

南海深水海域近代沉积物中饱和烃的 地球化学特征及其来源^{*}

林卫东¹, 周永章¹, 沈平², 郝银全³, 付善明¹

(1. 中山大学地球环境与地球资源研究中心, 广东 广州510725;

2. 中国科学院兰州地质研究所, 甘肃兰州730000;

3. 中国石油勘探开发研究院, 北京100083)

摘要:对南海深水海域(水深>130 m)的6个表层沉积物样中的饱和烃进行了测试, 正构烷烃 $nC_{21}-/nC_{21}+$ 一般小于0.6, 意味着陆源高等植物生物蜡来源的正构烷烃占优势, CPI值比正常海洋沉积物明显偏低。较高含量的不溶复杂混合物(UCM)、 iC_{16} 、 iC_{18} 、植烷、姥鲛烷被检测到, 地质构型藿烷、甾烷在甾萜类化合物中为优势组分, 甾萜烷参数显示了较为成熟的信息。饱和烃的多种地球化学参数不同程度的显示了石油源有机质混入的迹象, 混入的石油源烃可能主要来自人类活动和海底天然油苗。

关键词:南海 近代沉积物 饱和烃 石油源烃 来源

中图分类号: P931.7; P618.130.2 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579(2005)06-0123-05

饱和烃是海洋近代沉积物中常见的烃类化合物, 多年来许多学者研究成果表明, 海洋近代沉积物中的饱和烃可用于研究和探讨环境污染^[1-3], 油苗及油气显示^[4-6], 沉积与环境条件以及有机质来源等问题^[9]。南海位于华南地块的南缘, 是西太平洋的一个较大边缘海, 为新生代的被动大陆边缘。海底地貌划分为大陆架、大陆坡和深海平原。本文报道了南海中部不同海域近代沉积物中饱和烃的地球化学特征, 对其成因和来源进行了探讨。

1 样品及实验

1.1 样品分布

样品为采自南海中部较深水域的6个表层近代沉积物样品, 图1为样品位置图, 采样点的精确位置及样品岩性描述见表1。

1.2 测试条件

样品解冻后阴干、粉碎, 将约300 g粉碎样品用2:1三氯甲烷-甲醇(V/V)混合溶剂连续提取48 h并加入活化铜棒脱硫, 将抽取物移入分液漏斗并加入蒸馏水去盐, 收集有机质, 浓缩后加入正己烷沉淀沥青质, 然后用活化氧化铝-硅胶柱进行柱色层分离, 收集饱和烃组分, 浓缩后置入冰箱备用。样品是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测试的, GC-MS为HP

—5890 II型, 色谱柱为30 m×0.25 mm(id) HP—5高联柱, 色谱升温程序70~300℃, 4℃/min, 载气He, 载气流速0.4 mL/min, 汽化室温度为300℃, 质谱为HP—5989A四级矩质谱仪, 离子源温度为250℃, 电子能量70 eV。化合物的鉴定是通过对比标准及文献中记录的保留时间和质谱图完成的。

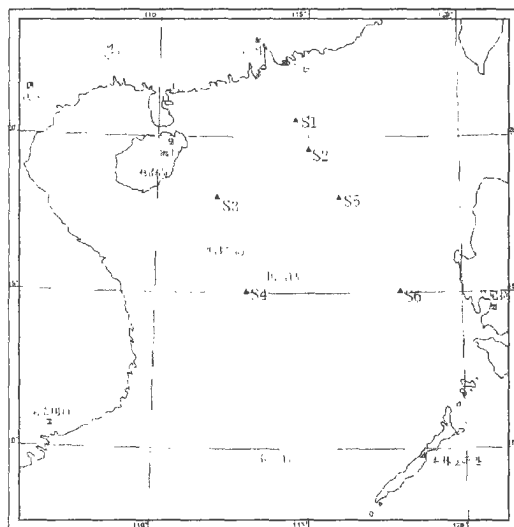


图1 样品位置图

Fig. 1 Location of sampling sites

* 收稿日期: 2004-11-05

基金项目: 全国高等学校博士学科专项科研基金资助项目(20040558050)

