

东海陆架区表层沉积物中的饱和烷烃*

张海生 叶新荣

(国家海洋局第二海洋研究所)

烃类物质是现代沉积物和古代沉积物中有机的的重要组成部分。自1952年美国的史密斯(Smith, P. V. Jr)从近代海底沉积物中分离出烃类物质以来,在三十多年的时间里,人们对地质体中存在的烃类物质进行了大量的研究,特别是在石油地质,生油理论方面尤为显著^[2,3]。近年来,世界性的石油污染已引起人们的关注,对海洋沉积物中烃类物质的研究,不但有助于了解沉积物中有机物转化和成岩变化的机理,并对沉积环境、成矿和石油勘探,以及对环境石油污染等问题均有重要的意义。

本文通过对东海大陆架11个表层沉积物样品中烃类物质的研究,以求对东海大陆架沉积物中烃类物质的来源、组成和分布特征,以及与沉积环境的关系进行初步的探讨。

一、样品来源和分析方法

1. 样品来源: 样品采自长江口、钱塘江口外沿和东海大陆架北部虎皮礁以西的海域

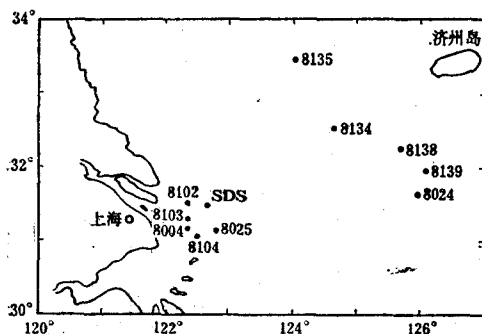


图1 长江口—东海陆架地质取样站位

Fig. 1 Sampling stations in Changjiang Estuary-East China Sea shelf

(见图1)。采样区从属现代长江水下三角洲沉积和大陆架现代沉积区。该区海面开阔,水流较缓,适应于细粒物质的沉积。沉积物主要为粉砂与泥砂混合类型。经X射线衍射鉴定,粒土矿物主要由伊利石、蒙脱石、高岭石和绿泥石组成,有机质含量平均为1.46%。

2. 分析方法: 沉积物样品经提纯(粒度 $<4\mu$)红外干燥(60°C)后,取一定量的干样,用2:1(V/V)经重蒸纯化处理的分析纯氯仿-甲醇混合溶剂在索氏抽提器中萃取。将萃取所得的类脂化合物经氢氧化钾甲醇液皂化后,用沸程30—60°C的重蒸石油醚萃取烃类物质。然后,将烃类3:1(W/W)的硅胶-氧化铝柱层分离(见图2),得饱和烃,再用玻璃毛细管柱气相色谱分离鉴定。分析仪器为103型气相色谱仪,CDMC-1型色谱数据处理机,色谱柱为33m \times 0.25mm I.D. SCOT SE-30玻璃毛细管柱;色谱条件为载气(N₂),柱前压1.5atm.,柱线速22cm/s,尾吹45ml/min, H₂流速为50ml/min,空气流速为350ml/min,程序升温为100—270°C,升温速率为5°C/min,进样温度为290°C,检测器FID温度为290°C。

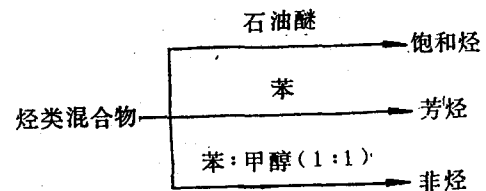


图2 烃类混合物的分离
Fig.2 Separation of hydrocarbon components

* 本文承蒙廖先贵同志指导,特致谢意。

二、结果和讨论

1. 烃类的组成特点: 许多研究结果表明^[1-3], 在现代沉积物和古代沉积物之间, 烷烃不论在组成或结构特征方面都存在着明显差异。在现代沉积物中, 正构烷烃在高碳数范围内具有明显的奇数碳优势, 而在古代沉积物和石油中此种优势很小或近乎消失。正是由于存在着这种差异, 从而使正构烷烃的研究, 在有机地球化学领域中产生了独特的意义。

从研究结果可以得出以下几方面特点(见图3和表1)。

(1) 本区所有样品的饱和烃色谱图都存在两组高峰(见图3: a, b, c, d)。正构烷烃的碳数范围一般为 C_{16} — C_{34} , 主峰碳数前一组为 C_{19} , 后一组为 C_{29} , C_{31} 。

