

网络优先数字出版时间: 2016-05-17

网络优先数字出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/45.1075.N.20160517.1545.004.html>

渤海近海柱样沉积物中石油烃类化合物的地球化学特征*

Geochemical Characteristics of Hydrocarbons in the Core Sediments from Bohai Bay

王敏¹, 吕双燕², 贺世杰², 王传远^{3**}

WANG Min¹, LV Shuangyan², HE Shijie², WANG Chuanyuan³

(1. 山东工商学院管理科学与工程学院, 山东烟台 264005; 2. 鲁东大学地理与规划学院, 山东烟台 264025; 3. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东烟台 264003)

(1. School of Management Science and Engineering, Shandong Technology and Business University, Yantai, Shandong, 264005, China; 2. College of Geography and Planning, Ludong University, Yantai, Shandong, 264025, China; 3. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong, 264003, China)

摘要:【目的】揭示人类活动对渤海生态环境的影响, 为人类活动对近海生态环境的影响评价和决策管理提供科学依据。【方法】用色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析位于渤海埕岛油田石油钻井平台附近的沉积物柱样, 研究柱样沉积物中烃类化合物的地球化学特征, 并探讨其沉积环境的指示意义。【结果】黄河的陆源物质运输是渤海沉积物中有机质的重要来源。此外, 表层沉积环境以氧化为主, 15 cm 深度后的沉积环境由相对偏氧化向偏还原过渡。【结论】相比于渤海烃类化合物的沉积记录发现, 渤海柱样沉积物分子组成特征变化趋势与渤海石油开发勘探的历程基本相似。

关键词: 烃类化合物 组成分布 物源 沉积环境 石油污染

中图分类号: P736, P593 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-7378(2016)02-0101-06

Abstract: 【Objective】In order to reveal the influence of human action on the geographical environment of Bohai Bay. 【Methods】The vertical variation and composition of aliphatic hydrocarbons and biomarker of the core sediments near offshore oil drilling platform from the Bohai Bay were exactly evaluated and characterized in terms of the molecular composition of the hydrocarbon compounds and their implication for the sedimentary environment. 【Results】It can be shown that the most important organic source in core sediments from Bohai Bay is the terrestrial matter transported by the Yellow River. The sedimentary setting exchanged

from the oxidative condition to the anoxic ones with the increasing depth at the 15 cm. 【Conclusion】The distribution of petroleum hydrocarbon in studied area are consistent with the development periods of oil-gas exploration in the Bohai Bay.

Key words: hydrocarbon, distribution, source, sedimentary environment, petroleum pollution

收稿日期: 2016-02-10

作者简介: 王敏(1980-), 女, 讲师, 主要从事生态环境评估研究。

* 山东工商学院青年科研基金项目(2014QN004)和国家海洋局北海分局渤海中部公共海域沉积物现场微生物修复项目(QDZC20150420-002)资助。

** 通讯作者: 王传远(1975-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事海洋环境科学研究, E-mail: cywang@yic.ac.cn.

0 引言

【研究意义】烃类化合物是沉积有机质的重要组成部分,主要来源于生物贡献源、细菌的降解和人为活动的输入。研究发现,影响烃类分布特征的主要因素是物质来源、细菌群落分布和氧化还原环境等^[1]。海洋环境沉积物中的烃类化合物主要跟不同历史时期来源的物质输入及人类活动(例如海洋油气开采、陆源物质输入等)的影响有关。渤海作为黄河、辽河、海河三大水系汇聚的半封闭陆架边缘海,受人类活动的影响较大:一方面,环渤海海域是我国北方经济最为发达的地区,黄河、辽河、海河携带大量污染物入海;另一方面,渤海是我国开发较早的海上石油开采区,目前,渤海海域石油平台和海底管线数量、密度居中国近海四海区之首,其水体受石油烃污染较为严重^[2]。烃类化合物输入水体中后,在水体、沉积物-水界面和沉积物中经历一系列降解和改造过程。**【前人研究进展】**近年来,已有相关研究报告渤海表层沉积物、沉积物柱样烃类化合物的组成特征,例如吴莹等^[3]对渤海中部的两柱样中正构烷烃的含量分布研究表明,渤海沉积物中有机质的重要来源是黄河的陆源物质输运;Hu等^[4]通过分析渤海柱样中脂肪烃的地球化学特征发现,烃类物质输入包括燃烧源、生物质输入源和石油烃污染源。**【本研究切入点】**有关渤海石油钻井平台附近柱样沉积物中烃类化合物的分布特征、来源及其环境记录的研究报道较少。据此,本研究对渤海石油钻井平台附近柱样沉积物中不同层位烃类化合物的分子组成特征、物质输入源及其对沉积环境的指示意义进行研究。**【拟解决的关键问题】**研究陆源污染源和海上不同污染源对渤海柱样沉积物的贡献,为人类活动(如近海油气勘探等)对近海生态环境的影响评价和决策管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