作者简介: 林卫东(1968年生)男, 博士生; 通讯联系人: 周永章, E-mail: eeszhou@mail.sysu.edu.cn

表 1 采样点位置及岩性描述
Tab 1 Location of sampling sites and lithology description

站位号	纬度 (N)	经度 (E)	地貌特征	水深/m	物性描述
S1	20° 30′	114° 33′	大陆架	135	灰色砂, 含贝壳
S2	19° 33′	115°	陆坡	1500	灰褐淤泥
S3	18°	112°	陆坡	2100	灰褐、棕褐色淤泥
S4	15°	113°	陆坡	3300	棕褐淤泥, 表面有盐花
S5	18°	116°	深海平原	3500	棕色, 棕褐, 灰色淤泥, 见盐花
S6	15°	118°	深海平原	3900	灰褐, 棕褐淤泥

2 饱和烃的地球化学特征

6 个样品均检到了正构烷烃、类异戊二烯烷烃、UCM 及萜、甾烷系列化合物, 没有检测到相应的烯烃类化合物。

2.1 正构烷烃及类异类二烯烷烃

正构烷烃同系物为含量占优势化合物 (图 2), 碳数分布范围在 $nC_{14} \sim nC_{35}$ 之间, 主碳数为 29, 25, 17, 其分布除 S5 站位为双峰群外, 其余均呈以 nC_9 , nC_{25} 为主峰的单峰群分布, $C_{21}-C_{22}+$ 在 0.28~0.51 之间 (表 2)。正构烷烃的分布特征表

明源自大陆高等植物和海洋浮游生物的烷烃共存于南海近代沉积物中, 以陆源占优。与世界其它海洋相比, 南海深水海域近代沉积物中正构烷烃的 CPI 值偏低, 奇偶优势不明显, 本文 6 个样品的 CPI 值在 1.32~1.76 之间 (表 2)。据唐运干等^[7]报导, 南海近代沉积物 CPI 值为 1.70, 而冲绳海槽高达 3.39, 阿拉斯加 Beaufort 海为 1.8~5.0, SEBering 海为 1.8~4.0, Norton 湾为 1.7~6.3^[6]。

另外还检到了较高含量的 iC_{18} , 姥鲛烷、植烷等类异戊二烯烷, Pr/Ph 在 0.45~0.87 之间, Pr/nC_{17} 、 Ph/nC_{18} 较高 (表 2)。

表 2 饱和烃地球化学参数表
Tab 2 Geochemical parameters of saturated hydrocarbons

样品号	TOC (%)	沥青 A (%)	沥青 A 族组成 / (%)				主碳数	CPI	$C_{21}-C_{22}+$	可溶部分 / UCM	Pr/Ph	Pr/nC_{17}	Ph/nC_{18}
			饱和烃	芳烃	非烃	沥青质							
S1	0.15	0.02	21	12	22	45	29	1.76	0.36	0.46	0.45	0.53	0.55
S2	0.49	0.05	18	14	20	48	25	1.6	0.51	0.48	0.87	0.8	0.66
S3	0.44	0.04	23	13	18	46	25	1.59	0.28	0.47	0.78	0.65	0.57
S4	0.33	0.03	25	15	20	40	29	1.72	0.46	1.96	0.61	0.6	0.53
S5	0.47	0.06	16	13	17	44	17	1.6	2.23	0.99	0.67	0.31	0.89
S6	0.14	0.02	25	14	19	42	29	1.32	0.31	0.46	0.47	0.59	0.52

2.2 不溶复杂混合物

不溶复杂混合物 (Unresolved complex mixture 简称 UCM), 由大量支链及无环类结构复杂的异构体及同系物组成, 它在色谱图上表现为“鼓包”。南海中部近代沉积物中含有较丰富的 UCM (图 2), 在饱和烃色谱图上可溶部分/UCM 在 0.46~1.94 之间 (表 2)。