(2) 低碳数部分不显有奇数碳优势, 而高碳数部分奇数碳优势明显可见。

(3) 轻组分含量相对较高, 轻重组分比值即 $nC_{21} + nC_{22} / nC_{28} + nC_{29}$ 的变化范围为0.53—1.45, 平均为0.90。

(4) 异构烷烃植烷(Ph)和姥鲛烷(Pr)在各站中均有存在, 其分布为植烷大于姥鲛烷, 姥鲛烷和植烷之比(Pr/Ph)的变化范围为0.32—0.64, 平均为0.48。除个别站位, 两者相差一倍以上。

(5) Pr/ nC_{17} 和Ph/ nC_{18} 之比变化范围分别为0.33—0.58, 0.42—0.89, 平均为0.45和0.51。

(6) 奇偶优势即OEP的值域范围为1.02—1.37, 近岸与远岸之间无明显差异。

2. 烃类的来源及其与沉积环境的关系: 地质体中的正构烷烃 nC_{15} 以上的组分, 主要来自油脂或蜡质中的正构脂肪酸。油脂中正构脂肪酸主要是 C_{16} 和 C_{18} , 而蜡质中正构脂肪酸和脂肪醇在 C_{20} — C_{34} 范围内, 水体中富含蛋

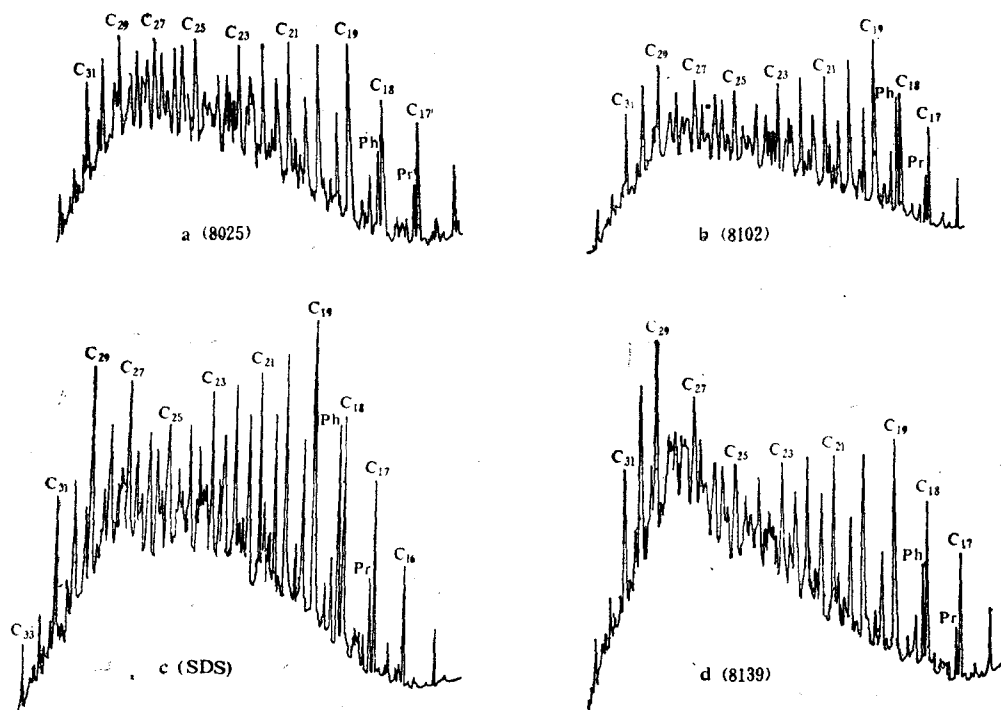


图3 东海陆架表层沉积物饱和烃色谱图
Fig.3 Chromatography of saturated hydrocarbons in surface sediment in the shelf of East China Sea

表1 正构烷烃的分布特征

Tab.1 Distribution feature of n-alkane

项目 站 位	OEP	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈	主 峰 碳	nC ₂₁ +nC ₂₂ /nC ₂₈ +nC ₂₉
SDS	1.36	0.33	0.42	0.89	C ₁₉ C ₂₉	0.99
8004	1.02	0.59	0.42	0.55	C ₁₉ C ₂₉	1.08
8025	1.20	0.64	0.33	0.43	C ₁₉ C ₂₉	1.45
8012	1.27	0.36	0.44	0.86	C ₁₉ C ₃₁	1.37
8013	1.44	0.43	0.45	0.58	C ₁₉ C ₂₉	0.81
8014	1.05	0.43	0.58	0.42	C ₁₉ C ₂₉	0.77
8024	1.10	0.60	0.46	0.52	C ₁₉ C ₂₉	0.75
8134	1.24	0.32	0.41	0.60	C ₁₉ C ₂₉	0.66
8135	1.37	0.38	0.51	0.57	C ₁₉ C ₂₉	0.70
8138	1.10	0.36	0.54	0.71	C ₁₉ C ₂₉	0.53
8139	1.35	0.54	0.44	0.47	C ₁₉ C ₂₉	0.84