沉积物柱样 BC-A 由箱式采样器于 2010 年 10 月采集获得,柱样全长 45 cm,采集站位如图 1 所示。采集的沉积物柱样用干净的不锈钢刀以 2~10 cm 不等间隔进行分割,然后放入冰柜 -20℃ 冷冻保存,送回至实验室分析。

1.2 方法

沉积物样品冷冻干燥,经粉碎过筛后,用干净滤

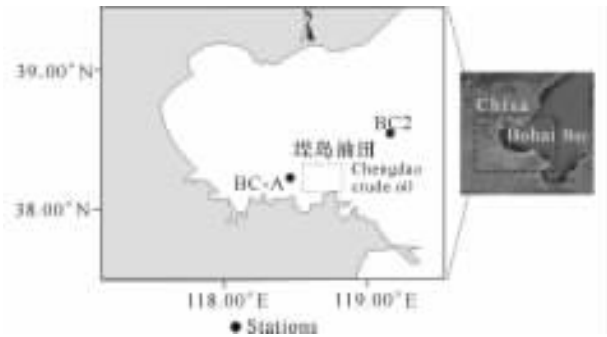


图 1 研究区域与采样站位

Fig. 1 Study area and location of sampling sites in the Bohai Bay

纸包裹,索氏抽提 48 h,然后铜粉脱硫。抽提液浓缩后经柱层析分离,用氧化铝/硅胶柱色谱进行分离,分别用正己烷和苯冲洗获得饱和烃、芳烃馏分。烷烃淋出液在旋转蒸发仪上浓缩。最后,对分离出的饱和烃馏分进行色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析鉴定。采用选择离子检测(SIM)方式进行 GC-MS 分析检测,其中选取特征碎片离子(m/z 85)对正构烷烃、姥鲛烷、植烷进行检测。氘代正二十四烷($C_{24}D_{50}$)作为内标,用正构烷烃混合标准溶液进行定量。

测试仪器:6890N GC/5973N MSD 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司)。色谱柱:Agilent HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 mm)。气相色谱条件:进样口温度 280℃;载气:He,流量为 1.0 mL/min,恒流模式;不分流进样。柱温箱升温程序:起始 50℃,保持 2 min,以 6℃/min 速率升到 300℃保持 16 min。质谱条件:电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV,离子源温度 230℃。

2 结果与分析

2.1 正构烷烃的组成特征和分布模式

样品中所测定的正构烷烃主峰碳数(C_{max})为 $nC_{12} \sim nC_{32}$,但组成有较大差别(图 2)。从正构烷烃的碳数分布特征来看,样品皆呈双峰型态,前峰以 nC_{16} 或 nC_{18} 为主峰碳,后峰以 nC_{29} 或 nC_{31} 为主峰碳,表明样品中的正构烷烃主要来源于高等植物蜡的降解产物。

另外,研究中发现 0~15 cm 剖面层样品中 $nC_{12} \sim nC_{20}$ 偶碳优势明显。沉积物中浮游生物、藻类输入源的贡献和微生物的生物降解作用可导致正构烷烃的分布偏向低碳数分布,并呈偶碳优势分布^[4]。由于 nC_{16} 烷烃是石油烃类的代表性化合物^[5],故也不能排除外来石油及化石燃料的不完全

