

南黄海北部沉积物的有机地球化学特征*

栾作峰

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

提 要

南黄海北部沉积物有机质在上部层位损失较少, 其有机地球化学主要特征为: (1) 有机碳与沥青含量随粒度变细而增高; (2) 有机质的损失与粒度紧密相关, 在粘土沉积物中几乎无损失; (3) 沥青和烃类含量都很低, 沥青有几百个 ppm, 而烃类只有几十个 ppm。

为了探讨石油的成因, 人们对现代海洋沉积物的有机地球化学进行了较深入的研究。有机质在现代海洋沉积后, 直至成岩结束究竟损失多少? 这个问题的重要性不亚于对沉积物中有机质转化的研究。本文将根据南黄海北部油污调查资料, 对该区沉积物的有机地球化学特征进行初步探讨。

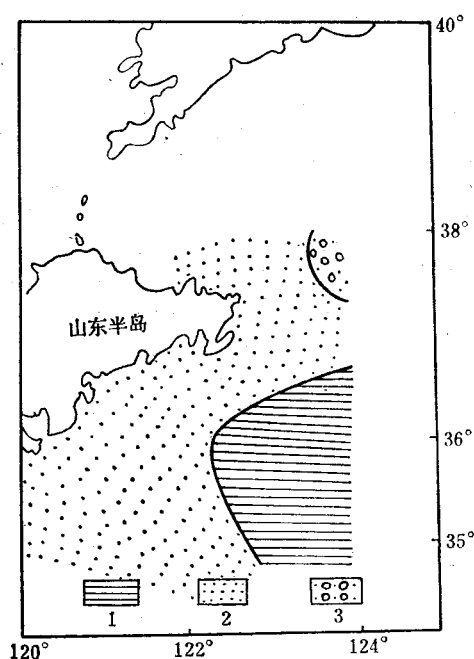


图1 表层沉积物分布图

1. 粉砂质粘土; 2. 粘土质粉砂;
3. 砂砾。

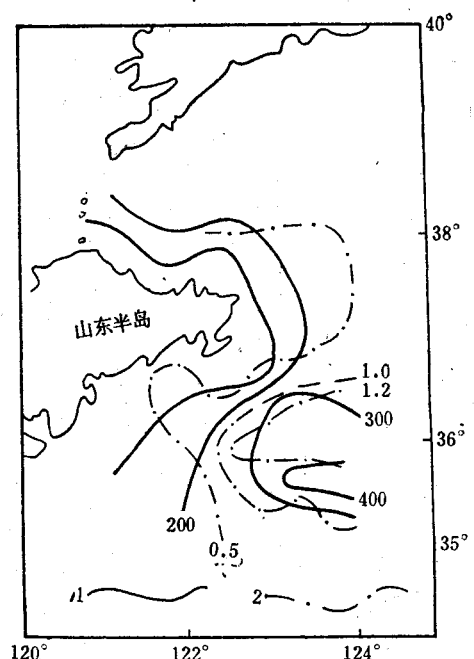


图2 表层沉积物有机碳、沥青含量等值线图

——沥青等值线(ppm)
---有机碳等值线(%)

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1099号。
收稿日期: 1983年4月6日。

一、概 况

南黄海北部现代沉积物类型比较单一,靠近岸边水深小于 40m 的海域主要是粘土质粉砂,大于 40m 的海域是粉砂质粘土,只在成山角海域有小块砂砾沉积(图 1)。柱状样亦是由粘土质粉砂和粉砂质粘土两种沉积物组成。垂向沉积物粒度组成变化不大,上部颜色多为灰黄色,下部多为灰色。说明海区在这一段时间内沉积环境变化不大,比较稳定。

二、分析条件

湿的沉积物样品在 60℃ 条件下烘干,粉碎后取样 1000g,用 3:1 苯-乙醇在超声波作用下抽提 4 小时后过滤,脱硫,恒重得沥青总量。再用氧化铝和硅胶柱把沥青分为烷烃、芳烃、非烃三个部分,分别用色谱、红外、紫外光谱对各组分进行测定。

三、分析结果

1. 有机碳

表层沉积物有机碳平均含量为 0.78%,其中粉砂有机碳平均含量为 0.5%,粘土的平均含量为 0.98%。其分布与沉积物类型密切相关,岸边浅水区与深水区的沉积物类型不同,在有机碳的含量上也明显的表现出不同(见图 2)。

