

南黄海北部海底沉积物饱和烃地球化学特征及物源判识

赵青芳^{1,2}, 何伟³, 董贺平^{1,2}, 李双林^{1,2}

(1 国土资源部海洋油气资源和环境地质重点实验室, 青岛 266071;

2 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071; 3 中国石油青海油田边远油田开发公司, 甘肃敦煌 736202)

摘要:对南黄海北部 48 个海底表层沉积物样品进行了常规的有机地球化学分析测试, 对沉积有机质中的饱和烃组分进行了色谱定量、色谱—质谱分析。测试结果显示沉积有机质受微生物的降解作用在饱和烃色谱图中出现不同程度的 UCM 鼓包, 峰型为双峰型, 奇偶碳优势明显, 且长链烃奇数碳优势更加显著; 石油烃参数 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 比值较高; 甾烷成熟度生物标志物参数均显示了有机质进入生烃的热成熟阶段。综合分析认为, 南黄海北部海底沉积物受双源控制, 以陆源输入为主, 有机质保存条件好, 成熟度较高, 推测可能有外源烃的污染。

关键词:南黄海北部; 饱和烃; 生物标志物

中图分类号: P618.13 文献标识码: A

南黄海是一个典型的半封闭型陆架海, 构造活动复杂, 断层、裂缝发育, 区域上缺失晚白垩世地层, 为中、古生界和中生界的叠合、复合盆地。在区域上分为三隆两坳^[1-3], 发育有多套烃源岩, 主要有二叠系的 3 套优质烃源岩 (栖霞组、龙潭组、大隆组)、上白垩统泰州组的深湖相泥岩和古近系阜宁组深湖相泥岩沉积^[4-7]。烃源岩成熟度范围跨度大, 为 0.2%~3.6%, 覆盖了从浅层的低熟—成熟的生油阶段, 至深层的高熟—过熟的生气阶段。在该区的地球物理调查中, 采用旁扫声呐技术在海底发现了由下伏油气渗漏运移至地表的麻坑构造和穹窿凸起, 地震剖面上可见

强振幅、气烟囱、白色空白带等渗漏显示^[8]。李双林等^[9]从低分子烃类气体特征研究出发, 发现南黄海北部凹陷海底沉积物酸解烃类气体随着碳数的增加, 其碳同位素值逐渐变重 ($\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$), 表现出同源特征, 且气态烃碳同位素值较重, 推测可能是来源于深部成熟的源岩运移至海底表面。本文通过对南黄海北部海底表层沉积物饱和烃分子地球化学特征进行研究, 分析该区高分子烃类地球化学特征, 研究有机质的物源问题及其沉积环境问题, 为该区烃类地球化学特征做一有益补充, 从而寻找深部油气渗漏的证据, 为进一步的油气勘探提供依据。

1 样品采集与分析

本次研究在南黄海北部海域共设置了 48 个站位, 进行海底表层沉积物有机质的索氏抽提、族组分分离、饱和烃色谱、饱和烃色谱—质谱 (GC-MS) 分析, 取样站位分布情况如图 1 所示。采集

收稿日期: 2014-06-18

基金项目: 国家自然科学基金 (41210005); 中国地质调查项目 (GZH200800503, GZH201200509); 国土资源部重点实验室基金 (MRE201215); 国土资源部公益性行业科研专项 (201211060)

作者简介: 赵青芳 (1980—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事石油地质与地球化学方面的研究工作。E-mail: qingfangzhao@163.com

的海底柱状沉积物选取地表下 1.0~1.5 m 深度范围的样品,放于-20 °C 的冰柜中冷冻保存,然后送入实验室进行分析测试。所采用的实验仪器为 Agilent 6890N 气相色谱仪和 Agilent 6890N-

5975IMSD 色谱/质谱仪,检测依据 GB/T18340.5—2001 和 GB/T18340.2—2001,实验测试由长江大学油气资源与勘探技术教育部重点实验室完成。

