

文章编号: 1000-0550(2013)01-0108-12

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^①

胡利民^{1 2} 石学法^{1 2} 郭志刚³ 刘焱光^{1 2} 马德毅¹

(1. 国家海洋局第一海洋研究所 山东青岛 266061; 2. 海洋沉积与环境地质国家海洋局重点实验室 山东青岛 266061;
3. 复旦大学环境科学与工程系 上海 200433)

摘要 重点探讨了南黄海柱状沉积物中烃类化合物的分子组成特征及其对沉积环境的指示意义,结果显示,沉积柱中总有机碳(TOC)和总氮(TN)具有较好的正相关性,无机氮的影响较弱,这可能跟本区受径流输入的陆源物质的影响较弱有关。上层样品(0~10 cm)中长链正构烷烃占优势,奇偶优势显著,反映了陆源高等植物贡献;藿烷、甾烷的组成则显示该段样品中有机质具有较高的热成熟度;且姥鲛烷(Pr)/植烷(Ph)比值大于1.0,指示沉积环境以氧化为主,这相对不利于海洋源有机质的保存,从而凸显了陆源有机质的贡献。在10~20 cm之间,沉积环境由相对偏氧化向偏还原过渡;20 cm以下表现为强还原性的沉积环境,有机质成熟度较低。中、下层样品中正构烷烃多呈现双峰分布,短链烷烃具有一定的偶奇优势,这可能主要跟海洋浮游生物、藻类及微生物的贡献有关。与渤海烃类化合物的沉积记录进行对比,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,而南黄海沉积柱中烃类化合物的特征则主要反映了沉积环境和微生物作用对有机质的埋藏保存有重要影响。

关键词 饱和烃 柱状沉积物 分子组成特征 物源 沉积环境 南黄海

第一作者简介 胡利民 男 1983年出生 博士后 海洋沉积学 E-mail: hulimin@fio.org.cn

中图分类号 P736 P593 **文献标志码** A

全球大约有80%以上的沉积有机碳埋藏发生在陆架和陆坡地区,这里是碳“源—汇”作用的活跃区域^[1-3]。陆架海地区沉积物中有机质的组成、分布、来源及迁移埋藏是边缘海碳循环研究的重要内容^[2,4-6]。烃类化合物作为沉积有机质的重要组成部分,广泛分布于近海沉积物,生物贡献、细菌降解和人为活动的输入是其主要的来源^[7-8]。由于受物质来源、微生物活动和氧化还原环境等多种因素的影响^[9],认识沉积物中烃类化合物的地球化学特征及其影响因素可为揭示沉积有机质的“源—汇”作用提供重要的科学依据^[10-13]。

黄海是世界上典型的半封闭型陆架海,由于具有较高的生产力和较低的海水温度,使其成为重要的碳汇^[14-16]。近年来,有关南黄海沉积有机质和烃类化合物组成特征的研究已有一些报道。受陆架沉积动力过程的控制性作用,陆架泥质区是陆源沉积有机质和有机污染物的重要“汇”^[17];南黄海中北部和西部沉积物中正构烷烃以陆源为主^[15],河流输入是正构

烷烃的主要贡献方式^[8,18,19],而在中部及南部海域陆源输入较弱^[15];表层沉积物中饱和烃(藿烷、甾烷等)特征参数的分析则显示沉积物具有较高的成熟度,表明可能有来自于人类活动和油气渗漏等石油源烃输入的影响^[19]。上述研究多针对于表层沉积物中有机质和正构烷烃等生物标志物的组成分布,而有关本区柱状沉积物岩芯中烃类化合物的地球化学特征、影响因素及其环境记录的研究还鲜有报道。

据此,本文重点探讨了南黄海柱状沉积物中不同层位烃类化合物的分子组成特征及其对沉积环境的指示意义,并与渤海烃类化合物的沉积记录进行了对比研究,这对于认识和了解渤海区域沉积物中有机质的输入、来源、埋藏保存及沉积环境演变等方面具有重要的科学意义,还可为评价人类活动对近海生态环境的影响提供必要的科学依据。

1 样品采集与分析方法

1.1 样品采集

沉积柱SY1由箱式采样器于2007年11月在南

^①国家自然科学基金项目(批准号:41206055,41076015);中国博士后科学基金(编号:2012T50596);海洋公益性行业科研专项经费项目(编号:201105003,201205001);山东省博士后创新项目专项资金项目(编号:201002010)共同资助
收稿日期:2011-12-18;收修改稿日期:2012-03-30

黄海中部调查时采集获得, 柱样全长 37 cm, 采样站位水深为 65 m, 采样站位如图 1 所示。沉积柱采集后被带回实验室用干净的不锈钢刀以 1~2 cm 间隔进行分样, 样品分为 3 份, 其中用于有机碳、氮和饱和烃等化合物分析的样品用铝箔包好, 再加塑料袋包装, 后放入冰柜于 -20°C 下冷冻保存直至有机分析。其它 2 份样品分别用于沉积物粒度、容重、含水率和 ^{210}Pb 测年分析。

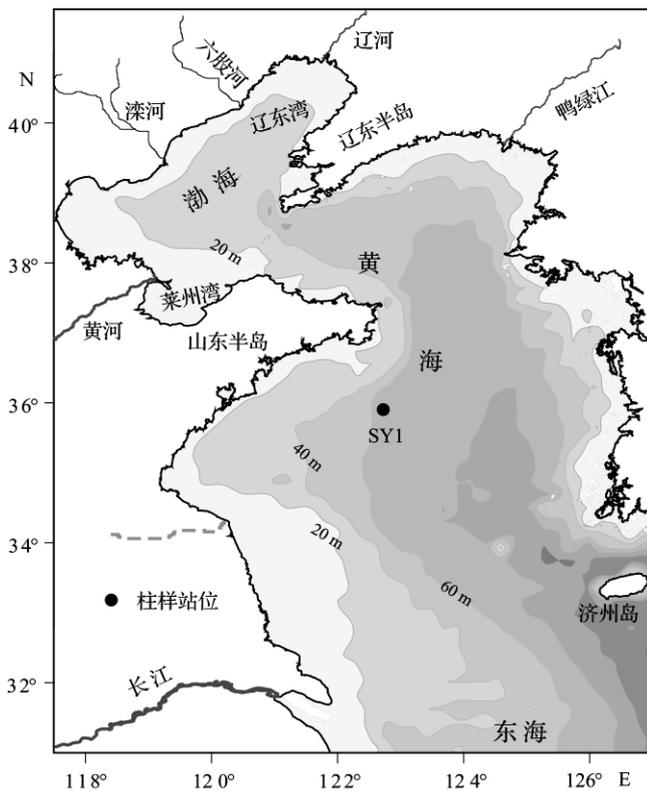


图 1 研究区域与站位

Fig. 1 Study area and sampling site

1.2 实验方法与数据分析

沉积柱 SY1 的 ^{210}Pb 测年分析在中科院南京地理与湖泊研究所湖泊沉积与环境重点实验室完成。分析仪器采用 EG & G Ortec 公司生产高纯锗低本底 γ 谱分析测定系统。 ^{137}Cs 和 ^{226}Ra 标准样品由中国原子能科学研究院提供, ^{210}Pb 标准样品由英国利物浦大学做对比标准, 测试误差小于 10%。