白质的浮游生物所含的类脂物主要是脂肪。而陆源植物中则主要是蜡质, 并且正构烷烃的含量很低, 只局限于某些高碳数范围, 特别是C₂₇, C₂₉, C₃₁, C₃₃比较丰富, 所以其色谱图特征具有明显的奇碳优势, OEP值较高。在含陆源植物碎片较少的海相沉积物中, 由于其沉积来源主要是海洋浮游生物, 烷烃主要来自生物体的脂肪物质, 因而其正构烷烃的主峰碳数较低, 轻重组分之比较大, OEP较低。

图4列出了土壤和泥炭中的烷烃色谱图。由比较可见, 与海洋沉积物明显不同, 其特征为主峰碳较高, 为C₂₅和C₂₇。而且低碳数组含量较低, 高碳数组含量较大, 具有明显

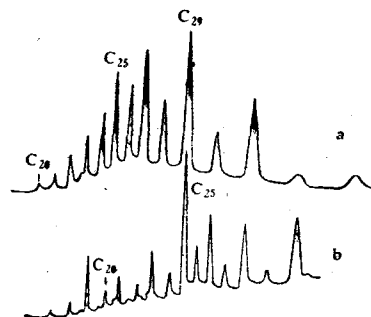


图4 正构烷烃色谱图¹⁾
a. 土壤 b. 泥炭

Fig.4 Chromatograph of n-alkane

¹⁾ 根据石油地质综合大队101队资料。

的奇数碳优势。

异构烷烃植烷和姥鲛烷作为一种有机地球化学的标志物质, 已进行了不少的研究, 这两种物质都产生于生物质。但对作为原始有机质其继承物的认识及生成机理存在着某些分歧。一般都认为植烷和姥鲛烷主要来自叶绿素或植醇的降解产物。植烷主要存在于陆源物质中, 而姥鲛烷则存在于海洋生物体内⁽⁴⁾。两者在石油中的含量较高, 共占原油成分的0.5—0.7%。因为植烷不存在于海洋生物体内, 所以该物还可作为石油污染的一种可能的指标。

很显然, 海洋沉积物中的烃类物质主要来自两方面, 即陆源物质和海洋生物。不难想象, 在不同的沉积环境可能有着不同的物质来源和不同的组分分布。同时, 由于海洋沉积环境的复杂性, 又往往会在海洋沉积中出现一些更为复杂的结果。

本文的分析结果表明以下几点。

1. 从表1的数据可见, 样品的轻重组比分比nC₂₁+nC₂₂/nC₂₈+nC₂₉较低, 其变化范围为0.53—1.45。而在现代沉积物中, 正构烷烃的轻重组分之比在0.6—1.20的变化范围内从属于陆相沉积; 烃类物质主要来自陆源, 在1.50—5.0的变化范围内则为海相沉积。正构烷烃主要来自海洋生物。按照这种划分, 本文

采样区域的沉积物应来自陆源。从表1的数据中还可以发现, Pr/Ph的值也较低。如前所述, 植烷主要存在于陆源植物中, 而姥鲛烷则存在于海洋生物体内。沉积物中植烷的大量存在, 表明陆源物质的存在。结合图3的结果不难看出, 后一组主峰的出现也证明了这一点。

2. 沉积物OEP的变化大小不仅可以作为一种成熟度的标志, 而且还与沉积母质类型有关。对近代沉积物而言, 正构烷烃的OEP值陆相要大于海相, 这是因为陆相中腐植型母质较高, 奇偶碳数分布明显。在陆相中沼泽相又大于湖相, 这都反映了随腐泥型母质的比例逐渐增加、OEP值降低的趋势。表2所列出的黄海南部近代沉积物由近岸到远离陆地, OEP值降低, 反映了类似的问题。

从表1可见, 本文样品的OEP值较低, 变化范围为1.02—1.44, 再根据图3的分析结果, 以 nC_{19} 为主峰碳的前一组峰的大量存在, 都表明了在该区伴有以海洋生物为主的腐泥型母质的存在。