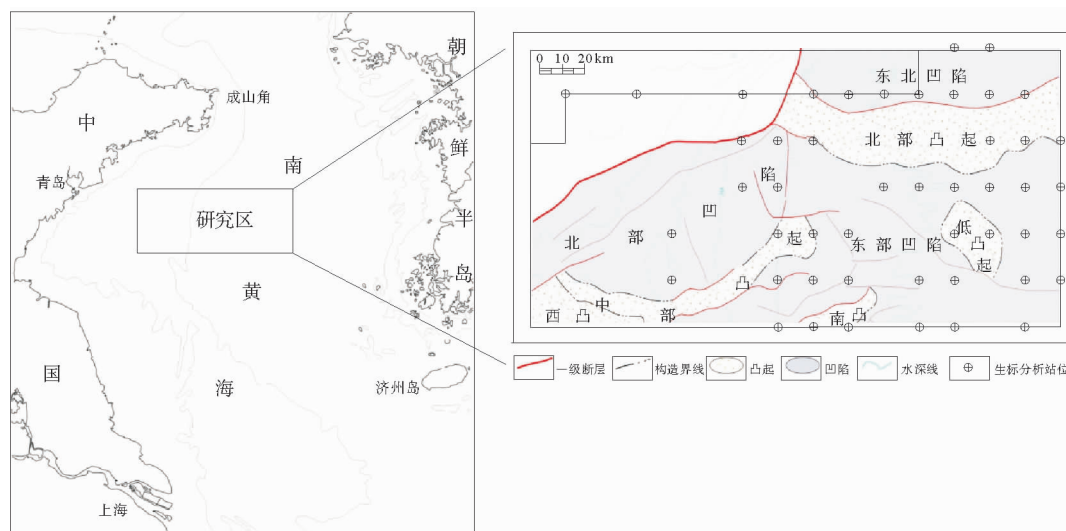


图1 南黄海北部海域取样站位

Fig. 1 Location map of sampling stations in the Northern South Yellow Sea

2 结果与分析

2.1 正构烷烃

现代沉积物、土壤和古代沉积物中几乎都含有正构烷烃,可以通过主峰碳(MH)和正构烷烃峰形特征来有效地判识沉积有机质的物质来源问题^[9]。同时有机质还受热成熟度的影响控制,有机质饱和烃气相色谱图的峰形特征会向前偏移,主峰碳数也随之降低。

南黄海北部海底沉积物正构烷烃的碳数分布范围较宽,从 C₁₅ 至 C₃₈ 分布,大部分样品的气相色谱图(图 2)表现为双峰型,并以后峰型为主。前峰群以 C₁₈ 为主,具有偶数碳优势;后峰群以 C₂₉ 或 C₃₁ 为主,奇偶优势明显。一般来说,低碳数的正构烷烃($\leq C_{21}$)主要来源于海洋浮游藻类和细菌,以 C₂₁ 以前的碳数为主,但是生物降解作用或石油烃的输入也会使低碳数正构烷烃的含量增加,且奇偶优势不明显^[11,12];而高碳数的正构烷烃主要来源于陆地高等植物的表层蜡质,碳数集

中在 C₂₅ ~ C₃₅ 之间,具有奇数碳优势特征^[13,14]。由此表明,研究区海底沉积物是由前峰群的海源有机质和后峰群的陆源有机质共同输入的结果。

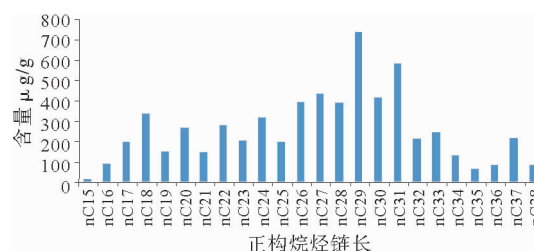


图2 南黄海北部海底沉积物有机质饱和烃气相色谱

Fig. 2 The GC spectrum of saturated hydrocarbon from the Sediment in the Northern South Yellow Sea

研究区海底沉积物有机质的饱和烃低碳数与高碳数正构烷烃比值的(L/H)分布在 0.09 ~ 0.96 之间,平均值为 0.27,表明研究区内沉积物以高碳数正构烷烃为主,同时在大部分样品的饱和烃气相色谱图中均含有不同程度的鼓包(UCM),说明可能有微生物的降解作用使得低碳数的正构烷烃难以保存,从而富集高碳数的正构

