

文章编号: 0379 - 1726(2000)01 - 0028 - 08

28-35 中国若干下寒武统高硒地层的有机地球化学特征
及生物标志物研究

p583

p578-15

温汉捷¹, 裘愉卓¹, 姚林波¹, 卢家烂², 彭平安², 林清³

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院冰川研究所, 甘肃 兰州 734010)

摘 要: 通过中国若干下寒武统高硒地层的有机地球化学及生物标志物研究, 认为高硒地层中有机质的先质母体为菌藻类生物, 某些生物标志物指标指示了沉积环境为封闭的缺氧环境。同时, 文章结合地质实际讨论还原的沉积环境有利于菌藻类生物的生长和保存, 硒的富集与菌藻生物的繁盛有关。

关键词: 有机地球化学; 生物标志物; 沉积环境; 硒
中图分类号: P593 文献标识码: A

0 引 言

硒是自然界中极其分散的元素, 目前已知的硒来源主要集中在一些与火山作用有关的矿床中, 而其他类型的矿床研究程度不高。近年来, 在我国西南地区发现了一系列与黑色岩系有关的硒矿床或含硒矿床(鄂西渔塘坝硒矿、拉尔玛硒-金矿床), 同时, 在黑色岩系中发现有大量的高硒地层。高硒地层的时代多在早寒武世, 并且高硒地层的岩石组合非常特征, 彼此之间可以类比, 具有明显的时控性和岩类的选择性。看来, 硒在黑色岩系中的富集并不是偶然的, 与地史发展过程中特定的沉积环境有密切的关系。基于此目的, 我们选择了比较典型的下寒武统高硒地层进行有机地球化学的工作, 通过其中的一些有机地球化学特征及生物标志物恢复沉积环境, 阐明硒在黑色岩系中富集的可能因素。

岭南亚带、南秦岭紫阳地垒和扬子准地台。从岩性组合看, 虽多为含碳页岩夹硅质岩组合, 但各个地区的情况略有不同, 拉尔玛地区下寒武统地层以硅质岩为主, 夹板岩和少量的碳酸盐岩和粉砂岩。紫阳地区以板岩为主, 底部夹硅质岩。湘西北地区以碳质页岩为主, 夹少量硅质岩。各地区的硒含量也不同, 拉尔玛地区硅质岩中硒含量(8.7 μg/g)大于板岩中的硒含量(3.05 μg/g), 紫阳地区硒含量平均 3.92 μg/g, 湘西北地区硒含量略高(32 μg/g)。在各地区地层中有机碳的含量较高, 其中又以湘西北地区为典型。在各地区岩石中, 可发现大量的保存较完整的藻类化石。详细的地质特征列于表 1, 其中也包括了西南地区其他若干高硒地层作为对比。

样品分别选自拉尔玛地区、紫阳地区和湘西北地区下寒武统地层。

2 实验方法

分别选取三个地区典型样品, 除去风化表面, 用蒸馏水除污后粉碎过 200 目筛, 干燥后用 CHCl₃ 在索氏抽提器中抽出可溶有机质(抽提 72 h)。旋干恒重后分别用石油醚、苯、二氯甲烷在硅胶氧化铝柱上分离出烷烃、芳烃和非烃组分。恒重后选取烷烃组分

1 地质背景和样品特征

本次研究分别选择了川西北拉尔玛地区, 陕西紫阳、岚皋地区, 湘西北地区下寒武统高硒地层作为研究对象。它们的大地构造位置分别归属于西秦

收稿日期: 1999 - 03 - 25; 修订日期: 1999 - 07 - 23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60633110); 中国科学院地球化学研究所所长基金资助项目; 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资助项目

作者简介: 温汉捷(1971 -), 男, 博士研究生, 矿床地球化学和成矿预测专业。

表 1 中国若干下寒武统高硒地层地质特征

Table 1 Geological characteristics of some Lower Cambrian high-selenium formations in China