柱样有机碳平均含量 0.76%,其中粉砂平均为 0.61%,粘土平均为 1.15%,变化幅度不大。由表 1 明显看到,当沉积物为同类时,有机碳在垂向分布上变化不大,如在粘土类沉积物中有机碳的含量由上向下基本上无变化,看不到减少的趋势,如 36,37,39,57 等站。粉砂中有机碳向下损失也很少,如 42,68,84,76-5 等站。粗粉砂如 45,78,80,76-16,76-23 等站平均有机碳损失约 30%。从有机碳的数据上看不出沉积物受油污染。这些数据可以充分地说明在调查海区,粘土及细粉砂类沉积物中的有机质在 1—3 m 的埋深以内,量的变化不大,即使变化也是极其缓慢的而且数量很小;而粗粒物质相对来说变化较大。南黄海沉积物的物质来源是以陆源为主,因而有机质稳定组分较多,由于不断的沉积和深埋,由氧化环境逐渐过渡到还原环境,更有利于有机质在细粒物质中的保存,这是该区沉积物中有机质在量上变化不大的原因。我们所研究的柱样大部是 3m 以内,其氧化条件,细菌活动情况都是现代海洋沉积物中比较强的地带,而在这种环境中有机质含量变化并不明显。在我国其他海区,如东海近百米的钻孔 DC-2^[1],CH-1^[2]及渤海柱样^[3]的情况亦是如此,这说明以上海区在海洋覆盖条件下有机质的变化是很小的。可以推测,在更深的条件下,由于还原条件的加强,海洋沉积物中有机质的损失将会更少。这个问题的深入研究,将对有争议的石油成因研究有所帮助。

2. 沥青总量

所有沉积物中沥青总量一般小于 500ppm,平均为 240ppm。表层粘土软泥中平均含量为 310ppm,粉砂中 196ppm,表层沥青总量的详细分布见图 2。柱样中粘土软泥的沥青平均含量为 300ppm,在粉砂中平均 160ppm。但粉砂中沥青与有机碳的比值大于粘土中

1) 中国科学院海洋研究所,1967。渤海湾柱状沉积物中有机质的初步讨论。

2) 中国科学院海洋研究所,1983。长江三角洲 CH-1, CH-2, CH-3 孔研究报告。

表 1 柱样有机碳、沥青、沥青族组分含量表

站 号	样品深度 (cm)	有机碳(%)	沥青(ppm)	沥青族组分			沉积物类型
				烷烃(%)	芳烃(%)	非烃(%)	
36	0—40	1.14	200	4.8	2.7	92.5	粘土
	70—110	1.11	290	5.7	4.3	90.0	粘土
	140—195	1.14	180	5.1	4.0	90.9	粘土
37	0—40	1.07	480				粘土
	120—160	1.15	520				粘土
	200—240	1.19	520				粘土
39	0—60	1.21	190				粘土
	130—165	1.27	190				粘土
	200—240	1.30	240				粘土
42	0—40	1.20	340	11.8	9.2	79.0	粘土
	110—150	0.66	190	18.9	11.3	69.8	粉砂
	190—230	0.59	150	21.2	8.5	70.3	粉砂
45	0—30	0.46	90				粗粉
	105—140	0.44	70				粗粉
	210—240	0.49	80				粗粉
53	0—30	1.00	330				粘土
	100—140	1.13	320				粘土
	180—215	1.11	210				粘土
57	0—20	0.94	400				粘土
	60—100	0.97	140				粘土
	140—180	0.97	340				粘土
68	0—40	0.59	140				粉砂
	180—210	0.58	90				粉砂
	270—300	0.44	90				粗粉
71	0—30	0.49	80	33.1	7.0	59.9	粉砂
	30—60	0.28	50	45.1	4.7	50.2	粗粉
	90—120	0.61	70	39.2	8.1	52.7	粉砂
78	20—50	0.37	50				粗粉
	50—90	0.23	30				粗粉
80	0—40	0.51	170	20.0	3.9	76.1	粗粉
	75—125	0.22	60	38.5	12.8	48.7	粗粉
	160—200	0.34	80	30.3	4.8	64.9	粗粉
82	0—20	0.57	100	26.2	10.7	63.1	粉砂
	60—95	0.20	50	29.5	13.1	57.4	粗粉
84	0—40	0.64	140	12.0	5.1	82.9	粉砂
	160—200	0.64	110	35.9	18.1	46.0	粉砂
	280—320	0.37	110	26.5	4.2	69.3	粗粉