沉积物有机碳测定采用酸洗去除碳酸盐再上元素分析仪分析的方法。具体步骤如下: 称取 2 g 研磨均匀的沉积物样品, 加入 4 mL 1 mol 的 HCl, 浸泡 3 次, 每次约 8 h, 直至不再有气泡出现。离心弃去上清液, 水洗至中性, 然后 60°C 下烘干过夜, 放入干燥器中平衡至恒重。称取 1~10 mg 样品在元素分析仪

(德国 Vario EL-III 元素分析仪) 上测定碳的百分含量。然后由酸洗前与酸洗后重量之差校正测得碳的百分含量, 并最终计算得出原始样品中有机碳的百分含量。

取大约 1 g 的沉积物样品, 并加入 10 mL 过量的 5% H_2O_2 静置 24 h, 以去除有机质组份。仪器测试前用自带的超声波振荡器超声分散 30 s 后, 采用英国 Malvern 公司生产的 Mastersizer 2000 型激光粒度分布测量仪进行测试。测量范围为 $0.02 \sim 2000 \mu\text{m}$, 分辨率 0.01ϕ , 分析误差 $\pm 2\%$ 。

沉积物有机分析流程按文献 [5]: 沉积物样品经冷冻烘干后, 将约 15 g 粉碎的样品用二氯甲烷索氏抽提 72 h, 抽提底瓶中事先加入一定量的活化铜片以去除样品中的硫。提取液经浓缩、转换溶剂、过硅胶/氧化铝 (1:1) 层析柱分离净化, 用 20 mL 正己烷和二氯甲烷的混合液 ($V:V = 1:1$) 洗脱, 得到样品中的饱和烃和芳烃性组份。样品经 Agilent GC-MSD (6890/5975) 以全扫描方式 (Scan) 进行分析测定。色谱柱为 DB-5MS 毛细管柱 (柱长 30 m, 内径 0.25 mm, 涂层厚度 $0.25 \mu\text{m}$; J & W Scientific)。载气为高纯氦气 (He), 柱流量 1.0 mL/min, 进样量 $1 \mu\text{L}$, 不分流进样, 进样口温度 280°C ; 检测器温度 300°C 。升温程序为: 初始温度为 60°C , 保持 1 min, 再升温至 180°C , 升温速率为 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 保持 1 min; 再以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300°C , 保持 2 min。离子源温度为 250°C , 电离能为 70 eV。化合物的鉴定是通过与标准样品的保留时间及特征离子 ($m/z = 57, 71, 85$) 进行确定, 同时与标准物质的质谱图解和标准图库 (NIST 2005) 进行对照。目标化合物的定量采用 6 点校正曲线和内标法进行, 定量目标离子 $m/z = 85$ 。所用标准样品均购自 Sigma-Aldrich (USA), 包括 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{28}$ 之间 9 种偶数碳正构烷烃, 用氘代菲 (phenanthrene- d_{10}) 作为回收率指示物标样, 内标为六甲基苯, 回收率平均为 $85.7 \pm 10.3\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 沉积柱粒度特征与沉积速率

如图 2 所示, SY1 沉积柱样品的粒度组成以粉砂和粘土为主, 其中粘土的含量介于 27.7%~34.3%, 平均含量为 $31.8 \pm 1.4\%$; 粉砂的含量介于 61.6%~65.6%, 平均含量为 $63.5 \pm 1.0\%$; 砂的含量介于 3.4%~7.2%, 平均为 $4.8 \pm 1.0\%$ 。粉砂含量随深度基本保持不变, 粘土与粉砂的含量则略有变化, 互

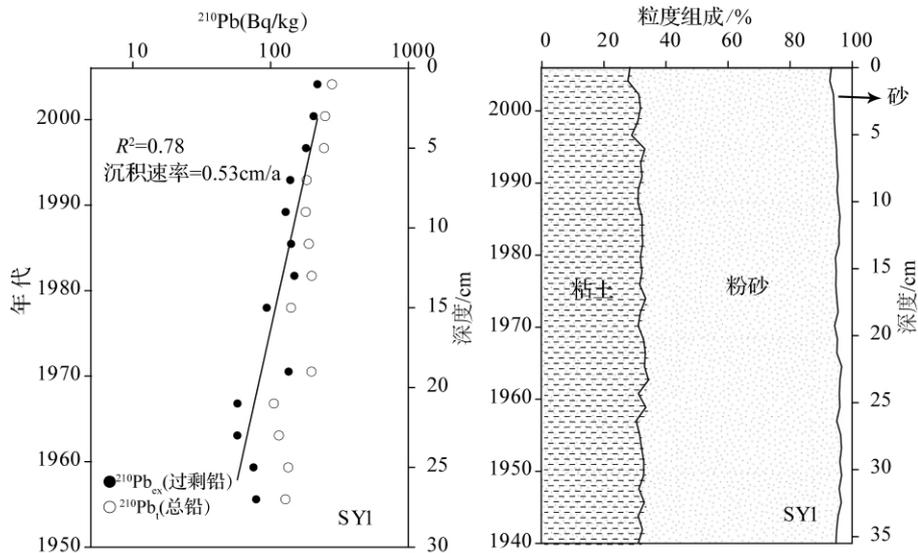


图2 SY1 沉积柱的测年和粒度组成

Fig. 2 Dating and down-core grain size distribution of Core SY1

为消长。其中,砂的含量仅在上部0~10 cm略有增加,而该段样品中粘土的含量则稍有下降。

^{210}Pb 的分析结果如图2所示,总 ^{210}Pb 比活度和过剩 ^{210}Pb 比活度两者的垂向变化趋势基本相同,表现为随深度的增加而呈现出指数衰减的分布特征。过剩 ^{210}Pb 比活度在25 cm以下含量变化较为稳定,可认为达到本底值。据此,采用常量初始浓度(CIC)模式计算出柱样的平均沉积速率约为0.53 cm/a。SY1剖面不同层位过剩 ^{210}Pb 比活度对数与深度之间具有较好的相关性($R^2=0.78$),沉积柱上层无明显生物扰动,且沉积物粒度组成的垂向变化也较小,表明该区沉积水动力环境较为稳定^[20]。根据样品的平均沉积速率和柱子长度,可获得该沉积柱约65年的连续沉积序列(图2)。