地区	鄂西渔塘坝	湘西北天门山地区	陕西紫阳、岚皋	湘黔地区	拉尔玛
大地构造位置	扬子准地台中部偏西, 跨越两个不同性质的 II 级构造单元——四川台坳和上扬子台坪	扬子准地台的湘黔川鄂古坳陷区的东南侧	南秦岭紫阳地垒	扬子板块西南缘	西秦岭南亚热带
构造环境	拉张的断陷盆地	拉张的断陷盆地	裂谷作用的拉张环境	裂谷作用的拉张环境	裂谷作用的拉张环境
地层	下寒武统水井沱组	下寒武统牛蹄塘组	下寒武统鲁家坪组和剪竹坝组	下寒武统留茶坡组、九门冲组	下寒武统牙相组、希格组和拉尔玛组
岩性组合	含碳硅质岩夹碳质页岩、含黄铁矿及磷质结核	磷块岩、含磷结核质页岩、黑色碳质硅质岩	黑色含硅碳板岩夹碳质硅质岩	留茶坡组: 黑色泥岩、页岩夹暗色薄层硅质岩, 局部夹重晶石结核和透镜体 九门冲组: 黑色碳质页岩、灰岩	碳质硅岩夹碳质板岩
硒含量(μg/g)	34.64 (6.6 ~ 59.47)	磷块岩层: 10 含磷结核硅质页岩: 40 镭矿层: 280 黑色碳质硅质岩: 20	3.92	留茶坡组: 91.7 九门冲组: 12.7	硅质岩: 8.7 板岩: 3.05
富集元素组合	Se, P, V, Mo	Ni, Mo, Se, As, Ba, 铂族元素	Cu, Mo, V, U, P, Se	As, Se, Sb, Ba	Au, As, Se, Cu, Sb, U, Ba, 铂族元素等
有机碳含量(%)	17.84	硅质页岩: 4.32 碳质硅质岩: 9.74	1.3		1.46
硫含量(%)	0.66	硅质页岩: 2.30 碳质硅质岩: 1.05	4.24		0.45
所夹硅质岩成因	未研究	热水成因	热水成因	热水成因	典型的热热水成因

作气相色谱(GC), 选择其中的典型样品作色谱-质谱联用仪分析(GC-MS)。

GC、GC-MS 在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完成。GC 在 HP6890 型色谱仪上进行, 色谱柱为 Ht-5 硅毛细管柱, 程序升温 80 ~ 290 °C, 升温速率 4 °C/min。氮气作为载气, 采用氢火焰离子化鉴定器(FID)。GC-MS 在 Platform II 型色谱-质谱联用分析仪上进行, 升温程

序为 80 °C 保留 5 min, 以 3 °C/min 升温至 310 °C, 保留 40 min。氦气作为载气。

3 有机地球化学和生物标志物特征

3.1 氯仿沥青“A”组成

氯仿沥青“A”的族组分特征列于表 2。

表 2 氯仿沥青“A”组成

Table 2 Composition of chloroform asphalt "A"

样号	岩性	产地	样品质量(g)	氯仿沥青“A”(mg)	丰度(μg/g)	烷烃(mg)	烷烃(%)	芳烃(mg)
Wj-8	碳质板岩	拉尔玛	108	1.8	16.67	0.8	44.44	0.1
L-1-1	含碳硅质岩	拉尔玛	100	1.4	14.00	0.4	28.57	0.1
L-6	含碳硅质岩	拉尔玛	90	1.9	21.11	0.4	21.05	0.5
Ej-8	碳质板岩	紫阳	48	0.7	14.58	0.3	42.86	0.1
Ej-16	含碳硅质岩	紫阳	76	2.1	27.63	0.8	38.10	0.3
Sc-7	碳质页岩	湘西北	72	1.0	13.89	0.5	50.00	0.1
样号	芳烃(%)	非烃(mg)	非烃(%)	沥青(mg)	沥青(%)	总烃(%)	非烃+沥青(%)	(非+沥)/总烃
Wq-8	5.56	0.7	38.89	0.2	11.11	50.00	50.00	1.0
L-1-1	7.14	0.5	35.71	0.4	28.57	35.71	64.29	1.8
L-6	26.32	0.8	42.11	0.2	10.53	47.37	52.63	1.1
Ej-8	14.29	0.2	28.57	0.1	14.29	57.14	42.86	0.8
Ej-16	14.29	1.0	47.62	0.0	0.00	52.38	47.62	0.9
Sc-7	10.00	0.2	20.00	0.2	20.00	60.00	40.00	0.7

从氯仿沥青“A”的丰度比较,三个地区的氯仿沥青“A”变化于 13.89~27.63 $\mu\text{g/g}$, 平均 17.98 $\mu\text{g/g}$,总的变化范围不大。硅质岩、板岩、灰岩中氯仿沥青“A”含量变化也没有一定的规律。总体上氯仿沥青“A”的含量较低。从族组分比较,烷烃含量一般大于芳烃含量。在硅质岩中烷烃一般小于非烃的含量,但在板岩中,烷烃含量大于非烃含量,沥青质含量在各类岩石中均较低,最大不超过 30%。从(非烃+沥青质)/总烃的比值来看,硅质岩中比值均大于或接近 1,而在板岩中此比值小于 1。总的比较,无论是硅质岩还是板岩,都具有高饱和烃、低芳烃和高非烃的族组分分布特点,表现出以富含类脂化合物和蛋白质为特点的低等水生生物来源的腐泥型有机质的特点。