续表

站 号	样品深度 (cm)	有机碳(%)	沥青 (ppm)	沥 青 族 组 分			沉积物类型
				烷烃(%)	芳烃(%)	非烃(%)	
102	20—60	0.31	70				泥质砂
	80—120	0.32	100				泥质砂
105	0—40	1.17	400	6.8	4.4	88.8	粘土
	80—120	1.28	400	4.6	0.3	95.1	粘土
	200—240	1.43	230	14.1	6.4	79.5	粘土
76-5	表	0.53	210	60.1	8.4	31.5	粉砂
	95—135	0.48	710	77.2	6.0	16.8	粉砂
	175—215	0.69	150	36.7	8.7	54.5	粉砂
76-16	表	1.28	270				粘土
	80—120	0.31	97	38.5	14.8	46.7	粗粉
	160—200	0.16	170	25.8	10.1	64.1	粗粉
76-17	表	1.00	210	16.9	6.3	86.8	粘土
	110—150	1.13	260	24.4	5.4	70.2	粘土
	190—230	1.21	190	34.0	2.0	64.9	粘土
76-18	表	1.13	740	3.1	2.8	94.1	粘土
	95—135	1.12	280	27.8	2.9	69.3	粘土
	215—255	1.28	210	43.6	3.4	56.0	粘土
76-19	表	0.50	400	10.0	3.1	86.9	粉砂
	80—120	0.17	120	32.4	9.8	57.8	砂质粉砂
76-20	表	0.39	120	44.1	8.6	47.3	粉砂
	60—100	0.13	80	55.9	7.1	37.0	粗粉
76-22	表	0.13	370	5.2	3.3	91.5	细砂
	80—120	0.20	110	59.6	7.3	33.0	细砂
	180—226	0.42	140	52.1	1.4	46.5	粗粉
76-23	表	0.19	160	15.3	5.2	79.5	粗粉
	40—80	0.16	85	53.8	4.0	42.6	粗粉

的比值。表层粉砂沉积物中沥青与有机碳的比值为 3.92%，粘土软泥为 3.2%，而在柱样中则分别为 2.72% 和 2.6%。表层沉积物中沥青含量稍高于柱样中的平均含量。由表 1 可见，柱样中的沥青含量，规律性不强，大多上部高于下部，下部变化幅度不大，但较有机碳为大。据调查结果¹⁾，南黄海油污染对海底沉积物污染很轻，主要是 1m 以上的沉积物有轻度的油污染，而在沥青含量上很难判断。但有的站位沉积物类型基本相同，而沥青含量明显增高则表明是油污染。

1) 南黄海北部海域石油污染联合调查组，1977 年。南黄海北部石油污染调查报告。

3. 沥青族组分

沥青的族组分系指经氧化铝和硅胶柱层析分出的三个馏分即烷烃、芳烃、非烃(见表1, 其中非烃包含柱滞留部分)。

由表1可以看出沥青族组分的垂直分布明显的受控于沉积物的粒度组成, 粉砂中的烷烃部分相对含量明显的高于粘土, 非烃则相反, 芳烃表现不明显。粘土软泥中非烃较高, 一般在80%以上, 而粉砂软泥中一般小于80%。

表2 正构烷烃 OEP 值

站 号	层位(cm)	OEP 值	主 峰
76-5	95—135	1.07	C ₂₁
	175—215	1.50	C ₂₅
76-16	表 层	1.30	C ₂₁
	80—120	1.20	C ₂₅
	160—200	6.40	C ₂₅
51	190—230	5.70	C ₃₁
81	80—120	2.10	C ₂₅
92	40—80	3.10	C ₃₁
96	80—120	1.40	C ₂₁
	180—226	5.20	C ₃₁
100	60—100	1.50	C ₂₅
104	95—135	1.60	C ₂₉
	215—255	7.10	C ₃₁