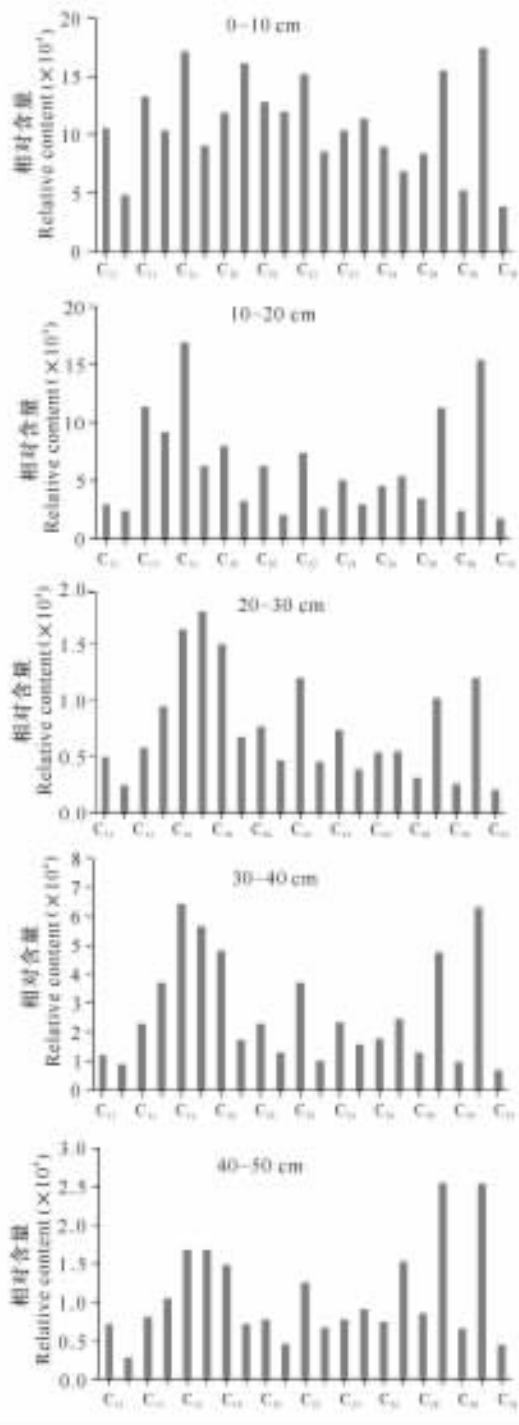


图2 正构烷烃的碳数分布

环境($Pr/Ph < 1.0$)也有利于微生物降解作用,促进偶碳的形成。采样站位附近海域具有较多的海上油气平台,其开发活动是沉积物中石油烃污染的重要原因。

2.2 正构烷烃来源随剖面深度的变化

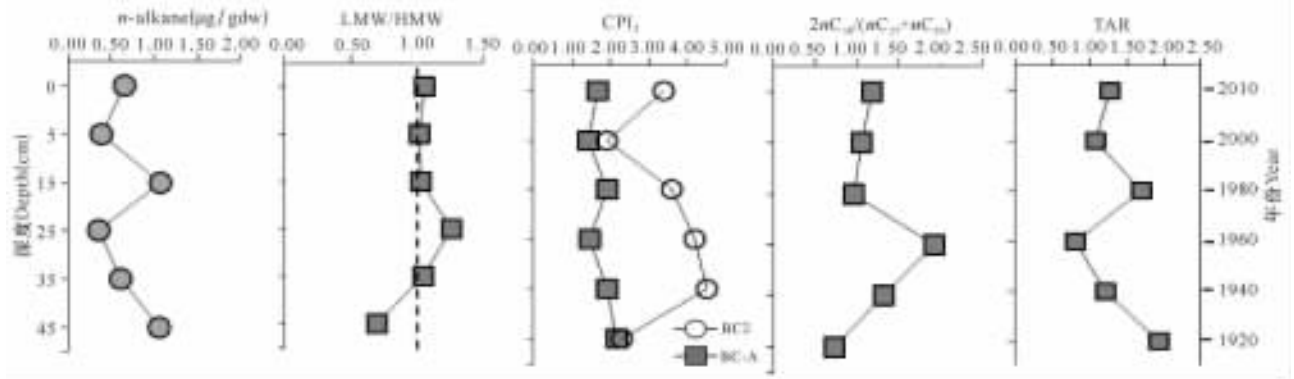
由图3可见,渤海柱样 BC-A 碳优势指数(Carbon preference index, CPI)中的 CPI_2 值为 1.43~2.14,意味着正构烷烃来源于陆源高等植物和石油。而对于远离石油钻井平台的柱样 BC2(BC2 数据参照文献[4],下同)来说,其 CPI_2 值大于 BC-A,说明该样品有着更多的陆源高等植物输入源,石油源贡献相对较小。且在 1960 年之前(根据文献[9],本研究区的沉积速率约为 0.5 cm/a),随着深度增加,BC-A 柱样的 CPI_2 值增大,表明陆源高等植物源输入增大。此外,还可用代表陆源优势的正构烷烃含量与代表海洋源优势的正构烷烃含量的比值(TAR)来评价陆源和海洋源正构烷烃的相对贡献^[10]。BC-A 样品除 25 cm 剖面层外,其他剖面层的 TAR 为 1.09~1.92,表明该柱样中陆源有机质对正构烷烃的贡献占优势。另外,物源指标轻重烃比值(LMW/HMW)和 $2nC_{18}/(nC_{27} + nC_{29})$ 可反映石油源与生物源的相对贡献^[11]。除 45 cm 剖面层外,其他剖面层的 LMW/HMW 为 1.02~1.26(45 cm 剖面层的为 0.70)。随着剖面深度的增加,LMW/HMW 和 $2nC_{18}/(nC_{27} + nC_{29})$ 总体上增加,25 cm 剖面层的值最大,说明石油来源的正构烷烃所占比例最大;随着剖面深度继续增加,该比值呈降低趋势,反映石油输入源的正构烷烃所占比例降低。由此可见,LMW/HMW 和 $2nC_{18}/(nC_{27} + nC_{29})$ 所反映的变化规律与正构烷烃的碳数分布特征以及 CPI_2 反应的规律基本一致。吴莹等^[3]分析位于渤海中部的 42 cm 柱样中正构烷烃的含量分布,结果表明 CPI_2 值为 2.16 ± 0.53 ,稍高于本次研究中的 1.76 ± 0.28 ,这可能与本研究中石油烃类物质输入有关。