3.2 正构烷烃和类异戊二烯烃

从气相色谱分析,饱和烃馏分的碳数分布范围较窄,主要在 $C_{15} \sim C_{31}$,个别延伸到 C_{33} 。总体表现为碳数集中分布在 $C_{15} \sim C_{25}$ 之间的中等相对分子质量,主峰碳数为 $C_{15} \sim C_{18}$ 的前高峰型的正构烷烃分布特点。奇偶优势指数 i_{OEP} 变化于 1.13~1.31,平均 1.18,不具备明显的奇偶优势(图 1)。

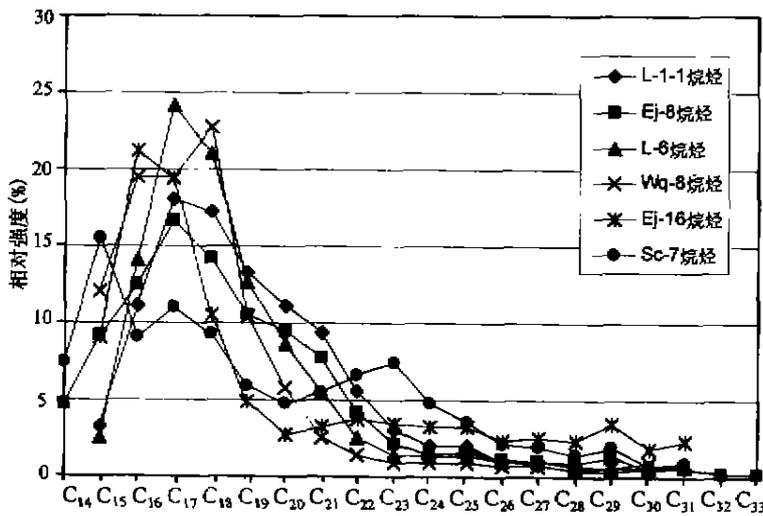


图 1 正构烷烃碳数分布图

Fig. 1 Distribution of carbon number of alkane

研究认为,主峰碳数为 $C_{15} \sim C_{17}$ 、 C_{20}/C_{20} 比值远大于 1 是某些低等浮游生物的特点(包括细菌和藻类),如 nC_{17} 占优势是绿藻的特征,而 nC_{15} 占优势则是某些褐藻的特征^[1]。显然,三个地区的正构烷烃的分布特点明显不同于以高碳数主峰、高相

对分子质量正构烷烃占优势和具显著的奇偶优势为特点的高等植物或混有高等植物的正构烷烃分布特点,而与海相藻类生物来源的正构烷烃分布特点较一致^[2,3]。

类异戊二烯烃类以姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)为主,从 Pr/Ph 比值看除 Ej-16 样品外均小于 1(表 3),一般认为 Pr/Ph < 1 是指示缺氧还原沉积环境,而 Pr/Ph > 1 则是氧化条件^[4]。无疑,三个地区的比值均指示了还原的沉积环境。可能某些地区或沉积阶段处于弱氧化或弱还原的环境(Ej-16)。

表 3 正构烷烃和类异戊二烯烃主要参数指标

Table 3 Some main parameters of alkane and isoprenoid

样号	主碳峰	C_{20}/C_{20}	i_{OEP}	Pr/Ph	Pr/ nC_{17}	Ph/ nC_{18}
Wq-8	C_{18}	8.92	1.13	0.76	0.63	0.71
L-1-1	C_{17}	2.85	1.31	0.81	0.71	0.77
L-6	C_{17}	4.94	1.17	0.68	0.45	0.77
Ej-8	C_{17}	3.34	1.14	0.62	0.44	0.83
Ej-16	C_{16}	2.12	1.19	1.03	0.40	0.71
Sc-7	C_{15}	1.70	1.18	0.72	0.46	0.74

3.3 萜 烷

从 m/z 191 质量色谱图上检测出较为完整的长链三环萜烷系列化合物(图 2)。碳数分布范围为 $C_{20} \sim C_{29}$,其中以 C_{21} 和 C_{23} 为主。据研究,三环萜烷的大量出现是细菌和藻类来源的可靠的标志^[5,6]。同时,考虑到三环萜烷的抗生物降解能力很强,甚至超过藿烷^[7]。因此,在老地层中,我们认为三环萜烷的存在和出现是菌藻生物来源的最可靠的指标之一。

其次从 m/z 191 质量色谱图上还检出完整的五环三萜烷(藿烷)(图 3)。从 T_{25} 、 T_{26} 开始,一直延伸到 C_{34} ,部分样品可至 C_{35} 。藿烷的大量而广泛的存在也是菌藻生物来源的可靠的指标,尽管有少量的事实证明