2.2 沉积物中总有机碳、氮的垂向分布特征与物源指示

SY1沉积柱总有机碳(TOC)、总氮(TN)和TOC/TN随深度的变化曲线如图3所示。TOC平均含量为0.76% (0.54%~0.96%),TN平均含量为0.11% (0.08%~0.14%)。从下向上,结合沉积物中值粒径的垂向变化,有机碳的垂向变化可大体分为3个阶段:(1)在20 cm以下的层位,TOC含量较高,平均为0.80% (0.63%~0.96%),但具有一定的波动。最高值(0.96%)出现在20世纪60年代中期,最低值仅为0.63%,出现柱子最底层的样品,对应于20世纪40年代初期;(2)20~10 cm,即从20世纪70年代到

80年代中后期,TOC表现为先明显下降,而后又呈现缓慢的上升,整体含量偏低,平均为0.69% (0.53%~0.77%);(3)从10 cm深度向上,即从20世纪80年代后期开始,TOC总体呈现出先增加后减小的趋势,特别是在20世纪90年代中期以来(6~0 cm)随着粒度变粗,有机碳的含量明显偏低。TN的垂向变化趋势与TOC的变化较为一致(图3)。沉积物中值粒径随深度的变化不大,仅在顶层表现出一定的减小,这与粒度组成的结果相一致(图2)。

已有研究表明,海洋沉积物中有机质的C/N比值常常用来识别有机物质源。一般认为,海洋生物来源的有机质的C/N比值为5~7^[21],陆源高等植物有机质的C/N则一般大于15^[22]。由图3可知,该柱样沉积物中C/N随深度的变化相对稳定,介于6.2~7.0之间,平均值为6.6,反映了沉积物中有机碳的来源主要以海洋源贡献为主。沉积物中无机氮(IN)主要是来自于细颗粒物(如黏土矿物)对水体中 NH_4^+ 的吸附^[23],而这些无机氮化合物的来源则与有机氮不同,前者主要与含氮的无机肥料有关^[24]。因此,在应用C/N这一指标辨别沉积有机质来源时,应充分考虑沉积物中IN的影响,以免夸大海洋自生来源对有机质的贡献。研究表明,通过TOC和TN的相关分析,可利用截距大体估算样品中无机氮含量,并对C/N物源指标进行校正,这在一定程度上可消除无机氮对物源指示的影响^[25-28]。

如图4所示,SY1沉积柱中TOC和TN具有较好

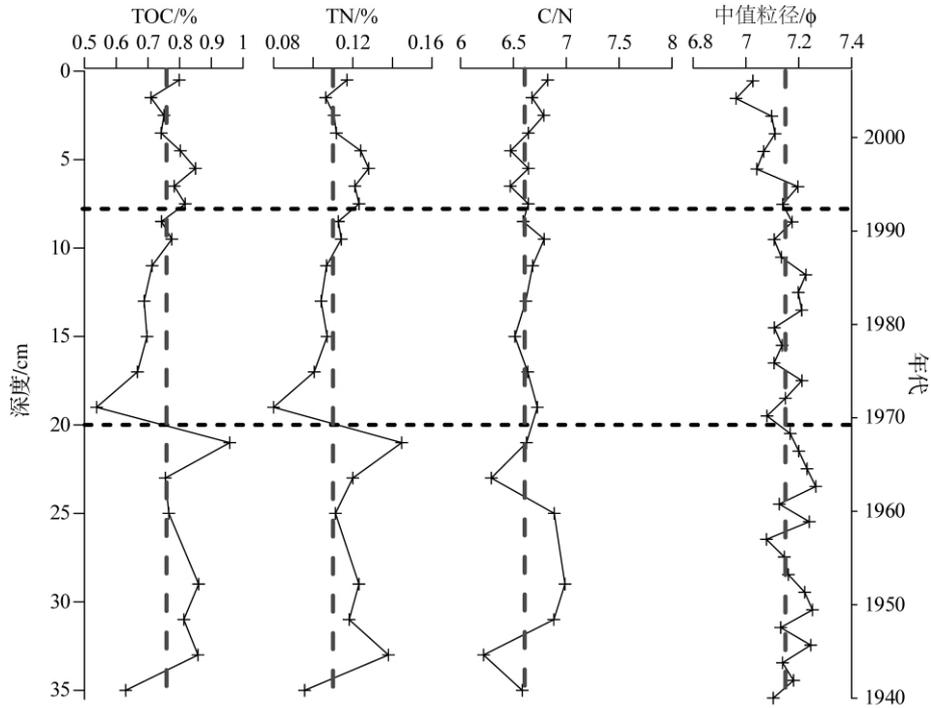


图 3 总有机碳 (TOC)、总氮 (TN)、碳氮比值 (C/N) 和中值粒径的垂向分布
 Fig. 3 Vertical profiles of TOC, TN, C/N and median grain size

的正相关性 ($r^2 = 0.94$) ,反映了 TOC 和 TN 的来源较为一致^[25]; TN 轴上的截距基本为 0 ,表明无机氮的影响较小。与渤海、黄海、东海表层沉积物中 TOC 和 TN 相关分析结果的比较 ,发现尽管各海区沉积物中 TOC 和 TN 的相关性较为一致(图 4) ,但渤海沉积物中通过相关性分析估算到的无机氮的含量(约为 0.01%) 明显大于黄海(0.003%) 和东海表层沉积物

(0.004%)^[16,17] ,这可能主要跟渤海周边陆源输入的河流较多 ,而且这些河流大都流经工农业活动发达的地区 ,水体受到普遍程度的污染 ,含有大量的无机氮化合物有关^[28,29]。此外 ,除海洋浮游生物的贡献和沉积物中无机氮的影响外 ,海洋微生物的降解作用、沉积物的二次分选导致有机质的选择性吸附及人类活动都可能是 C/N 值偏低的重要原因^[30]。