(1) 烷烃 异构烷烃占绝大部分, 一般在90%以上, 而正构烷烃含量一般小于10%。正构烷烃色谱图主峰多为C₂₁, C₂₅, C₂₉, C₃₁。其OEP值变化在1.07—7.1之间(见表2)。由表2看出, 上部层位奇数碳优势不明显, 碳数多为C₂₁, C₂₅; 随着层位的加深, 奇数碳优势明显加强, 碳数以C₂₉, C₃₁居多。由于这一阶段沉积、气候条件及物质来源都无变化, 说明上部沉积物中的奇数碳优势明显是异常的表现, 而在其下部又恢复正常。这种异常是由于受轻度的油污染所致。粉砂中的烷烃相对含量高于粘土软泥中的, 可能是由于烷烃溶于水中的部分比芳烃高。

(2) 芳烃 同沉积物的粒度关系不如烷烃、非烃明显, 只是粉砂中略高于粘土中的, 含量只占沥青族组分的6%左右。在红外光谱的12.4, 13.4 μm 只有几个站位有微弱的吸收峰, 芳烃结构表现的不明显, 这也说明沉积物油污染较轻, 仅限于上部层位。在紫外光谱中200, 230, 260nm左右有较明显的吸收峰。

(3) 非烃 粘土软泥中一般含量很高, 占沥青族组分的80%以上, 粉砂中一般低于80%。在紫外光谱中有类似芳烃的图谱。

四、有机碳与微量元素镍,铜,锰,锌的关系

由图 3,4 可以看出,镍与有机碳呈较明显的线性关系,随着有机碳含量的增高镍含量增高,铜虽然也有这种趋势,但不明显。锰与锌同有机碳相关性不明显,变化较大。这说明镍的沉积与有机质密切相关,铜次之,而锰与锌与有机质的沉积关系不大。

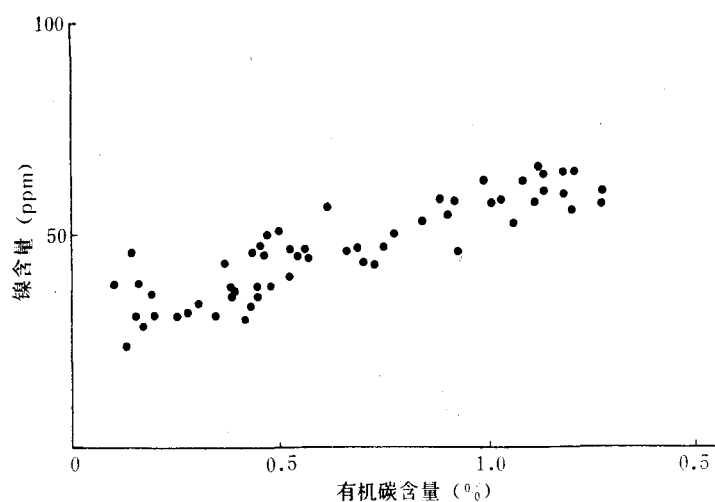


图 3 有机碳与镍相关图

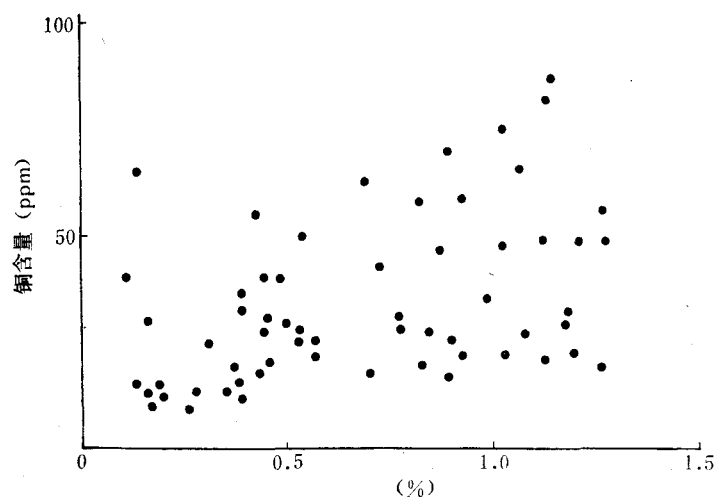


图 4 有机碳与铜相关图

五、小 结

1. 南黄海沉积物中的有机碳、沥青总量均具有随沉积物粒度变细而含量增高的特征(见表 1, 图 2, 5), 有机碳尤为明显。这是由于粘土对有机质作用的结果。
2. 沉积物中有机质在垂向上的损失与粒度密切相关, 粘土沉积物损失最少, 细粉砂次之, 粗粉砂损失较大。该特征同样表现在东海、渤海的柱样沉积物中。这说明在调查海区的