某些高等植物中发现藿烷的前驱^[8],但是有机质存在的时代似乎限制了高等植物的来源,同时可溶有机质中低的芳烃馏分也支持了这一点。可见,三个地区大量存在的藿烷系列标志着其母质来源主要是菌藻类生物,可能以蓝绿藻为主。

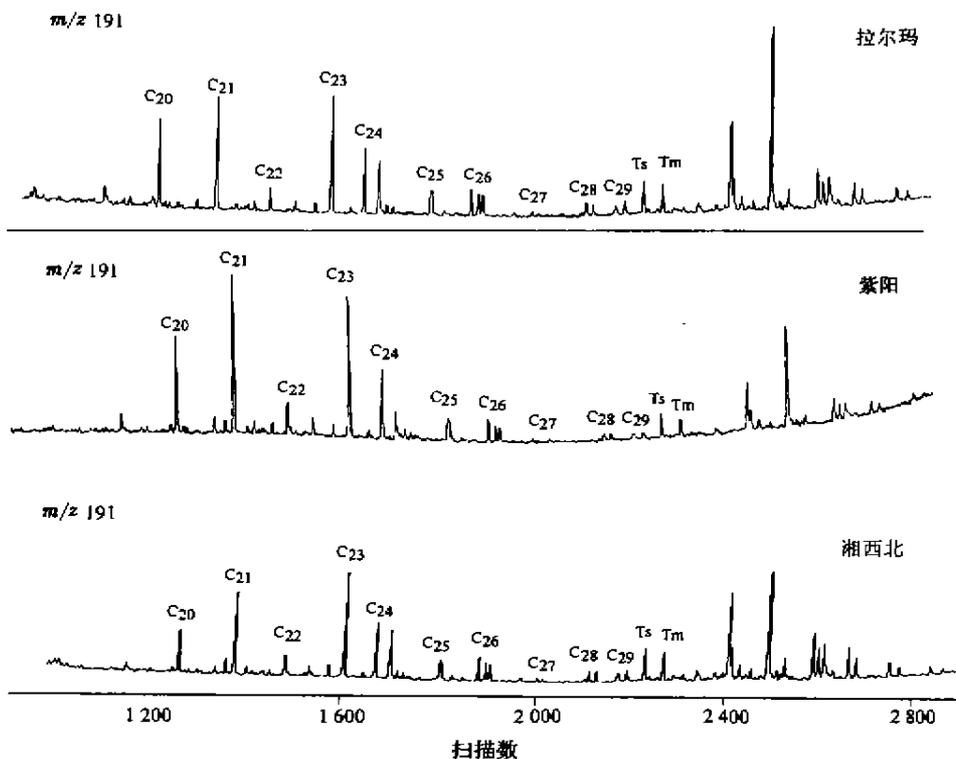


图 2 三个地区样品中三环萜烷的质量色谱图

Fig. 2 Mass chromatogram of tricyclic terpanes in samples of three studied areas

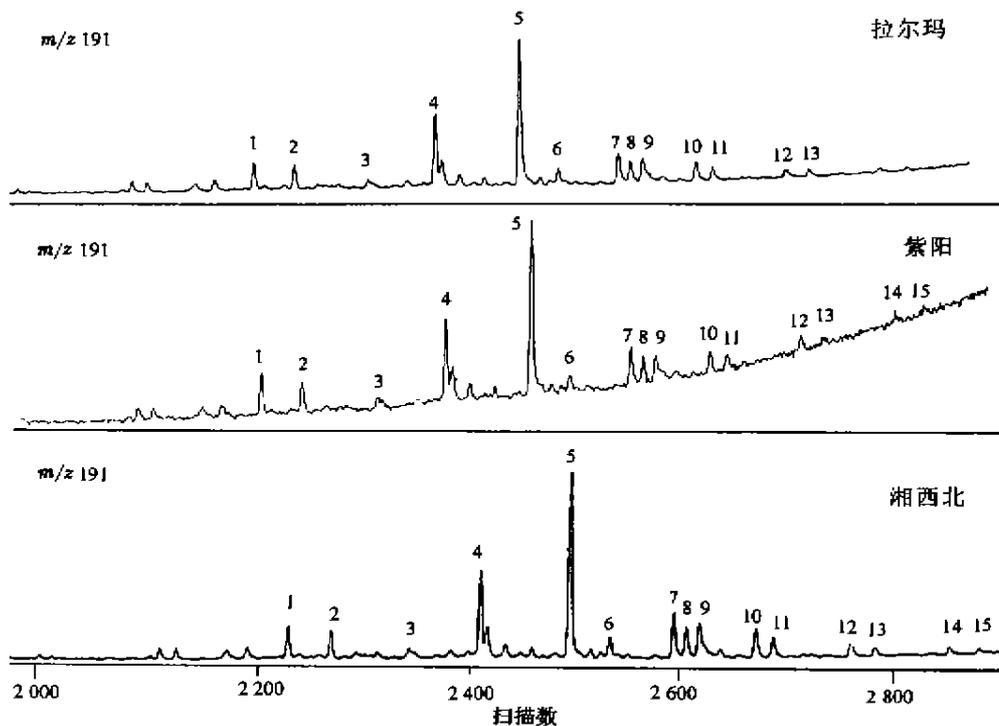


图 3 三个地区样品中五环三萜烷(萹烷)的质量色谱

Fig. 3 Mass chromatogram of hopanes of the three studied areas

1. 22, 29, 30-三降萹烷-II(Ts); 2. 22, 29, 30-三降萹烷(Tm); 3. 17 α (H), 21 β (H)-18, 30-二降萹烷(C₂₈); 4. 17 α (H), 21 β (H)-30-降萹烷(C₂₉); 5. 17 α (H), 21 β (H)-萹烷(C₃₀); 6. 17 β (H), 21 α (H)-萹烷(C₃₀-莫烷); 7. 17 α (H), 21 β (H)-29-升萹烷 22S(C₃₁22S); 8. 17 α (H), 21 β (H)-29-升萹烷 22R(C₃₁22R); 9. 伽马蜡烷; 10. 