2.3 萜烷和甾烷化合物

经 GC-MS 检测, 6 个样品的萜烷和甾烷化合物有相似的分布, 没有检测到相应的烯烃类化合物, 这可能与南海的强氧化性有关。

图 3a 为萜烷的分布, 以藿烷为主。藿烷存在 3 个系列: 17α (H), 21β (H) 地质或古代构型藿烷; 17α (H), 21β (H) 莫烷; 17β (H), 21β (H)

生物或近代构型藿烷, 占优势的藿烷为 17α (H), 21β (H) 系列。升藿烷 $22S/22S+22R$ 与 $22S/22R$ 分别在 0.49~0.54 和 0.98~1.17 之间, 二升藿烷 $22S/22S+22R$ 在 0.54~0.65 之间, T_m/T_s 在 0.83~1.59 之间 (表 3), 藿烷参数显示了南海中部近代沉积物有机质成熟度高于近代环境有机质应有的成熟度的特征。

6 个样品都含胆甾烷 ($C_{27}H_{48}$)、麦角甾烷 ($C_{28}H_{50}$) 和谷甾烷 ($C_{29}H_{52}$) (图 3b), C_{27} 胆甾烷一般占 12%~29%, C_{28} 麦角甾烷和 C_{29} 谷甾烷分别为 24%~30%和 43%~50%, 以谷甾烷占优势 (表 3), 反映了陆源有机质占优, $C_{29}\alpha\alpha S/R$ 和 $C_{29}\alpha\beta/\Sigma C_{29}$ 分别为 0.35~0.56 和 0.49EE~0.54, 同藿烷