2.3 生物标志化合物的分布特征

除正构烷烃外,柱样沉积物中生物标志化合物类异戊二烯烷烃也均有检出,其中以较为常见且含量较高的姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)为主。由图4可见,在沉积柱上层 15 cm 范围内(指 20 世纪 80 年代以后),Pr/Ph 普遍大于 1.0,且随深度的进一步增加该比值明显减小,这可能与渤海不同层位沉积柱剖面上的氧化还原条件有关。渤海柱样表层剖面 Pr/Ph 值大于 1,指示其环境为偏氧化的沉积环境,这

Fig. 2 Distribution patterns of *n*-alkanes in the sediment core of Bohai Bay

燃烧输入对低碳烃的贡献^[6]。姚书春等^[5]研究亦发现巢湖沉积物柱样 6~10 cm 样品中 nC_{12} 、 nC_{14} 占优势,且有奇偶优势;康跃惠等^[7]在研究珠江澳门河口沉积物柱样时也发现这种情况,推测某藻类为其来源。本研究样品中 nC_{16} 含量较高,反映样品受石油污染较大。此外,沉积物中石油烃的输入还能在一定程度上促进微生物降解作用^[8],偏还原的沉积



Note: $LMW/HMW = \sum nC_{21}^- / nC_{22}^+$; $CPI_2 = 1/2[(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}) + (C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})]$; $TAR = \sum C_{27} + C_{29} + C_{31} / \sum C_{15} + C_{17} + C_{19}$

图3 沉积柱中正构烷烃分子组成特征的剖面分布

Fig. 3 Vertical profiles of the *n*-alkane molecular compositional patterns of Core BC-A