17 α (H), 21 β (H)-29-二升萹烷 22S(C₃₂22S); 11. 17 α (H), 21 β (H)-29-二升萹烷 22R(C₃₂22R); 12. 17 α (H), 21 β (H)-29-三升萹烷 22S(C₃₃22S); 13. 17 α (H), 21 β (H)-29-三升萹烷 22R(C₃₃22R); 14. 17 α (H), 21 β (H)-29-四升萹烷 22S(C₃₄22S); 15. 17 α (H), 21 β (H)-29-四升萹烷 22R(C₃₄22R)。

3.4 甾 烷

甾烷的组成比较复杂。低相对分子质量，以妊甾烷和升妊甾烷为主。规则甾烷中有丰富的 C₂₇、C₂₈ 到 C₂₉，以 C₂₉ 甾烷为优势。重排甾烷含量稀少（图 4）。

甾烷的来源似乎比较复杂。一般认为，C₂₇ 甾烷来自水生生物，C₂₈ 甾烷为海洋藻类繁盛的标志，C₂₉ 甾烷指示高等植物的输入。鉴于这一观点，Huang *et*

al. 首先用 C₂₇-C₂₈-C₂₉ 甾烷同系物作三角图来区分不同的生态系统^[9]。但是，越来越多的研究表明，高的 C₂₉ 甾烷的含量并不代表高等植物的输入。我们认为可能取决于两个原因：①研究发现，在绿藻中经常发现含有丰富的 24-乙基甾醇（C₂₉）^[10]；②更重要的原因可能是三个地区都是比较老的地层，在漫长的地质过程中遭受了很严重的降解作用（包括生物降解和热降解），反射率的数据（表 4）支持了这一观点。而对于 C₂₇-C₂₈-C₂₉ 系列的甾烷，它的降解顺序