烷烃。南黄海北部海底沉积物有机质的奇偶碳优势指数 CPI 值为 0.61~5.09, 平均值为 1.91, 表明以奇数碳占优势, 陆源高等植物输入为主。分别计算前峰群(短链正构烷烃 $C_{15} \sim C_{21}$)和后峰群(长链正构烷烃 $C_{25} \sim C_{35}$)的碳数奇偶优势指数 CPI_1 和 CPI_2 [15,16]: $CPI_1 = 1/2(\Sigma C_{15-21}(\text{奇碳})/\Sigma C_{14-20}(\text{偶碳}) + \Sigma C_{15-21}(\text{奇碳})/\Sigma C_{16-22}(\text{偶碳}))$; $CPI_2 = 1/2(\Sigma C_{25-35}(\text{奇碳})/\Sigma C_{24-34}(\text{偶碳}) + \Sigma C_{25-35}(\text{奇碳})/\Sigma C_{26-36}(\text{偶碳}))$ 。前峰群的碳优势指数 CPI_1 为 0.78~1.58, 主频分布在 0.8~1.2 之间, 围绕着 1 上下波动变化, 反应出短链正构烷烃无明显奇偶优势; 而后峰群的碳优势指数 CPI_2 为 1.87~5.0, 明显 >1 , 表现出长链正构烷烃具有明显的奇数碳优势。

2.2 类异戊二烯烃和环烷烃

在支链烷烃中最常见的是姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph), 研究发现, 它们在部分浮游植物、底栖硅藻、浮游动物、细菌中均以低浓度出现, 而在石油中高度富集, 可作为石油污染的较好指标 [17]。南黄海北部海底沉积物的姥鲛烷和植烷分别与邻近的 C_{17} 、 C_{18} 正构烷烃的比值较高, Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 比值分别在 1.10~1.79 和 0.52~1.79 之间(图 3), 表明可能有外源有机质的污染, 但也不排除微生物的降解作用使得正构烷烃的含量减少。

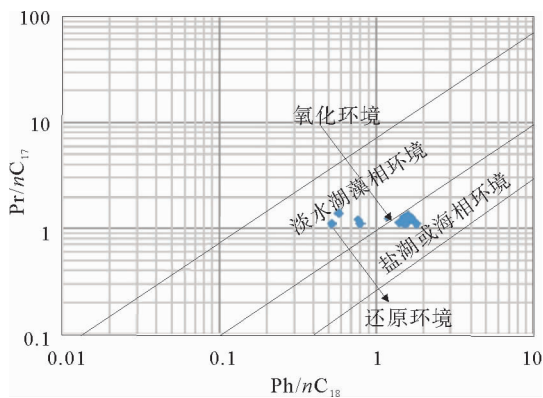


图 3 南黄海北部沉积物中 Pr/nC_{17} 与 Ph/nC_{18} 关系
Fig 3 The relationship between Pr/nC_{17} and Ph/nC_{18} of the sediments from the Northern South Yellow Sea

同时, 姥鲛烷和植烷又能够很好地反映有机质的原始沉积氧化还原条件和沉积环境, 一般认

为 Pr/Ph 低比值 (<0.8) 代表缺氧的还原环境 [18]。研究区内沉积物有机质的 Pr/Ph 比值分布在 0.35~1.03 之间, 主频在 0.6 左右, 显示了有机质是在缺氧的还原环境下沉积的, 有利于有机质的保存, 并且在 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 的交汇图中也得到了很好的印证(图 3), 其沉积还原条件较南黄海中部沉积物略显弱些 [19]。在应用姥鲛烷和植烷判断沉积物沉积环境时, 需用其他参数进行佐证, 如伽马蜡烷。伽马蜡烷是水体介质盐度的标志 [20], 研究区的伽马蜡烷/藿烷比值在 0.05~0.21 之间(图 4), 表明当时水体盐度并不是很高。

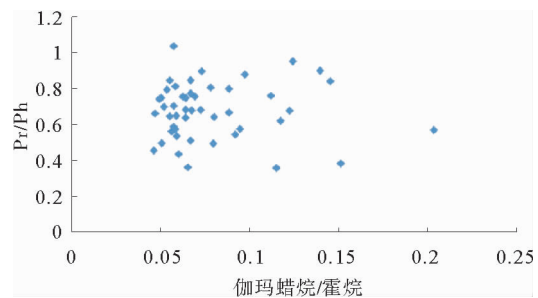


图 4 南黄海北部沉积物伽马蜡烷/藿烷、 Pr/Ph 比值交汇图

Fig. 4 The relationship between Ga/Hopane and Pr/Ph of the sediments from the Northern South Yellow Sea