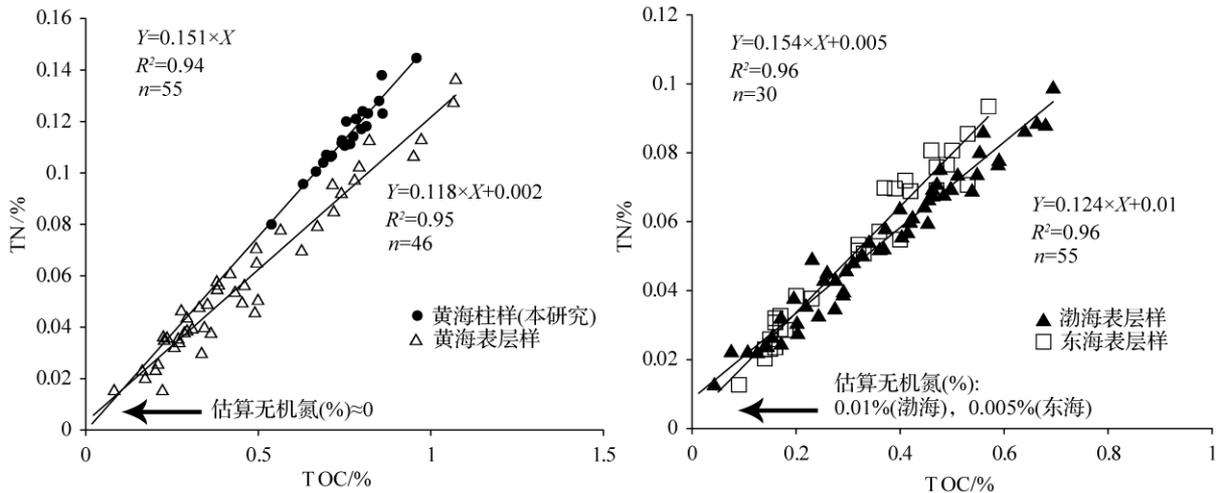


图 4 TOC 和 TN 的相关分析及渤海^[5]、黄海^[17] 和东海^[16] 表层样品之间的比较

Fig. 4 Correlation between TOC and TN and comparison among the samples from Bohai Sea, Yellow Sea and East China Sea

2.3 饱和烃的地球化学特征

2.3.1 正构烷烃的分布特征

正构烷烃作为海洋沉积物中广泛存在的一类生物标志物,其组成分布特征能较好地指示有机质的来源、运移和沉积环境特征。一般来说,高碳数正构烷烃($\geq C_{22}$)多源于陆源高等植物表层蜡质,具有显著

的奇偶优势,以 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 最为丰富^[31]。低碳数正构烷烃($\leq C_{21}$)主要来源于海洋浮游藻类和细菌,其中来自海洋浮游藻类的正构烷烃主要以 C_{15} 、 C_{17} 和 C_{19} 为主,且具有奇偶优势^[32]。细菌作用或石油烃的输入也能贡献低碳数正构烷烃,但不具有明显的奇偶优势^[4,10]。

表1 饱和烃主要地球化学参数表

Table 1 Main geochemical parameters of the aliphatic hydrocarbons in Core SY1

特征参数	沉积柱 SY1		特征参数	沉积柱 SY1	
	范围	均值		范围	均值
TOC/%	0.54 ~ 0.96	0.76	Tm/Ts	1.05 ~ 2.02	1.3
C/N	6.2 ~ 7.0	6.60	$\alpha\beta C_{31} 22S/22(S+R)$	0.57 ~ 0.63	0.6
正构烷烃 I/($\mu\text{g/g}$)	0.94 ~ 2.69	1.52	($\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta$) C_{27} /%	16% ~ 37%	27%
ΣC_{25-35} I/(ng/g)	413 ~ 897	638	($\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta$) C_{28} /%	19% ~ 35%	26%
CPI ₂₅₋₃₅	2.0 ~ 8.4	3.14	($\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta$) C_{29} /%	35% ~ 55%	47%
CPI ₁₇₋₂₁	0.34 ~ 1.0	0.61	$C_{29} \alpha\beta\beta / (\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$	0.34 ~ 0.46	0.42
$\Sigma \leq C_{21} / \Sigma \geq C_{22}$	0.16 ~ 0.89	0.52	$\alpha\alpha\alpha C_{29} 20S/20(S+R)$	0.53 ~ 0.74	0.6
TAR	2.11 ~ 9.23	4.20			
Pr/Ph	0.65 ~ 1.53	1.00			

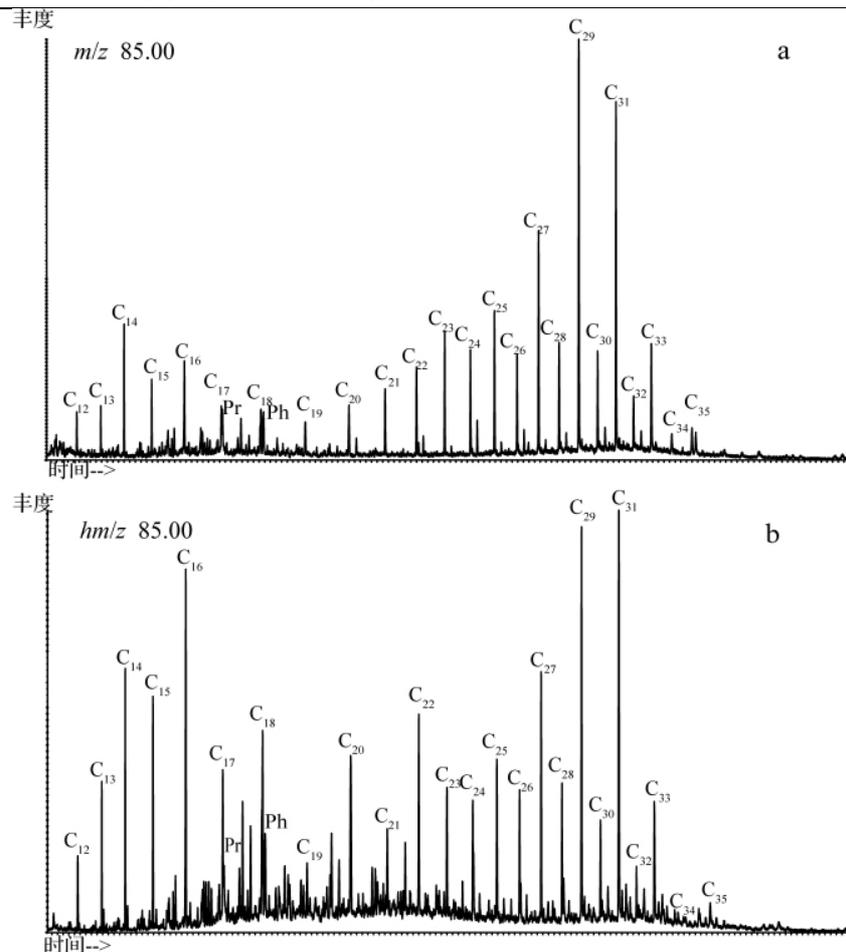


图5 SY1 沉积柱不同层位(a:上层 b:下层)正构烷烃的质量色谱分布图($m/z = 85$)

Fig. 5 Mass fragmentogram of $m/z = 85$ (n -alkanes) from different sediment sections (a. upper layer; b. bottom layer) of Core SY1

