- [25] Letouzey J, Kimura M. The Okinawa Trough: genesis of a back-arc basin developing along a continental margin[J]. *Tectonophysics*, 1986, 125(1-3): 209-230.
- [26] Halbach P, Pracejus B, Maerten A. Geology and mineralogy of massive sulfide ores from the central Okinawa Trough, Japan[J]. *Economic Geology*, 1993, 88(8): 2210-2225.
- [27] Sibuet J C, Deffontaines B, Hsu S K, et al. Okinawa trough backarc basin: Early tectonic and magmatic evolution[J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 1998, 103(B12): 30245-30267.
- [28] 李怀明, 翟世奎. 冲绳海槽岩浆活动研究进展及思考 [J]. *地质论评*, 2008, 54(1): 120-124. [LI Huaiming, ZHAI Shikui. Advances and developments in study of the magmatism in the Okinawa Trough[J]. *Geological Review*, 2008, 54(1): 120-124.]
- [29] Wang L, Yu M, Liu Y, et al. Comparative analyses of the bacterial community of hydrothermal deposits and seafloor sediments across Okinawa Trough[J]. *Journal of Marine Systems*, 2018, 180: 162-172.
- [30] Yan Q S, Shi X F. Petrologic perspectives on tectonic evolution of a nascent basin (Okinawa Trough) behind Ryukyu Arc: a review[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2014, 33(4): 1-12.
- [31] Shinjo R, Chung S L, Kato Y, et al. Geochemical and Sr-Nd isotopic characteristics of volcanic rocks from the Okinawa Trough and Ryukyu Arc: Implications for the evolution of a young, intracontinental back arc basin[J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 1999, 104(B5): 10591-10608.
- [32] Wang S Je, Sun W D, Huang J, et al. S, Pb, and Fe isotope compositions of sulfides in middle and southern Okinawa Trough: implying the complicated hydrothermal systems in back-arc spreading centers[J]. *Deep Sea Research Part I:Oceanographic Research Papers*, 2023, 195: 104006.
- [33] Klingelhoefer F, Lee C S, Lin J Y, et al. Structure of the southernmost Okinawa Trough from reflection and wide-angle seismic data[J]. *Tectonophysics*, 2009, 466(3-4): 281-288.
- [34] Fujikura K, Fujiwara Y, Ishibashi J I, et al. Report on investigation of hydrothermal vent ecosystems by the crewed submersible 'Shinkai 2000' on the Dai-yon (no. 4) Yonaguni Knoll and the Hatoma Knoll, the Okinawa Trough[J]. *JAMSTEC Journal of Deep Sea Research*, 2001, 1(9): 141-154.
- [35] 曾志刚. 海底热液地质学 [M]. 北京: 科学出版社, 2011. [ZENG Zhigang. *Submarine Hydrothermal Geology*[M]. Beijing: Science Press, 2011.]
- [36] Zeng Z G, Chen S, Ma Y, et al. Chemical compositions of mussels and clams from the Tangyin and Yonaguni Knoll IV hydrothermal fields in the southwestern Okinawa Trough[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 87: 172-191.
- [37] 尚鲁宁, 陈磊, 张训华, 等. 冲绳海槽南部海底热液活动区地形地貌特征及成因分析 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2019, 39(4): 12-22. [SHANG Luning, CHEN Lei, ZHANG Xunhua, et al. Topographic features of the hydrothermal field and their genetic mechanisms in southern Okinawa Trough[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2019, 39(4): 12-22.]
- [38] Guo K, Zhai S K, Wang X Y, et al. The dynamics of the southern Okinawa Trough magmatic system: new insights from the microanalysis of the An contents, trace element concentrations and Sr isotopic compositions of plagioclase hosted in basalts and silicic rocks[J]. *Chemical Geology*, 2018, 497: 146-161.
- [39] Zhang X, Zhai S K, Yu Z H, et al. Mineralogy and geological significance of hydrothermal deposits from the Okinawa Trough[J]. *Journal of Marine Systems*, 2018, 180: 124-131.
- [40] Zhang X, Zhai S K, Sun Z L, et al. Rare earth elements and Sr, S isotope compositions of hydrothermal deposits from the Okinawa Trough: insight into mineralization condition and metal sources[J]. *Marine Geology*, 2022, 443: 106683.
- [41] Wang S, Cao X C, Liu L J, et al. *Stakelama marina* sp. nov., isolated from seawater of the Tangyin hydrothermal field in the Okinawa Trough[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2023, 73(5): 005902.
- [42] Yang B J, Liu J H, Shi X F, et al. Mineralogy and sulfur isotope characteristics of metalliferous sediments from the Tangyin hydrothermal field in the southern Okinawa Trough[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 120: 103464.
- [43] Yang Z F, Xiao X, Zhang Y. Microbial diversity of sediments from an inactive hydrothermal vent field, Southwest Indian Ridge[J]. *Marine Life Science & Technology*, 2020, 2(1): 73-86.

- [44] McCollom T M, Seewald J S. Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments[J]. [Chemical Reviews](#), 2007, 107(2): 382-401.
- [45] Konn C, Testemale D, Querellou J, et al. New insight into the contributions of thermogenic processes and biogenic sources to the generation of organic compounds in hydrothermal fluids[J]. [Geobiology](#), 2011, 9(1): 79-93.
- [46] Elias V O, Simoneit B R T, Cardoso J N. Even N-alkane predominances on the amazon shelf and a northeast pacific hydrothermal system[J]. [Naturwissenschaften](#), 1997, 84(9): 415-420.
- [47] Xu Z K, Li T G, Chang F M, et al. Clay-sized sediment provenance change in the northern Okinawa Trough since 22 kyrBP and its paleoenvironmental implication[J]. [Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology](#), 2014, 399: 236-245.
- [48] Li T G, Xu Z K, Lim D, et al. Sr-Nd isotopic constraints on detrital sediment provenance and paleoenvironmental change in the northern Okinawa Trough during the late Quaternary[J]. [Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology](#), 2015, 430: 74-84.
- [49] 陈祖兴. 冲绳海槽南部火山岩的成因及其对弧后盆地壳幔相互作用的指示意义 [D]. 中国科学院大学 (中国科学院海洋研究所) 博士学位论文, 2019. [CHEN Zuxing. Petrogenesis of volcanic rocks from the southern Okinawa Trough and its implications for crust-mantle interaction in the back-arc basin[D]. Doctor Dissertation of Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2019.]
- [50] Fichken K J, Li B, Swain D L, et al. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes [J]. [Organic Geochemistry](#), 2000, 31(7-8): 745-749.
- [51] Mead R, Xu Y P, Chong J, et al. Sediment and soil organic matter source assessment as revealed by the molecular distribution and carbon isotopic composition of *n*-alkanes[J]. [Organic Geochemistry](#), 2005, 36(3): 363-370.
- [52] Simoneit B R T. Carbon isotope systematics of individual hydrocarbons in hydrothermal petroleum from Middle Valley, Northeastern Pacific Ocean[J]. [Applied Geochemistry](#), 2002, 17(11): 1429-1433.
- [53] Brazelton W J, Schrenk M O, Kelley D S, et al. Methane- and sulfur-metabolizing microbial communities dominate the Lost City hydrothermal field ecosystem[J]. [Applied and Environmental Microbiology](#), 2006, 72(9): 6257-6270.
- [54] Corre E, Reysenbach A L, Prieur D. ϵ -Proteobacterial diversity from a deep-sea hydrothermal vent on the Mid-Atlantic Ridge[J]. [FEMS Microbiology Letters](#), 2001, 205(2): 329-335.