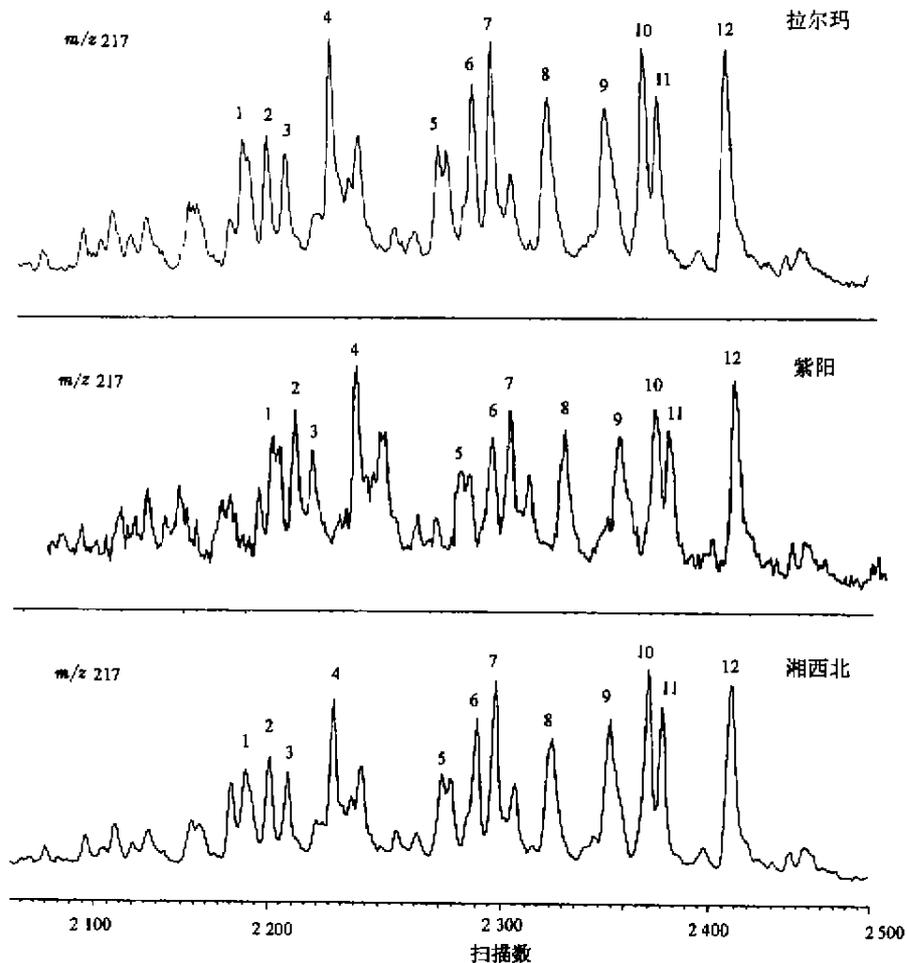


图 4 三个地区样品中甾烷质量色谱图

Fig. 4 Mass chromatogram of steranes in samples of the three studied areas

1. C₂₇ααα20S; 2. C₂₇αββ20R; 3. C₂₇αββ20S; 4. C₂₇ααα20R; 5. C₂₈ααα20S; 6. C₂₈αββ20R; 7. C₂₈αββ20S; 8. C₂₈ααα20R; 9. C₂₈ααα20S; 10. C₂₉αββ20R; 11. C₂₉αββ20S; 12. C₂₉ααα20R.

表 4 三个地区中硒的有机结合态特征

Table 4 Characteristics of organic bonding for the selenium in samples of the three studied areas

样号	采样地点	岩性	岩石中 w _{Se} (μg/g)	干酪根中 w _{Se} (μg/g)	w _{Se} (%)	富集系数 (干酪根/岩石)	有机结合态比例 (%)
Se-7	湘西北	碳质板岩	19.5	128	6.46	6.6	42.4
Ej-16	紫阳	碳质硅质岩	4.73	142	1.89	30.0	56.7
L-1-6	拉尔玛	碳质硅质岩	5.91	361	0.85	61.1	51.9
Wq-8	拉尔玛	碳质板岩	13.71	285	3.79	20.8	78.8
L-6	拉尔玛	碳质硅质岩	4.76	75.6	1.98	15.9	31.4

是 $C_{27} > C_{26} > C_{29}$, 因此, 现在的据往往表现出 C_{29} 甾烷的优势^[11]。目前大量的研究, 包括前寒武纪有机质的研究均支持这一结论^[12]。所以, 结合上面的研究, 三个地区中的有机质先体可能主要还是菌藻类生物。

4 沉积环境与硒的富集讨论

4.1 还原的沉积环境有利于菌藻类生物生长和保存

前面大量的数据和结果均表明, 三个地区的有机质母质主要是海相的菌藻类生物, 可能主要以蓝藻和绿藻为主。根据目前的研究资料和显微组分的观察, 这种推断是正确的。如在拉尔玛地区的生物球粒硅岩中已鉴定出大量的蓝细菌中的丝状颤蓝细菌的化石结构和色球蓝细菌中的古色球藻属 (*Praechococcus*)、类粘球藻属 (*Gloeocapsoides*) 和微囊藻属 (*Microcystis*) 等, 其次也鉴定出一些绿藻中粗枝藻科的常见种属: *Gyroporella*、*Mizzia*、*Eogoniolina*、*Clavaporella*、*Macroporella* 等^[13]。在湘西北地区下寒武统地层的生物组合以细菌和蓝藻为特征。在紫阳地区同样发现了呈纹层状和团块状的藻类化石。按照现代生态学的观点, 藻类的大量繁盛应该在温和富氧的条件下, 但反过来说, 这种环境并不利于藻类的大量保存; 从目前研究看, 藻类的大量保存(埋葬条件)应在封闭的缺氧环境或还原环境以及快速堆积的条件下, 否则, 三个地区藻类形态化石和大量生物标志物(甾烷)的出现就难以很好地解释。同时值得注意的是, 三个地区中均缺乏在华北地台和扬子地台大多数地区丰富的底栖三叶虫化石, 也指示了当时沉积的水体环境为缺氧的还原环境。若干生物标志物指标也支持这一结论。缺氧环境的形成一方面可能与震旦纪和寒武纪界限发生的全球性缺氧事件有关, 另一个更为重要的原因可能也是这一时期正是热水活动的活跃期, 我国南方和秦岭若干地区的热液沉积硅质岩的发现可作为佐证。在三个地区均发育有厚度不等的硅质岩层, 尽管有些硅质岩的成因目前还有争论, 但根据对拉尔玛地区和湘西北特征的硅岩建造的详细研究, 热水成因已无可争议。这种热水成因硅质岩的形成, 在喷口附近由于大量强还原物质的喷出, 如 CH_4 、 H_2S 和 H_2 , 往往会造成下部水体的还原环境。同时, 富 H_2S 的还原水体导致大量的厌氧细菌或嗜硫细菌的繁盛。一个重要的实例是在拉尔玛地区形成硅质岩