SY1 中正构烷烃 ($C_{12} \sim C_{35}$) 总含量介于 $0.94 \sim 2.69 \mu\text{g/g}$, 平均值为 $1.52 \mu\text{g/g}$ 。高碳数正构烷烃 ($\sum C_{25-35}$) 的含量介于 $413 \sim 897 \text{ ng/g}$, 平均值为 638 ng/g 。低碳烃/高碳烃比值 ($\sum \leq C_{21} / \sum \geq C_{22}$) 平均为 $0.52 (0.16 \sim 0.89)$, 碳优势指数 (CPI_{25-35}) 平均为 $3.14 (2.0 \sim 8.4)$ (表 1)。研究指出, 可用代表陆源优势正构烷烃含量 ($\sum C_{27+29+31}$) 与代表海源优势正构烷烃 ($\sum C_{15+17+19}$) 的比值 ($\text{TAR} = \sum C_{27+29+31} / \sum C_{15+17+19}$) 来评价陆源和海洋源正构烷烃的相对贡献^[22]。SY1 沉积柱中 TAR 的范围为 $2.11 \sim 9.23$, 平均为 4.20 (表 1), 表明该柱样中陆源有机质对正构烷烃的贡献占优势。已有研究显示, 南黄海表层沉积物中正构烷烃受陆源贡献和海洋输入的共同作用^[33], 其中北部和近苏北沿岸处陆源输入影响较明显, 细菌微生物作用对短链正构烷烃具有明显降解作用, 而在中部及南部海域陆源输入的影响较弱, 正构烷烃的空间分布特征受物源输入、水动力条件和沉积环境的多重影响^[15]。对南黄海不同区域沉积柱中正构烷烃的早期研究则显示, 河流输入是沉积物中正构烷烃的主要贡献, 中部及南部沉积柱可能受到石油烃输入的影响^[8]。总之, 鉴于本研究 SY1 柱样位于南黄海北部, 正构烷烃以陆源占优势的研究结果与前人对该区域沉积物的研究较为一致。

如图 5 所示, 大致可将 SY1 沉积柱不同层位正构烷烃的组成特征分为 2 类: 第一类多出现在沉积柱上层位 (20 cm 以上) 的样品中, 表现为后峰群 (C_{22-35}) 的含量显著大于前峰群 (C_{12-21}), 主峰碳为 C_{29} 、 C_{31} , 在 $C_{25} \sim C_{35}$ 之间具有显著的奇偶优势, 并且具有较高的碳优势指数 (CPI) (图 5a), 表明正构烷烃主要来源于陆源高等植物的贡献^[31]。第二类分布对应于沉积柱的中、下层位 (20 cm 以下), 正构烷烃多呈双峰分布, 前峰群的相对含量明显上升 ($\sum \leq C_{21} / \sum \geq C_{22} > 0.5$), 并在 $C_{12} \sim C_{20}$ 之间具有一定的偶奇优势 (图 5b)。中上层沉积物样品中低碳数正构烷烃 ($\sum \leq C_{21}$) 的含量 (434 ng/g) 明显低于 20 cm 以下层位的样品 (638 ng/g), 且该段沉积物的中值粒径较下层样品整体偏粗, TOC 含量平均为 0.75% , 也低于 20 cm 以下层位的样品 (0.80%), 显示有机质的质量分数与沉积环境关系密切, 考虑到该柱样位于南黄海北部, 水深较大 ($> 60 \text{ m}$), 且细菌作用较强, 短链正构烷烃的降解程度较大^[15, 34, 35], 不利于海洋源有机质的保存, 从而使得沉积物中陆源正构烷烃占优势。研究表明, 沉积物中浮游生物、藻类的贡献和细

菌、真菌等微生物的降解作用可使正构烷烃的分布偏向低碳烃并呈现偶碳优势^[36, 37], 这种偶碳优势的形成是直链脂肪酸在适宜的环境中还原得到的^[38, 39]。此外, 由于 C_{16} 烷烃是石油烃类的代表性化合物, 故也不能排除石油烃的混入对低碳烃的贡献^[40], 而且沉积物中石油烃的输入在一定程度上还能促进上述微生物的降解作用^[41]。考虑到这一现象主要出现在 SY1 沉积柱中、下部层位的样品 ($> 20 \text{ cm}$), 沉积环境偏还原 ($\text{Pr/Ph} < 1.0$), 这一定程度上也有利于微生物降解作用对偶碳的形成^[39, 42]。另一方面, 考虑到该沉积柱位于南黄海的中部偏北的位置, 受黄海沿岸流的作用, 现代黄河入海物质可通过沿岸流的输送绕过成山头, 沿山东半岛南下, 进入南黄海并影响到该区^[43], 故上层沉积物中正构烷烃表现为较强的陆源输入影响^[15], 这在一定程度上与本区海水中溶解有机碳^[44], 表层沉积物中²¹⁰Pb 沉积速率的空间分布^[45] 和全新世以来泥质沉积体厚度^[43] 的变化趋势相一致, 显示该区沉积有机质输入和现代沉积作用受控于沿岸流的影响。

除正构烷烃外, 沉积物中类异戊二烯烷烃也均有检出, 其中以在沉积物中较为常见且含量较高的以姥鲛烷 (Pr) 和植烷 (Ph) 为主 (图 5)。姥鲛烷和植烷的母质都是植醇^[46], 在其演化过程中处于氧化环境下有利于 Pr 的生成; 而在还原条件下则多生成 Ph^[46]。因此, 一般认为 $\text{Pr/Ph} < 1.0$ 指示缺氧还原的沉积环境, 而 $\text{Pr/Ph} > 1.0$ 则指示为氧化的沉积环境^[42]。南黄海 SY1 沉积柱中 Pr/Ph 的变化范围为 $0.65 \sim 1.53$, 在沉积柱上层 15 cm 范围内 (即上世纪 80 年代之后), Pr/Ph 普遍大于 1.0 , 而随深度的增加则明显降低, 这可能指示了不同层位沉积柱剖面上氧化还原条件的差异^[47, 48]。

2.3.2 萜烷和甾烷化合物的分布特征

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。图 6 显示了 SY1 沉积柱中典型样品的藿烷和甾烷的分布特征。藿烷主要以 $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ 系列为主, 主要有 C_{27} - $18\alpha(\text{H})$ 三降藿烷 (Ts), C_{27} - $17\alpha(\text{H})$ 三降藿烷 (Tm), C_{29} -降藿烷、 C_{30} -降藿烷、 C_{30} -伽马蜡烷和 C_{31} -升藿烷等, 同时还包括 $\beta\alpha$ 莫烷系列。其中 C_{31} 升藿烷 $22\text{S}/(22\text{S}+22\text{R})$ 的比值范围为 $0.57 \sim 0.63$, Tm/Ts 为 $1.05 \sim 2.02$, 这与前人在黄海、东海和南海陆架地区表层沉积物的研究结果较为一