2.3 甾烷、萜烷

甾烷、萜烷化合物是最常见的一种生物标志物, 对有机质的物质来源及成熟度具有较好的指示作用。 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} $\alpha\alpha R$ 规则甾烷主体呈 V 字形分布, 有的样品以 C_{27} 规则甾烷占优势, 有的则以 C_{29} 规则甾烷占优势。一般认为 C_{27} 甾烷主要反映浮游生物的贡献, C_{28} 甾烷主要反映藻类的贡献, 而 C_{29} 甾烷主要反映陆生植物的贡献 [21]。由图 5 可以看出南黄海北部海底沉积物有机质是混源成因, 即有陆源高等植物, 又有海洋的浮游动植物贡献, 表征了一种由高等植物和水生生物的双源贡献。

同分异构体方面, 甾烷的同分异构体的 S 构型逐渐凸显。沉积有机质在地温热作用下, 由生物构型转变成地质构型并进一步转化成稳定的地

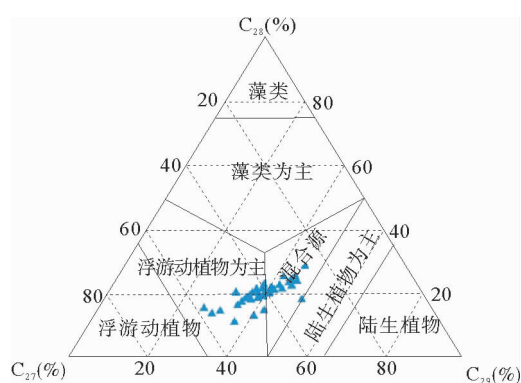


图5 南黄海北部沉积物中甾烷组成三角图

Fig. 5 Triangular diagram of sterane composition of the sediments in the Northern South Yellow Sea

质构型,一旦达到热平衡,同分异构体比值也达到了一个平衡值。 $C_{29}S/(S+R)$ 和 $C_{29}\alpha\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 的平衡值分别为0.52~0.55和0.67~0.71^[22]。从图6可以看出,南黄海北部沉积物的 C_{29} 规则甾烷的成熟度参数都已进入成熟阶段,均已达到平衡值。

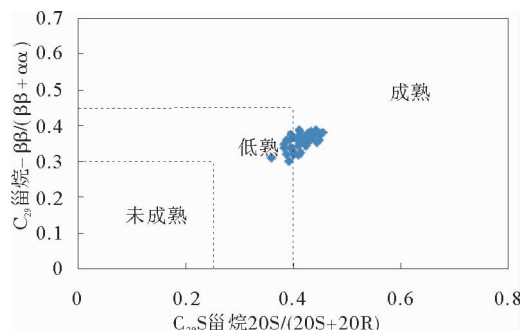


图6 南黄海北部沉积物中甾烷成熟度参数

Fig. 6 Maturity parameter of sterane in the sediments of the Northern South Yellow Sea

甾烷化合物藿烷/莫烷是一项确定有机质成熟度的良好指标,随着有机质成熟度的增加,该比值不断增大。在未成熟阶段其比值一般 <1.0 ,进入成熟阶段为 $4.0\sim 7.0$,一旦进入高成熟阶段其比值 >7.0 。研究区海底沉积物藿烷/莫烷比值分布在 $2.20\sim 4.77$ 之间,表明有机质进入了成熟的生烃阶段,与甾烷反映有机质成熟度参数讨论结果一致。

3 结论

(1)从南黄海北部海底沉积有机质的饱和烃色谱特征中的主峰碳、峰形、奇偶碳优势等参数可以看出,有机质是陆源高等植物和海源低等水生生物双源贡献的结果,Pr/Ph比值表明有机质是在缺氧的还原条件下沉积的,沉积条件较南黄海中部差些。

(2)饱和烃色谱图中大部分都含有UCM鼓包,石油污染参数Pr/ nC_{17} 和Ph/ nC_{18} 比值较高,表明有机质受微生物的降解作用或外来烃的污染。

(3)甾、萘烷生标参数显示有机质进入了生烃的热成熟阶段,与近代沉积物有机质特征不相匹配。

参考文献:

- [1] 蔡东升,冯晓杰,张川燕,等. 黄海海域盆地构造演化特征与中、古生界油气勘探前景探讨[J]. 海洋地质动态, 2002, 18(11): 23-24.
- [2] 张家强. 南黄海中、古生界油气前景[J]. 海洋地质动态, 2002, 18(11): 15-27.
- [3] 张训华,等. 南黄海区域地质[M]. 第一版,北京:海洋出版社, 2013: 398-400.
- [4] 杨树春,蔡东升,冯晓杰,等. 南黄海南部盆地前第三系烃源岩成熟度及生烃期次研究[J]. 中国海上油气(地质), 2003, 17(6): 370-375.
- [5] 戴春山,李刚,蔡峰,等. 黄海前第三系及油气勘探方向[J]. 中国海上油气(地质), 2003, 17(4): 225-231.
- [6] 姚伯初. 黄海海域地质构造特征及其油气资源潜力[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2006, 26(2): 85-93.
- [7] 曹强,叶加仁,石万忠. 低勘探程度盆地烃源岩早期评价——以南黄海北部盆地东北凹为例[J]. 石油学报, 2009, 30(4): 522-529.
- [8] Zhao T H, Zhang X H, Wang X T, et al. Acoustic detection of seabed hydrocarbon seepage in the North Depression of South Yellow Sea Basin[J]. Petroleum exploration and development, 2009, 36(2): 195-199.
- [9] 李双林,李兴,赵青芳,等. 南黄海盆地北部凹陷海底沉积物酸解烃类气体及其碳同位素地球化学[J]. 石油天然气学报, 2012, 34(12): 6-12.
- [10] Siliman J E, Schelske C L, Chase T. Saturated hydrocarbons in the sediments of Lake Apopka, Florida[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(2): 253-260.

- [11] 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.
- [12] Hostettler F D, Pereira W E, Kvenvolden 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.
- [13] Hamilton E G. Leaf epicuticular waxes[J]. Science, 1967, 156(780): 1322-1335.
- [14] Goni M A, Ruttenger K C, Eglinton T I. Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the Gulf of Mexico [J]. Nature, 1997, 389(6648): 275-278.
- [15] Zhang Z H, Zhao M X, Eglinton G, et al. Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr[J]. Quaternary Science Review, 2006, 25: 575-594.
- [16] Kuhn T K, Krull E S, Bowater A, et al. The occurrence of short chain n-alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soils[J]. Organic Geochemistry, 2010, 41: 88-95.
- [17] Volkman J K, Johns R B, Gillan F T. Microbial lipids of an intertidal sediment. 1. Fatty acids and hydrocarbons [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44: 113-143.
- [18] 彼得斯 K E, 等. 生物标志化合物指南[M]. 张水昌, 等, 译. 北京: 石油工业出版社, 2011: 23-27.
- [19] 赵青芳, 李双林, 董贺平. 南黄海中部海底沉积物饱和烃地球化学特征及物源判识[J]. 石油天然气学报, 34(12): 33-36.
- [20] 王铁冠. 试论我国某些原油与生油岩中的生物标志物[J]. 地球化学, 1990(3): 256-263.
- [21] 刘士林, 李原, 郭利果, 等. 渤南洼陷古近系沙四段、沙三段烃源岩地球化学特征 [J]. 油气地质与采收率, 2006, 13(4): 8-11.
- [22] 彼得斯 K E, 等. 生物标志化合物指南[M]. 张水昌, 等, 译. 北京: 石油工业出版社, 2011: 157-159.

HYDROCARBON GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF ORGANIC MATTERS IN SEABED SEDIMENT IN THE NORTHERN SOUTH YELLOW SEA AND IMPLICATIONS FOR SOURCES

ZHAO Qingfang^{1,2}, HE Wei³, DONG Heping^{1,2}, LI Shuanglin^{1,2}

(1 Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology, MLR, Qingdao 266071, China;

2 Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China; 3 Qinghai Oilfield Company, Dunhuang 816400, Gansu, China)

Abstract: 48 surface samples from the northern part of South Yellow Sea were analyzed with traditional organic geochemical methods. Saturated hydrocarbons in the sediment organic matter were studied by GC and GC-MS. Results show that the organic matter had been degraded by the microbe, and the chromatogram of the saturated hydrocarbon shows certain amount of UCM, in a pattern of bimodal distribution, with predominate odd carbon number. The values of Pr/nC17 and Ph/nC18 are high. The biomarkers of terpane and sterane show that the organic matters are matured and began to generate hydrocarbon. Multidisciplinary study reveals that the organic matters in the seabed surface sediments of the northern South Yellow Sea are mainly coming from terrestrial high-rank plants and are well preserved, and the maturity of organic matter is rather high. All of these suggest a kind of exogenous hydrocarbon contamination.

Key words: the Northern South Yellow Sea; saturated hydrocarbon; biomarkers