的喷口处的强还原环境下有大量生物群落的存在。

因此, 这种还原的环境既是生物藻类保存的良好条件, 同时也是生物细菌生长的有利因素。

4.2 有机质是硒固定的良好场所

硒的来源有赖于硅质岩的形成(将在另文详述)。而硒的固定则有赖于有机质的参与。硒是一种典型的生物制约元素, 它的有机亲和指数 (K_{oa} 海生植物/海水) 达到 8 900^[14]。在某些高硒的环境中, 生物体甚至可以被地吸收硒。硒在有机质中的结合是比较稳定的, 尽管目前还没有直接的资料显示硒在生物体中的结合方式, 但根据生物化学的一些资料, 硒可以参与到生物体的新陈代谢中, 甚至有调节生命系统的作用^[15]。研究表明, 硒可以很容易地参与到有机物质中而形成硒的有机化合物。目前常见的有机化合物形式包括硒与含氢, 含氧及含 N、S 的有机物质键合, 常见的键合形式包括 $Se-H$ 、 $O-Se-C$ 、 $O-Se-O$ 、 $Se-C$, 也包括部分的 $Se-N$ 等^[16]。可见, 硒在有机物质中是广泛存在的。

根据岩石中的分散固体有机物质-干酪根的研究, 硒可以在干酪根中大量富集。从表 4 可以看到, 三个地区岩石中的富集系数虽然不同, 但由于三个地区的有机碳含量也相差较大, 故其有机结合态比例基本一致, 从 31.4% ~ 78.8%, 平均 52.3%。可见, 硒有向有机质中强烈富集的趋势。同时, 根据干酪根红外光谱的研究^[17], Se 的有机结合态可能主要与一些饱和和不饱和的含氧基团以共价键形式结合。

从拉尔玛地区温泉剖面的实测数据分析, 剖面上硒的含量与有机碳的含量呈明显的正相关关系(图 5), 这从一个侧面也反映了硒可能为有机质吸

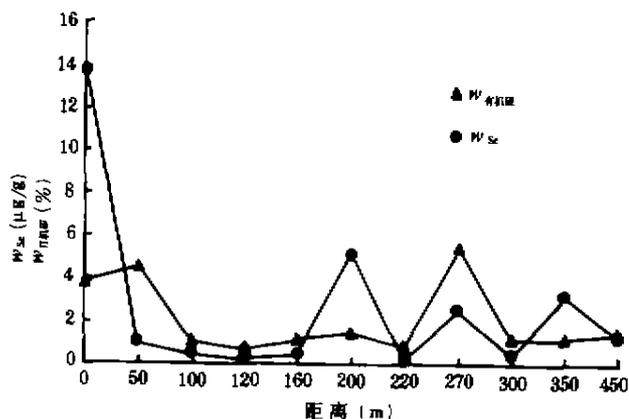


图 5 拉尔玛温泉剖面有机碳与硒含量关系图

Fig. 5 Relationship between content of organic carbon and selenium in the Wenquan profile, Laerma

附。

可见,三个地区大量菌藻类生物的繁盛显然可以是硒的一个巨大的吸收源。同时,我们也注意到还原硫酸盐细菌的发育也是一个重要的有利条件,由于硒与硫的化学性质十分相似,因此,硒可以取代其中的部分硫而参与到生物体中,这已经得到实验的支持^[18]。