一样显示了较高的成熟度。

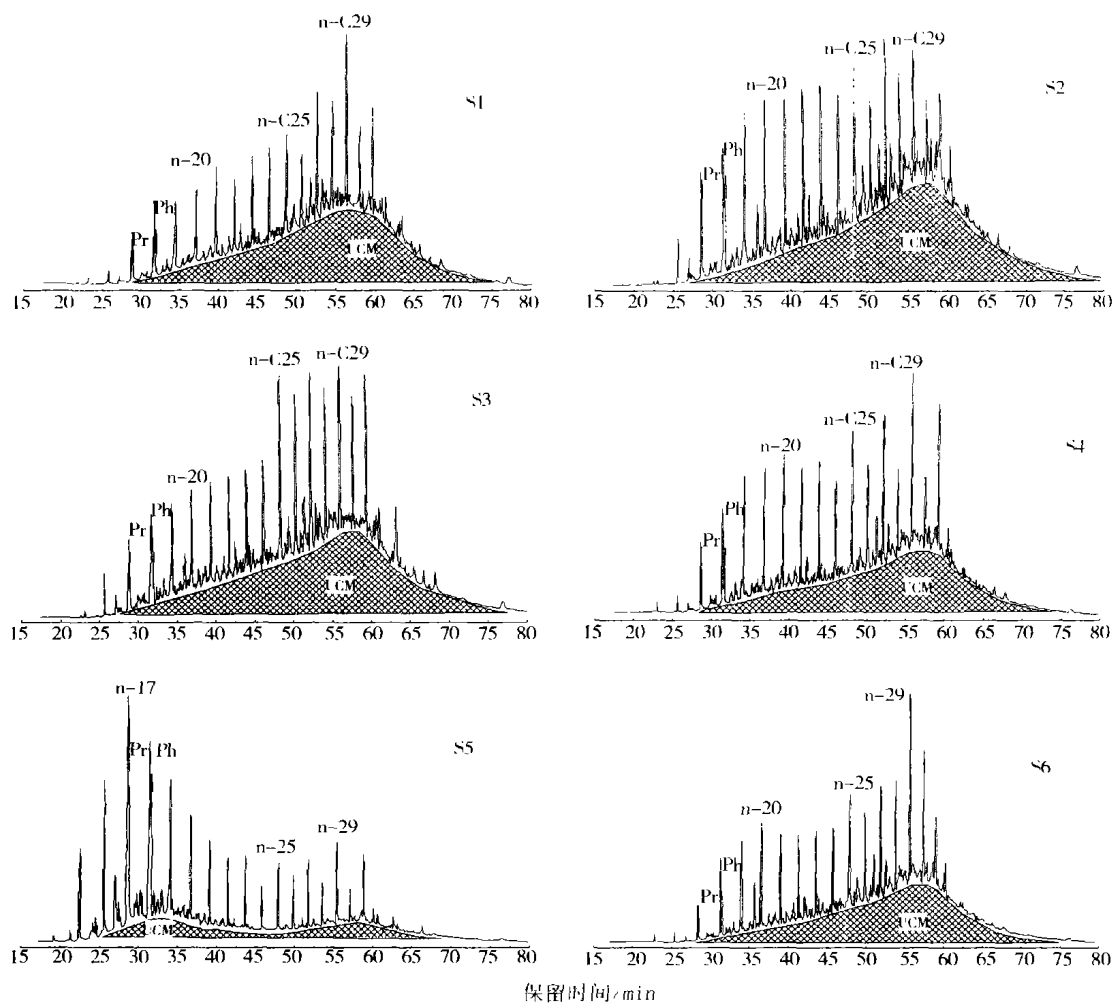


图 2 南海中部近代沉积物中正构烷烃的分布
Fig 2 Distribution of nomnal alkane in recent sediments from the south China Sea

表 3 萜、甾烷地球化学参数
Tab 3 Geochemical data of terpenoids and steranes

站位号	藿烷				甾烷				
	$C_{31}\alpha\beta$	$C_{31}\alpha\beta$	$C_{32}\alpha\beta$	Tm/Ts	$(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ 碳数分布 / (%)			$C_{29}\alpha\alpha\alpha$	C_{29}
	S/R	S/S+R	S/S+ R		C_{27}	C_{28}	C_{29}	$20S/20S+20R$	$\alpha\beta\beta/\sum C_{29}$
S1	1.06	0.51	0.54	0.83	29	24	47	0.39	0.49
S2	1.17	0.54	0.56	1.44	12	38	50	0.42	0.54
S3	0.98	0.49	0.57	1.05	27	26	47	0.42	0.52
S4	1	0.5	0.6	1.15	26	26	46	0.37	0.54
S5	1.07	0.52	0.65	1.59	28	25	47	0.56	0.53
S6	1.1	0.52	0.56	1.36	27	30	43	0.35	0.53

3 石油源烃的存在证据及其来源

近代沉积物中有机质在大多数情况下代表着最新沉积下来的有机质，它们没有经历地质热演化，在分子立体构型上保持着生物构型的特点，但是当

经历了热成熟的有机质如石油源有机质等混入近代沉积物时，则在 UCM、有机质成熟度地球化学指标及分子标志物上有所显示：

3.1 不溶复杂混合物

不溶复杂混合物 UCM 的形成被归因于石油的

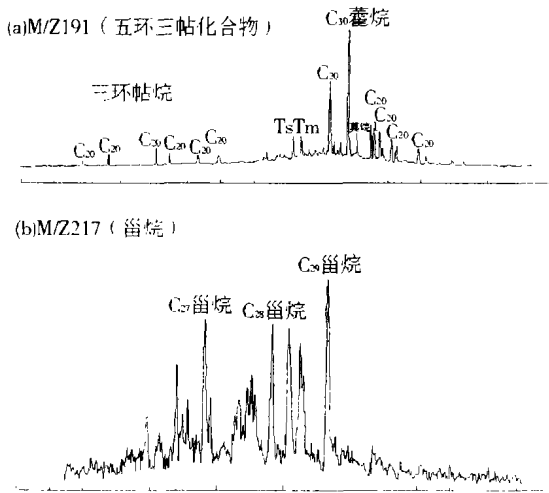


图 3 S1 站位甾烷质量色谱图

Fig 3 Mass chromatogram chart of sterane and terpane (M/Z217) in recent sediments from station S1