种指示结果同沉积时水位较浅导致氧逸度较高的结果一致。其它剖面层 Pr/Ph 值皆小于 1,且在 25 cm 剖面层最小,反映较高的石油污染。

姥烷和植烷除可以作为石油污染的指标外,还可以用它们与相邻正构烷烃的比值 (Pr/C₁₇, Ph/C₁₈) 衡量海洋环境中石油降解的程度^[12]。对未风化或弱降解的石油而言,C₁₇、C₁₈ 的含量要比相邻的异戊二烯型组分 Pr、Ph 高。由于正构烷烃组分 C₁₇、C₁₈ 比 Pr、Ph 更容易在海洋环境中发生生物降解,这导致海洋沉积物中 Pr/C₁₇ 和 Ph/C₁₈ 的比值一般比原油中的小^[13]。根据沉积柱中生物标志化合物组成特征的剖面垂向分布趋势,我们将 BC-A 沉积柱分为 2 段(图 4)。第一段(0~15 cm)Pr/Ph 比值总体上大于 1.0,表明自 20 世纪 80 年代中后期开始,沉积环境以氧化为主;该段 Pr/C₁₇ 和 Ph/C₁₈ 的比值皆大于 1,反映石油污染影响。第二段(25~45 cm)的规律相反,说明水体较深,沉积环境为相

对还原的环境,石油污染程度较小。这与 LMW/HMW 和 $2nC_{18} / (nC_{27} + nC_{29})$ 等参数所发现的结果一致。

藿烷和甾烷在海洋沉积物中广泛存在,它们的组成特征不仅可以反映沉积有机质的生源构成,还可反映有机质的热降解程度(成熟度)及沉积环境的变化。藿烷主要以 17 α (H), 21 β (H) 系列为主,主要有 C₂₇-18 α (H)-三降藿烷(Ts)、C₂₇-17 α (H)-三降藿烷(Tm)、C₂₉-降藿烷、C₃₀-降藿烷、C₃₀-伽马蜡烷和 C₃₁-升藿烷等,同时还包括 $\beta\alpha$ 莫烷系列。另外,BC-A 样品中 C₂₉ 规则甾烷含量较高,反映陆源有机质贡献占优势(图 4),这与 TAR 所反映的结果一致。成熟度参数 C₃₁ 22S/(22S+22R) 值为 0.55~0.68, C₂₉ 20S/(20S+20R) 值为 0.41~0.53, Ts/(Ts+Tm) 为 0.41~0.49(图 4),三者皆显示出较高的热成熟作用,这与石油烃的输入有关。

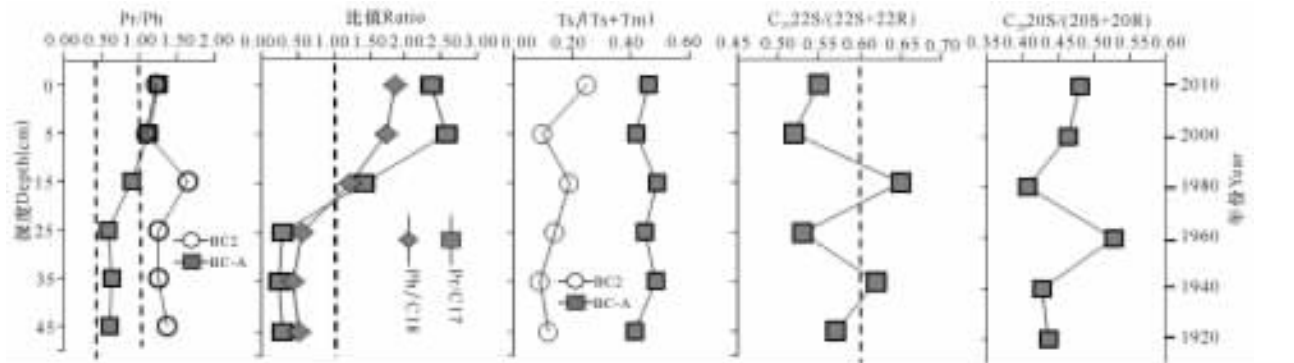


图4 沉积柱中生物标志化合物组成特征的剖面分布

Fig. 4 Vertical profiles of the biomarker molecular compositional patterns of Core BC-A