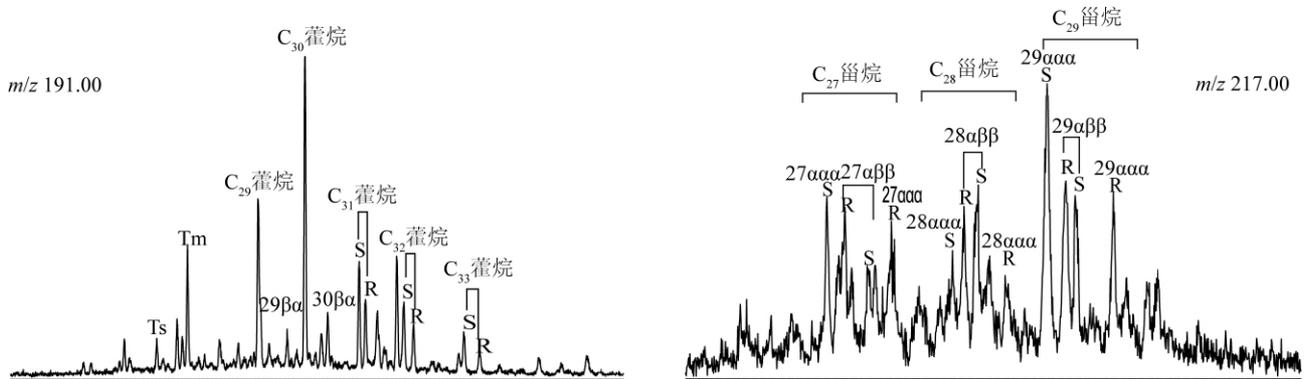


图 6 SY1 沉积柱中藿烷($m/z = 191$)和甾烷($m/z = 217$)的质量色谱图

Fig. 6 Mass fragmentogram of $m/z = 191$ (hopanes), $m/z = 217$ (steranes) from sediment of Core SY1

致^[19, 49-50],反映了研究区沉积物中细菌母质可能受到了一定的热成熟作用。SY1 沉积柱的样品中 C_{27} 规则甾烷一般占 16% ~ 37%, C_{28} 规则甾烷占 19% ~ 35%, C_{29} 规则甾烷占 35% ~ 55% (表 1)。大部分样品中 C_{29} 规则甾烷含量较高,反映陆源有机质贡献占优势。样品中 C_{29} 甾烷 $20S/(20S + 20R)$ 值为 0.53 ~ 0.74,平均值为 0.60 ± 0.06 ; $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ 为 0.34 ~ 0.46,平均值为 0.42 ± 0.04 ,同藿烷参数一样显示出较高的热成熟作用。

2.4 典型烃类化合物的分子组成特征及其对沉积环境的指示

由各烃类化合物分子组成特征的垂向分布趋势,如图 7 所示,大致可将 SY1 沉积柱分为 3 段:第一段(0 ~ 10 cm) Pr/Ph 基本大于 1.0 表明自上世纪 80 年代中后期开始,沉积环境以氧化为主。该段沉积物样品中 TAR 值明显高于下层,反映了较强的陆源输入;陆源有机质相对于海洋源有机质更加容易被保存^[51],加之该段偏氧化的沉积介质环境,这可能更不利于海洋源有机质的保存,从而凸显了陆源有机质贡献优势^[22]。该段沉积物样品中正构烷烃 C_{31}/C_{29} 的比值较下层样品明显偏低(图 7),由于 C_{31} 是草本植物正构烷烃的主峰,而 C_{29} 则主要来源于木本植物^[32];研究表明:源自草本植物输入的正构烷烃可能较木本植物正构烷烃更容易降解^[12]。考虑到该段沉积环境偏氧化,这可能会使来自草本输入的正构烷烃相对于木本正构烷烃更容易降解,从而使得该段沉积物中的 C_{31}/C_{29} 比值偏低。第二段(10 ~ 20 cm) Pr/Ph 虽有波动但随深度的增加不断减小,整体小于 1.0,显示沉积环境由偏氧化向偏还原过渡,TAR 比值较

90 年代之后的样品明显偏低, C_{31}/C_{29} 比值则随深度的增加不断升高,表明相对还原的沉积环境更有利于海洋自生来源有机质和草本正构烷烃的保存。第三段(20 cm 以下) Pr/Ph 随深度的增加基本保持不变,维持在 0.7 左右,表现为强还原的沉积环境。如图 7 所示,该段沉积物中短链烷烃碳优势指数(CPI_{17-21})明显偏低,大约在 0.45 左右,反映了短链正构烷烃具有较强的偶碳优势。这可能是由于在较为还原的环境中,下层沉积物中厌氧细菌的降解改造作用活跃,更有利于偶碳的形成^[39, 42],这在一定程度上也表明该段沉积物中的有机质成熟度较低。这与该段沉积物中花的含量明显偏高相一致(图 7),反映了有机质的降解作用以及强还原的堆积保存环境^[18, 52]。此外,TOC 的剖面分布也显示出 TOC 含量在第三段整体偏高,且在 20 cm 层位存在较明显波动(图 3),这可能与该层位上下沉积介质环境的改变有关。综上,SY1 沉积柱不同层位的沉积介质环境具有一定差异,从上向下表现为由相对偏氧化向偏还原过渡,沉积介质环境和微生物作用对于有机质保存和埋藏演化具有重要影响。

此外,由图 7 还发现,不同层位藿烷和甾烷等典型生物标志物的特征指数的分布也存在差异:在 0 ~ 10 cm 层位样品中, C_{31} 藿烷 $22S/(22S + 22R)$ 、 C_{29} 甾烷 $20S/(20S + 20R)$ 和 C_{29} 甾烷 $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ 的比值明显高于下层样品,相应的 Tm/Ts 比值和 ACL (陆源高等植物正构烷烃平均链长)则明显偏低,反映了上世纪 80 年代后期输入的有机质具有较高的成熟度^[40, 53, 54],这与同期沉积物中较高的甲基菲/菲比值($M-Phe/Ph$)具有很好的一致性(图 7),表明 20