细菌生物降解作用。近代沉积物抽提物中饱和烃馏分色谱图中的 UCM 被认为是石油源有机质的存在的证据并被经常应用,无论是在油藏储层还是被石油污染的近代沉积物中,生物降解将导致诸如象正构烷烃这样的具烷基链化合物的快速消减而相对富集 UCM,从而导致在饱和烃馏分气相色谱图上检测到“鼓包”。

3.2 有机质成熟度

再循环有机质如成熟有机质、石油等混入近代沉积物后,生标地化参数一般会显示出较高的成熟度特点^[4],如正构烷烃的奇偶优势降低,CPI 偏低,低分子量 iC₁₃, iC₁₆, iC₁₇, Pr, Ph 具较高的相对含量,以及近代沉积物检到经历了一定热成熟作用的地质构型生物标记化合物,如 17 α (H), 21 β (H) 藿烷的检出,升藿烷的 22S/22R 达到 1:1 等特征。

从饱和烃组成特征来看,笔者认为在南海近代沉积物中可能有油源烃的混入。首先,在本文所研究的 6 个样品中,饱和烃馏分存在高含量 UCM,尽管实验条件也可能导致高含量 UCM,但如果考虑在以前发表的有关南海近代沉积物的文章中也可以见到 UCM 含量高的数据^[8],就可以认为实验条件导致的可能性比较小;其次,南海中部近代沉积物 CPI 值比正常海洋沉积物明显偏低,并且检出了较高含量的 iC₁₃, iC₁₆, iC₁₇, Pr, Ph 等无环类类异戊二烯烷烃,Pr/nC₁₇、Ph/nC₁₈ 具较高值;最后,地质构型藿烷、甾烷为优势组分,并且甾烷显示了较为成熟的信息(表 3)。饱和烃的上述多种地球化学参数不同程度的显示了石油源有机质混入的迹

象。

南海深水海域近代沉积物中石油源烃是多源的。一方面,由于这些样品都是表层沉积物,因此来自人类活动可能是最主要的途径。据研究,与人类有关的石油入洋途径主要有:船只泻漏;海上事故(船/船、船/固定自然物体)等,船底污水泵排污物;储油罐清洗污物;海底输送管道及储存设施破裂;石油开采、生产事故包括井中流出物;河流及海湾、沿海岸线排放的垃圾等,进入海洋的石油烃类数量估计大约为 6mt/a。另一方面,南海是一个油气资源十分丰富的地区,并且断裂十分发育,不乏油气微渗漏和油苗,因此油苗等在大陆架、大陆坡区域作为近代海洋沉积物中石油源烃的来源之一是可能的。

4 结 论

南海深水海域近代沉积物的饱和烃中正构烷烃同系物、iC₁₈, 姥鲛烷、植烷等类异戊二烯烷烃以及 UCM 含量相对较高,C₂₁-C₂₂ 在 0.28~0.51 之间,正构烷烃的分布特征表明源自大陆高等植物和海洋浮游生物的烷烃共存于南海近代沉积物中,以陆源占优。6 个样品的萜烷和甾烷化合物有相似的分布,没有检到相应的烯烃类化合物,其中萜烷以藿烷为主,占优势的藿烷为 17 α (H), 21 β (H) 系列。甾烷以胆甾烷 (C₂₇H₄₈)、麦角甾烷 (C₂₈H₅₀) 和谷甾烷 (C₂₉H₅₂),甾、藿烷参数显示了较高的成熟度。较高含量的 UCM、异常与近代沉积物的有机质成熟度指标可能意味着南海深水海域近代沉积物中可能有油源烃的混入。这些油源烃可能来自人类活动污染和南海深海海底油藏。

参考文献:

[1] WANG Z D. Oil spill identification[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 843: 369-411.
[2] ZAKARIA M P, TAKADA H, TSUTSUMI S et al., Oil pollution in the straits of Malacca, Malaysia: Application of molecular markers for source identification[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 1189-1196.
[3] 彭先芝, 刘向, 叶兆贤等. 化学与稳定同位素指纹示踪原油类污染: 以广东南海两次小型溢油事件为例[J]. 地球化学, 2004, 33(3): 317-323.
[4] BENEC A E, KVENVOLDEN K A, KENNICUTT M C, et al., Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill—a review[J]. Org Geochem, 1996, 24: 7-42.