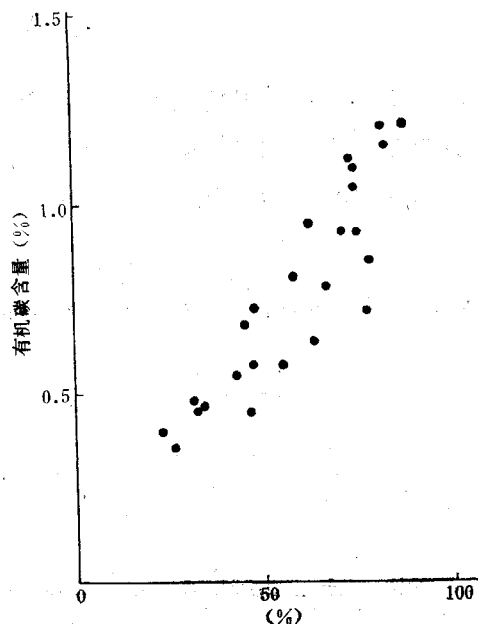


图5 有机碳与粘土粒级相关图

海洋沉积条件下,有机质的损失主要决定于沉积物的粒度条件,而粒度条件也反应氧化还原条件,细粒沉积物在不断的沉积下很快就会由氧化条件过渡到还原条件,随着沉积物埋深的不断增加,有机质的损失将逐渐减少。

3. 砂中沥青里的烃类相对含量以及沥青/有机碳的比值较明显的高于粘土,说明烃类在现代海洋沉积物中已产生分异作用。其原因可能为:(1) 沉积时各类沉积物中烃类含量就不同;(2) 少部分可溶于水的烃类由细粒沉积物中分离出来,运移到较大孔隙的沉积物中,从而增加了粗粒沉积物的烃类含量。由于可溶于水的烃类有限,随着沉积物的压实和固结,沉积物中的水份愈少,这种分异作用也将终止。虽然在现代沉积物中已存在烃类的分异作用,但其量极其有限,在现代沉积物中是不会形成石油的。国外其他海陆现代沉积物中烃类含量也很少^[2-3]。

4. 正构烷烃 OEP 值具有上部层位奇数碳优势不明显,OEP 值较小,而下部层位奇数碳优势明显,OEP 值增大的特征。这种反常现象系南黄海受石油轻度污染的结果,而下部层位是属于未被污染的正常现代海洋沉积物。

5. 所有沉积物中非烃含量最高,烷烃次之,芳烃最少,正构烷烃含量远远少于异构烷烃,有机碳与镍的相关性很强。

参 考 文 献

- [1] 栾作峰, 1984. 东海 DC-2 孔沉积物中有机质的特征. 海洋科学 1: 9-12.
- [2] 斯温, F. M. 1979. 陆相有机地球化学. 科学出版社, 78-119 页.
- [3] Smith, P. V. 1952. The occurrence of hydrocarbons in recent Sediments from the Gulf of Mexico. Science 116: 437.

CHARACTERISTICS OF ORGANIC GEOCHEMISTRY OF SEDIMENTS IN NORTHERN PART OF THE SOUTH HUANGHAI SEA*

Luan Zuofeng

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao*)

ABSTRACT

It is known that the organic matter of the upper layer of sediments gets lost fast, but not in the South Huanghai Sea (Yellow sea). Some of the major characteristics of organic geochemistry of sediments in the South Huanghai Sea can be summarized as follows:

1. The contents of organic carbon and bitumen increase with the decrease in grain size.
2. Loss of organic matter is closely related to grain size, but less so in clay sediments.
3. The contents of bitumen and hydrocarbon are low, about $n \times 10^2$ ppm for bitumen and $n \times 10$ ppm for hydrocarbon.

Therefore, a scattered show of organic matter does not generate petroleum in recent marine sediments.

* Contribution No. 1099 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.