另外, 样品的Pr/ nC_{17} 值较低, 变化范围为0.33—0.58。Ph/ nC_{18} 的值要高于Pr/ nC_{17} 值, 变化范围为0.42—0.89, Pr/ nC_{17} 和Ph/ nC_{18} 的值不仅受Pr/Ph值的影响, 且与沉积环境和沉积母质有关。在腐泥型沉积母质中Pr/ nC_{17} 较低, 而Ph/ nC_{18} 相对较高。这一关系

表2 近代沉积物正构烷烃OEP值与距岸的远近关系*

Tab.2 The relationship between OEP value and distance from seashore of n-alkane in modern sediment

地区及样品类型	OEP 值
近岸黄砂沉积区	1.57, 2.30; 平均1.94
灰色杂色细砂沉积区	3.10, 1.24, 2.38, 1.62; 平均2.08
远岸灰色泥沉积区	0.98, 1.24, 1.35, 1.70; 平均1.32

* 根据石油地质综合大队101队资料。

也证实上面的结果。

3. 各站位的OEP值均较低, 从近岸和远岸两组数据来比较, 基本上无明显差异, 这与海洋沉积物中OEP值近岸大于远岸的规律似乎不相符, 从两组样品的轻重组分比($nC_{21} + nC_{22}/nC_{28} + nC_{29}$)值来看, 则近岸大于远岸。远岸一组的样品正好处于对马暖流和黄海暖流水域, 由于暖流作用, 使该区域的海洋生物量较高。据我所生物室的资料表明, 该区域的生物量比近岸区域约高2—3倍。这说明, 由于暖流的影响促进了硅藻等低等海洋生物的繁殖。按常规看, 这种区域(即远岸)沉积物中OEP值应明显小于近岸沉积物, 烷烃的轻重组分比($nC_{21} + nC_{22}/nC_{28} + nC_{29}$)也应大于近岸沉积物。但是, 表2的数据表明, 结果正好相反, 其原因, 本文认为可能是由于近岸区域沉积物受到了一定程度的石油污染所致。众所周知, 石油中烷烃组分的一大特征是轻组分含量大于重组分, 而在现代沉积物中这一特征基本上不存在。同时在样品中普遍检出植烷, 且比姥鲛烷高, 所以, 从本文的分析结果看, 长江口区域有可能受到一定程度的石油污染。正是由于这一因素, 使该调查区内沉积物烷烃类某些特征有别于一般海洋沉积物的某些分布规律。

4. 从图2和表1的数据中还可以发现, 植烷的含量明显大于姥鲛烷, 姥鲛烷与植烷比值受环境因素影响, 例如, 在缺氧环境中姥鲛烷与植烷比值小于1.0。所以该值又可以作为判断沉积环境的标志之一。从表1的姥鲛烷与植烷比值来看, 长江口区域为缺氧还原环境。

三、结 论

综合上述可以认为, 由于长江口区域和东海大陆架特有的水文动力作用及沉积环境, 该区域的沉积物类型主要为腐植-腐泥型的混合类型母质; 烷烃物质主要来自陆源有机质加之部分海洋浮游生物; 其分布较明显地体现了现代沉积物中的一些基本特征。另外, 近岸区域有可能受到一定程度的石油污染。

主要参考文献

- [1] 黄第藩, 1981. 现代湖泊沉积物中有机质的特征及其意义. 地质地球化学 5: 25—37.
- [2] 甘肃省石油地质研究所译, 1976. 石油地质学译文集, 第三集. 科学出版社, 1—269页.
- [3] 中国科学院地球化学研究所译, 1983. 沉积矿床有机地球化学 (译文集). 科学出版社. 46—117页.
- [4] Paul D. Keizer, J. Dale and D. C. Gordon, JR., 1978. Hydrocarbon in-surficial sediments from the scotian shelf. *Geochim. Cosmchim. Acta* 42 (2): 165—173.

SATURATED HYDROCARBON IN SURFACE SEDIMENTS FROM THE EAST CHINA SEA SHELF

Zhang Haisheng and Ye Xinrong

(The Second Institute of Oceanography National Bureau of Oceanography)

Abstract

Surface sediments from eleven stations on the East China Sea Shelf have been analyzed by gas chromatograph. The source, composition and distribution feature of saturated hydrocarbons in surface sediments and their relations with sedimentary environments have also been discussed.