3 讨论

正构烷烃的组成特征和分布模式能较好地指示有机质的来源、运移和沉积环境特征,在现代沉积物研究中常作为主要的环境指示指标;来源于高等植物蜡的正构烷烃以高碳数为主, nC_{27} 、 nC_{29} 、 nC_{31} 化合物优势显著;来自藻类和微生物等生物体的正构烷烃主峰碳数一般小于 C_{20} , 以 nC_{15} 、 nC_{17} 、 nC_{19} 为主;来源于石油、汽车尾气和化石燃料燃烧产生的正构烷烃主峰碳数亦较低, 奇偶优势不明显^[14-16]。本研究样品中所测定的正构烷烃主峰碳数(C_{max})为 $nC_{12} \sim nC_{32}$, 样品皆呈双峰型态, 前峰以 nC_{16} 或 nC_{18} 为主峰碳, 后峰以 nC_{29} 或 nC_{31} 为主峰碳, 表明样品中的正构烷烃呈高等植物输入源、浮游生物和石油烃污染源的混源特征。

CPI 可反映有机质的热演化程度, 是用来判断正构烷烃输入源的常用参数。CPI₁ 反映中低碳数正构烷烃的来源差别, CPI₂ 指示高碳数部分正构烷烃来源构成^[11], 但通常所说的 CPI 值都是指 CPI₂ 值。由有机质演化而成的化石燃料成熟度一般较高, 来源于石油及其产品的正构烷烃一般无明显奇偶, CPI₂ 值接近 1 (文献 [13]); 来源于陆源高等植物的正构烷烃 CPI₂ 值一般为 4~10, 奇偶优势明显。渤海柱样 BC-A 的 CPI₂ 值为 1.43~2.14, 意味着柱样中的正构烷烃来源于陆源高等植物和石油。

LMW/HMW 可用来反映人为源和植物源的相对贡献的大小^[17]。LMW/HMW 小于 1, 则表明正构烷烃主要来源于陆生高等植物和海洋动物; LMW/HMW 接近 1, 一般指示正构烷烃来源于浮游生物和石油; LMW/HMW 大于 2, 通常反映海洋沉积物受到原油泄漏等造成的新鲜石油污染^[12], 该比值越大表明化石燃料源贡献越大。本研究样品的 LMW/HMW 为 1.02~1.26, 表明样品中的正构烷烃来源包括浮游生物和石油烃输入源。

除有机质类因素外, 生物标志化合物姥鲛烷和植烷的相对含量与所处环境的氧化-还原条件密切相关。在 Pr 与 Ph 主要来源于叶绿素的多数情况下, 氧化环境下有利于姥鲛烷的生成, 其 Pr/Ph 比值高; 反之, 还原环境条件下该比值低。此外, 对未污染现代沉积物, 植烷缺失, 姥鲛烷含量较高, 这导致 Pr/Ph 比值 > 1; 而 Pr/Ph 比值 ≤ 1 则表明沉积物受到石油污染的影响^[18]。渤海沉积柱样上层 15 cm 范围内的 Pr/Ph 普遍大于 1.0, 指示其环境为偏氧化的沉积环境; 15 cm 以下剖面层 Pr/Ph 值皆小于

1, 指示其环境为还原环境, 反映石油污染对沉积柱样的影响。

渤海油气的勘探开发始于 20 世纪 60 年代, 在 1980 年以前是边勘探、边开发阶段; 1980 年之后为开发发展阶段。渤海 BC-A 柱样数据分析显示, 从 20 世纪 60 年代开始, 研究站位开始表现出石油烃输入的影响, 20 世纪 80 年代之后石油输入源更趋明显, 这些时间节点基本与渤海石油开发勘探的历程相似。我们的研究结果亦与前人的研究结果^[4] 基本一致。

4 结论

渤海沉积物中有机质的重要来源是黄河的陆源物质运输。表层沉积环境以氧化为主, 柱样 15 cm 后, 沉积环境由相对偏氧化向偏还原过渡。采样站位附近海域具有较多的海上油气平台, 海洋油气平台的开发活动是沉积物中石油烃污染的重要原因。与渤海烃类化合物的沉积记录对比发现, 渤海沉积柱中烃类化合物主要跟历史时期不同来源物质的输入及人类活动的影响有关。

参考文献:

- [1] MEYERS P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27: 213-250.
- [2] National Marine Environment Quality Bulletin in 2013 [R]. Beijing: SOAC (State Oceanic Administration of China), 2014.
- [3] 吴莹, 张经, 于志刚. 渤海柱状沉积物中烃类化合物的分布[J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2001, 37(2): 273-277.
WU Y, ZHANG J, YU Z G. Distribution of lipids in the core sediments of the Bohai[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2001, 37(2): 273-277.
- [4] HU L M, GUO Z G, SHI X F, et al. Temporal trends of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the Bohai Sea, China: Evidence from the sedimentary record[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42: 1181-1193.
- [5] 姚书春, 沈吉. 巢湖沉积物柱样中正构烷烃初探[J]. *湖泊科学*, 2003, 15(3): 200-204.
YAO S C, SHEN J. A preliminary study of *n*-alkanes in a sedimentary core from Chaohu Lake[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2003, 15(3): 200-204.
- [6] BOULOUBASSI I, FILLAUX J, SALIOT A. Hydro-

- carbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2001, 42(12): 1335-1346.
- [7] ABOUL-KASSIM T A T, SIMONEIT B R T. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons characterization and sources[J]. Marine Chemistry, 1996, 54(1/2): 135-158.
- [8] 康跃惠, 盛国英, 傅家谟, 等. 珠江澳门河口沉积物柱样品正构烷烃研究[J]. 地球化学, 2000, 29(3): 302-310. KANG Y H, SHENG G Y, FU J M, et al. The study of *n*-alkane in a sedimentary core from Macao Estuary, Pearl River[J]. Geochimica, 2000, 29(3): 302-310.
- [9] 胡邦琦, 李国刚, 李军, 等. 黄海渤海铅-210 沉积速率的分布特征及其影响因素[J]. 海洋学报, 2011, 33(6): 125-133. HU B Q, LI G G, LI J, et al. Spatial variability of the ²¹⁰Pb sedimentation rates in the Bohai and Huanghai Seas and its influencing factors[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2011, 33(6): 125-133.
- [10] MEYERS P A, ISHIWATARI R. Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators matter sources and diagenesis in lake sediments[J]. Organic Geochemistry, 1993, 20(7): 867-900.
- [11] 张枝焕, 陶澍, 叶必雄, 等. 土壤和沉积物中烃类污染物的主要来源与识别标志[J]. 土壤通报, 2004, 35(6): 793-798. ZHANG Z H, TAO S, YE B X, et al. Pollution sources and identification of hydrocarbons in soil and sediment using molecular markers[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2004, 35(6): 793-798.
- [12] COMMENDATORE M G, ESTEVES J L. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48(9/10): 910-918.
- [13] GAO X, CHEN S. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2008, 80(1): 95-102.
- [14] HOSTETTLER F D, PEREIRA W E, KVENVOLD-EN K A, et al. A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores[J]. Marine Chemistry, 1999, 64(1/2): 115-127.
- [15] 朱纯, 潘建明, 卢冰, 等. 长江口及邻近海域现代沉积物中正构烷烃分子组合特征及其对有机碳运移分布的指示[J]. 海洋学报, 2005, 27(4): 59-67. ZHU C, PAN J M, LU B, et al. Compositional feature of *n*-alkanes in modern sediment from the Changjiang Estuary and adjacent area and its implication to transport and distribution of organic carbon [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2005, 27(4): 59-67.
- [16] 胡利民, 石学法, 郭志刚, 等. 南黄海柱状沉积物中烃类化合物的地球化学特征及其对沉积环境的指示[J]. 沉积学报, 2013, 31(1): 108-119. HU L M, SHI X F, GUO Z G, et al. Geochemical characteristics of hydrocarbons in the core sediments from the South Yellow Sea and its implication for the sedimentary environment [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2013, 31(1): 108-119.
- [17] 卢冰, 潘建明, 王自磐, 等. 北极沉积物中正构烷烃的组合特征及古沉积环境的研究[J]. 海洋学报, 2002, 24(6): 34-48. LU B, PAN J M, WANG Z P, et al. The composition indexes of *n*-alkanes in sediments and study on paleo-environment in the Arctic[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2002, 24(6): 34-48.
- [18] VOLKMAN J K, HOLDSWORTH D G, NEILL G P, et al. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments[J]. Science of the Total Environment, 1992, 112: 203-219.

(责任编辑:米慧芝)