(下转第 136 页)

参考文献:

- [1] MARTIN D H, AULKNER D J. (5 α) -pregna-1, 20-dien-3-one and related compounds from a soft coral[J]. Steroids, 1977, 30(3): 379—388.
- [2] 张广文, 马祥全, 曾陇梅, 等. 南海短足软珊瑚 *Cladiella* sp. 中的化学成分分析[J]. 应用化学, 2003, 20: 1021—1024.
- [3] HOPPER G J, DAVIES-COLEMAN M T. New metabolites from the soft coral *Capnella thyrseidea*[J]. Tetrahedron, 1995, 51(36): 9973—9984.
- [4] KINGSTON J F, GERGORY B, FALLIS A G. Pregna-1, 4, 20-trien-3-one, a novel marine steroid from the sea Raspberry *Gersenia rubifomis*[J]. Tetrahedron Letters, 1977, 49: 4261—4264.

Studied on the Secondary Metabolites of the Soft Coral *Sinularia papillosa*

ZHANG Cui xian, LU Wei gang, YAN Su jun, SU Jing yu, ZENG Long mei

(School of Chemical and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Two secondary metabolites **1** and **2** were isolated from the soft coral *Sinularia papillosa* collected from Weizhou Islandin, Guangxi province, China. On the basis of spectroscopic methods, their structure were identified as 5 α -pregna-1, 20-dien-3-one (**1**) and pregna-1, 4, 20-trien-3-one (**2**). Compounds **1** and **2** were first found from the genus *Sinularia*.

Key words: soft coral; *Sinularia papillosa*; pregnane; pregnanone

(上接第 126 页)

- [5] VENKATESAN M I, KAPLAN I R. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediment of the Alaskan Outer Continental shelf[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1982, 46 (3): 2135—2149.
- [6] KENNICUTT M C, BROOKS J M, MCDONALD T J. Origins of hydrocarbons in Bering Sea sediments — I. Aliphatic hydrocarbons and fluorescence[J]. Org Geochem, 1991, 17 (1): 75—83.
- [7] 唐运千, 郑士龙, 龚敏, 等. 南海和冲绳海槽沉积物的生物标记化合物[J]. 热带海洋, 1993, 12(1): 57—63.
- [8] 吴莹, 张经, 唐运千. 南海表层沉积物中有机质分布研究[J]. 热带海洋, 1998, 17(3): 43—51.

Geochemical Characteristics and Source of Hydrocarbon in Recent Sediments from Deep Sea Area of the South China Sea

LIN Wei dong¹, ZHOU Yong zhang¹, SHEN Ping², HAO Yin quan², FU Shan ming¹

(1. Center for Earth Environment and Resources, Sun Yat sen university, Guangzhou 510275, China;

2. Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences Lanzhou, Gansu 730000, China;

3. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Petrochina, Beijing 100083, China)

Abstract: Saturated hydrocarbon of six recent sediment samples from deep sea water area of middle South China Sea was analyzed to elucidate sources of organic matter in recent marine sediments. The low ($nC_{14} \sim nC_{20}$) high ($nC_{21} \sim nC_{33}$) molecular weight $n \sim$ alkane is generally smaller than 0.6, suggesting the major source of hydrocarbon may be continental plant wax. Acyclic isoprenoid alkane iC_{16} , iC_{18} , phytane, pristane and the relative high concentration of UCM (unresolved complex mixture) were detected. Geological hopane and sterane which show more maturity information are predominant compounds among triterpenoids. All those show the interfusion of petroleum hydrocarbon in recent sediments, which probably comes from human being activities and natural seepage.

Key words: South China Sea; recent sediments; saturated hydrocarbon; petroleum hydrocarbon; origin