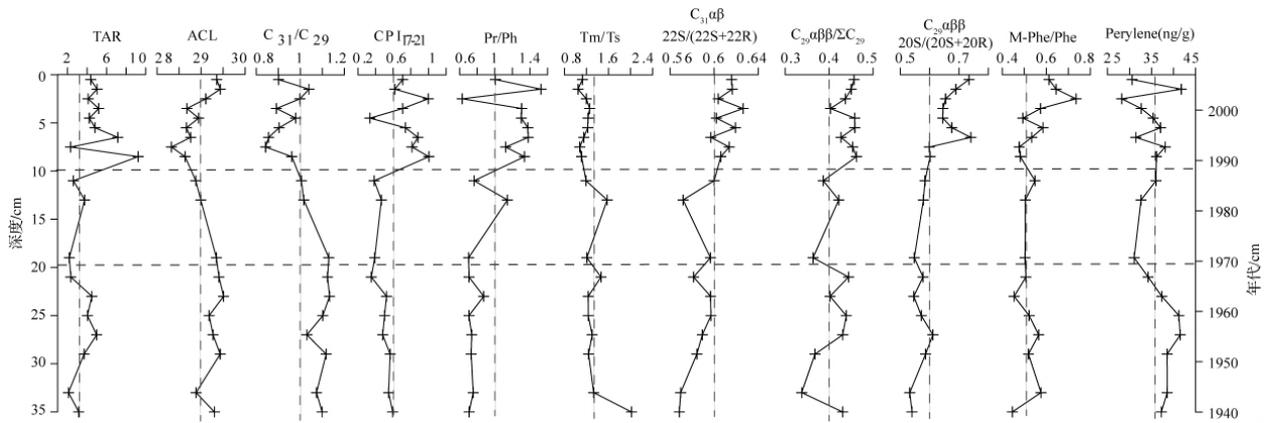


图 7 SY1 沉积柱中典型烃类化合物分子组成特征的剖面分布

Fig. 7 Vertical profiles of the typical molecular compositional patterns of Core SY1

世纪 80 年代中后期以来, 黄海陆架底质环境可能受到了外来高成熟度地质型化石燃料和石油烃输入的影响^[55]。事实上, 由于黄海地处东亚季风的下风带, 且我国北方能源以煤和石油为主, 上世纪 80 年代之后, 随着我国改革开放和社会经济的发展, 特别是近 20 年来, 对煤、石油等能源的需求和消耗明显增加, 春季和冬季由陆地向海洋沉降的大气气溶胶中有大量化石燃料的残留物和陆源高等植物碎片^[55, 56], 这对于黄海沉积物中有机质成熟度较高有直接的影响。另一方面, 船舶活动燃油泄漏以及海底油气渗漏都可能是南黄海海底沉积物中石油烃输入的重要来源之一^[8, 19]。

2.5 不同海域柱样沉积物中烃类化合物分子组成特征的沉积记录比较

如图 8 所示, 将南黄海 SY1 沉积柱中典型烃类化合物的分子组成特征同渤海中部泥质区 BC2 沉积柱^[57]进行对比研究, 结果发现, 黄海 SY1 柱样中 TOC 含量整体略高, 而渤海沉积柱中 C/N、TAR 比值较高, 反映了渤海沉积物中陆源有机质贡献较高, 这跟渤海周边沿岸河流较多, 径流输入的陆源有机质较多有直接的关系^[29]; 另一方面, 从有机质保存的角度, 由于渤海水深较浅, 水动力条件较强使表层沉积物反复地沉降和再悬浮, 这可能相对不利于海源沉积有机质的保存; 而河流输入的有机质中, 难降解的有机质所占的比例高达 84%, 使得陆源沉积有机质相对容易保存^[29]。相对于南黄海 SY1 沉积柱, 渤海 BC2 沉积柱中 Pr/Ph 比值普遍较高 (大于 1.0), 垂向分布变化较小, 仅在上层 (20 cm 以内) 随深度增加有减小的趋势, 说明渤海沉积柱中不同层位氧化还原条件的变化较黄海沉积柱略小, 特别是上世纪 60 年代以来, Pr/

Ph 的减小则可能更多是受到石油烃输入的影响^[57]。

对比两沉积柱中 C_{31} 藿烷 $22S/(22S+22R)$ 、 Tm/Ts 和 $M-Phe/Phe$ 的沉积记录, 发现上层样品不同程度地受到石油烃输入的影响, 只是南黄海 SY1 沉积柱多集中于上部 10 cm 以内的样品中, 主要对应于上世纪 80 年代后期; 而渤海 BC2 柱则从 60 年代左右就开始表现出石油烃输入的影响, 80 年代之后则更趋明显。这一方面可能反映了黄海和渤海沉积物中来源于化石燃料及石油烃等具有较高成熟度有机质的输入方式有所不同, 渤海受河流径流输入影响较大, 而黄海则可能更多的受到大气沉降的影响^[49, 56]; 另一方面, 这也可能跟渤海石油油气开采的时间有关。早在上世纪 60 年代, 作为中国第二大油田的胜利油田就开始了大规模的勘探开发, 80 年代之后其海上油气的开采已经颇具规模, 这在渤海百年来典型生物标志化合物的沉积记录中已得到了较好的时标性体现^[57]。此外, 对比两沉积柱中花的垂向分布发现, 渤海沉积柱中花的分布呈现出下层高、上层低的特征, 从 1960 年左右开始明显减少, 这可能跟不同历史时期入海水沙通量的变异 (如历史上黄河入海泥沙的变化) 有直接的关系^[57]; 相比之下, 黄海 SY1 沉积柱花的垂向分布则可能更多地受到沉积介质环境改变的影响, 下层花的高值则反映了强还原条件下陆源有机质的堆积保存。

综上, 渤海作为一半封闭的内海, 周边陆源径流输入较多, 人为影响显著, 沉积柱 BC2 离岸较近, 沉积柱中各烃类化合物的特征参数更多地指示了历史时期不同来源物质的输入和人类活动的影响; 而南黄海 SY1 沉积柱中烃类化合物特征参数的变化则主要