4.3 有机碳含量和成熟度对硒的富集的影响

三个地区的有机碳含量分别是湘西北 > 拉尔玛 > 紫阳,成熟度分别是湘西北 > 紫阳 > 拉尔玛,而硒的含量分别是湘西北 > 拉尔玛 > 紫阳(表5)。有机碳含量是评价地层中有机质丰度的一个有效指标,前面已经提到丰富的有机质是硒固定的重要因素,因此高的有机碳含量应对硒的保存有利。而成熟度的影响则相反,成熟度越高,有机碳的损失越大,高的成熟度地层并不利于硒的保存。尽管从目前的研究看,单个样品的有机碳和成熟度与硒的含量之间并没有明显的相关关系,但从整体研究,硒与有机碳和成熟度之间还是存在一定的依存关系。尽管湘西北的成熟度高于紫阳,但湘西北有机碳的含量却远远高于紫阳的有机碳含量,因此,湘西北的硒含量远大于紫阳硒含量也就不足为奇了。而拉尔玛地区既有较低的成熟度,又有较高的有机碳含量,故拉尔玛中硒的含量也较高。因此,有机碳含量与硒含量之间呈正相关关系,而成熟度则与硒含量呈负相关关系。高的有机碳和低的成熟度是硒保存的有利因素。

表 5 $W_{\text{有机碳}}$ 、 R^* 和硒含量

Table 5 R^* and content of organic carbon selenium

项 目	拉尔玛	紫 阳	湘西北
$W_{\text{有机碳}}(\%)$	1.46(48) ^[1]	1.3(15)	6.5(15)
R^*	2.62 ~ 3.52 (3.14) ^[2]	3.76 ~ 4.17 (3.92)	3.65 ~ 4.61 (4.16)
$W_{\text{Se}}(\mu\text{g/g})$	5.47	3.92	32

注: (1)为样品数; (2)为平均值。

参考文献:

- [1] Clark R C, Blumer M. Distribution of *n*-paraffines in marine organisms and sediment [J]. *Littol Oceanogr*, 1967, 12: 79 ~ 87.
- [2] Lijnbach G W M. On the origin of petroleum [A]. Proc 9th WPC Special Paper II [C]. London: Applied Science Publishers, 1975. 357 ~ 369.
- [3] 吴庆余, 章冰, 宋一涛, 等. 水解和细菌降解作用对小球藻热模拟烷烃及生物标志物的影响 [J]. *科学通报*, 1998, 43(1): 76 ~ 80.
- [4] Volkman J K, Maxwell J R. Acyclic isoprenoids as biological makers [A]. Jones R B Biological Makers in the Sedimentary record [C]. New York: Elsevier Publishers, 1986, 1 ~ 42.
- [5] Ourisson G, Albrecht P, Robner M. Predictive microbial biochemistry: From molecular fossils to prokaryotic membranes [J]. *Trends Biochem Sci*, 1982, 7: 233 ~ 239.
- [6] Azevedo D A, Aquino Neto F R, Simoneit B R T, et al. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite [J]. *Org Geochem*, 1992, 18(1): 9 ~ 16.
- [7] Connan J, Bourouillec J, Dessort D, et al. Biodegradation of crude oil in the Aquitaine basin [J]. *Phys Chem Earth*, 1980, 12: 1 ~ 17.
- [8] 王启军, 陈建渝. 油气地球化学 [M]. 北京: 中国地质大学出版社, 1988, 316.
- [9] Huang Wen-yen, Meinschein W G. Sterols as ecological indicators [J]. *Geochem Cosmochim Acta*, 1979, 43: 739 ~ 745.
- [10] Djerassi C. Recent studies in the marine sterol field [J]. *Pure Appl Chem*, 1981, 53: 873 ~ 890.
- [11] Peters K E, Michael M J. 生物标记化合物指南—古代沉积物和石油中分子化石的解释 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1995. 129 ~ 131.
- [12] 吴庆余, 刘志礼, 盛国英, 等. 前寒武纪富藻礁石层中的生物标志化合物 [A]. 史继扬. 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报 [C]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1986. 111 ~ 121.
- [13] 林丽. 拉尔玛金矿床中的生物作用 [M]. 四川: 成都科技大学出版社, 1994. 50.
- [14] Bowen H J M. Trace elements in biochemistry [M]. London: Academic Press, 1996. 221.
- [15] 彭安, 王子健, Whanger P D, 等. 硒的环境生物无机化学 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995. 20 ~ 40.
- [16] 徐辉碧, 黄开勋. 硒的化学、生物化学及其在生命科学中的应用 [M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994. 50 ~ 100.
- [17] 温汉捷, 裘愉卓. 拉尔玛硒-金矿床元素有机/无机结合态及硒的赋存状态研究 [J]. *中国科学*, 1999, 29(5): 出版中.
- [18] Nelson D C, Casey W H, Sison J D, et al. Selenium uptake by sulfur-accumulating bacteria [J]. *Geochem Cosmochim Acta*, 1996, 60(18): 3 531 ~ 3 539.