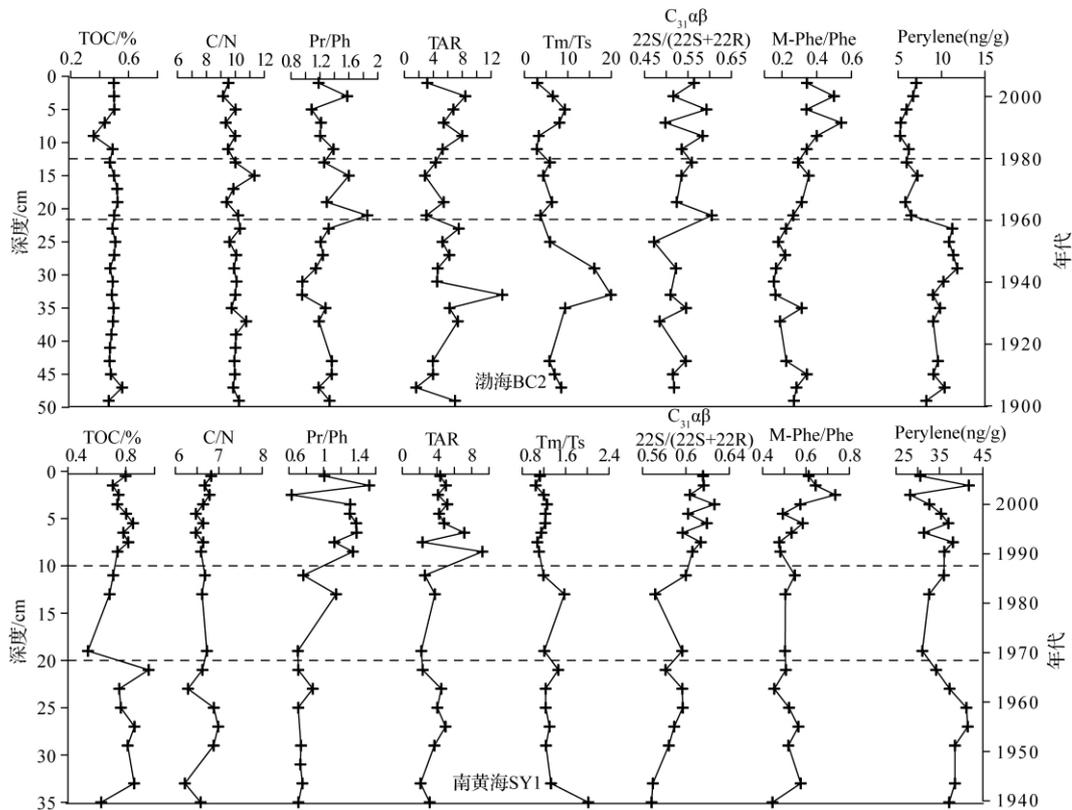


图8 南黄海 SY1 和渤海 BC2 沉积柱^[57] 中烃类化合物分子组成特征的对比

Fig.8 Comparison of the molecular compositional profiles of aliphatic hydrocarbons in samples of Core SY1 (southern Yellow Sea) and Core BC2 (Bohai Sea)

跟不同层位沉积介质环境的改变及微生物作用导致有机质保存条件的差异有关。

3 结论

(1) 沉积柱 SY1 上层样品(0~10 cm)中正构烷烃以长链烷烃占绝对优势,具有显著的奇偶优势,反映了陆源高等植物的贡献;中、下层样品中正构烷烃多呈现双峰分布,短链烷烃具有一定的偶奇优势,这可能主要跟海洋浮游生物、藻类及微生物的贡献有关。近20年来,沉积有机质具有较高的热成熟度,可能跟外来高成熟度化石燃料和石油烃的输入有关。

(2) Pr/Ph 的垂向分布显示沉积柱上层样品以氧化环境为主,这相对不利于海洋源有机质的保存,从而凸显了陆源有机质的贡献;10~20 cm 层位沉积环境由偏氧化向偏还原过渡;20 cm 以下表现为强还原性的沉积环境,有机质还处于早期的成岩演化阶段。SY1 沉积柱中典型烃类化合物的组成特征整体上反映出微生物作用和沉积环境的改变对于有机质保存和埋藏演化的影响。

(3) 通过与渤海中部沉积柱中烃类化合物分子组成特征的沉积记录进行对比,显示黄海和渤海沉积物中来源于化石燃料及石油烃等具有较高成熟度有机质的输入方式有所不同。渤海沉积柱中各烃类化合物特征参数的变化更多地指示了历史时期不同来源物质的输入及人类活动的影响,而南黄海沉积柱中各烃类化合物的分子组成特征则主要受控于不同层位沉积环境的改变和微生物的降解作用。

参考文献 (References)

- 1 Berner R A. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: Its geochemical and environmental significance [J]. American Journal of Science, 1982, 282: 451-473
- 2 Hedges J I, Keil R G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis [J]. Marine Chemistry, 1995, 49 (2-3): 81-115
- 3 Muller-karger F E R, Varela R, Thunell R, et al. The importance of continental margins in the global carbon cycle [J]. Geophysical Research Letters, 2005, 32: L01602, 1-4
- 4 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 Chun, Pan Jianming, Lu Bing, *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]
- 5 Hu L M, Guo Z G, Feng J L, *et al.* Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China [J]. *Marine Chemistry*, 2009, 113(3-4): 197-211
- 6 Sikes E L, Uhle M E, Nodder S D, *et al.* Sources of organic matter in a coastal marine environment: Evidence from *n*-alkanes and their $\delta^{13}\text{C}$ distributions in the Hauraki Gulf, New Zealand [J]. *Marine Chemistry*, 2009, 113(3-4): 149-163
- 7 Yunker M B, Macdonald R W, Cretney W J, *et al.* Alkane, terpene and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie River and Mackenzie shelf: Riverine contributions to Beaufort Sea coastal sediment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(13): 3041-3061
- 8 Wu Y, Zhang J, Mi T, *et al.* Occurrence of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea [J]. *Marine Chemistry*, 2001, 76(1-2): 1-15
- 9 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 Ying, Zhang Jing, Yu Zhigang. Distribution of lipids in the core sediments of the Bohai [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2001, 37(2): 273-277]
- 10 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
- 11 张海生, 潘建明, 陈建芳. 楚科奇海和白令海沉积物中的生物标志物及其生态环境响应 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27(2): 41-49 [Zhang Haisheng, Pan Jianming, Chen Jianfang. Biomarkers in sediments in the arctic areas and ecological environmental response [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2007, 27(2): 41-49]
- 12 吕晓霞, 翟世奎. 长江口沉积物中正构烷烃的分布特征及其环境指示意义 [J]. 环境科学学报, 2008, 28(6): 1221-1226 [Lü Xiaoxia, Zhai Shikui. The distribution and environmental significance of *n*-alkanes in the Changjiang river estuary sediment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(6): 1221-1226]
- 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 高学鲁, 宋金明, 李学刚, 等. 中国近海碳循环研究的主要进展及关键影响因素分析 [J]. 海洋科学, 2008, 32(3): 83-90 [Gao Xuelu, Song Jinming, Li Xuegang, *et al.* A review of the major progress on carbon cycle researches in the Chinese marginal seas and the analysis of the key influence factors [J]. *Marine Science*, 2008, 32(3): 83-90]
- 15 赵美训, 张玉琢, 邢磊, 等. 南黄海表层沉积物中正构烷烃的组成特征、分布及其对沉积有机质来源的指示意义 [J]. 中国海洋大学学报, 2011, 41(4): 90-96 [Zhao Meixun, Zhang Yuzhuo, Xing Lei, *et al.* The composition and distribution of *n*-alkanes in surface sediments from the South Yellow Sea and their potential as organic matter source indicators [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2011, 41(4): 90-96]
- 16 Xing L, Zhang H, Yuan Z, *et al.* Terrestrial and marine biomarker estimates of organic matter sources and distributions in surface sediments from the East China Sea shelf [J]. *Continental Shelf Research*, 2011, 31(10): 1106-1115
- 17 Hu L M, Lin T, Shi X F, *et al.* The role of shelf mud depositional process and large river inputs on the fate of organochlorine pesticides in sediments of the Yellow and East China seas [J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(3): 1-6
- 18 李斌. 多环芳烃、正构烷烃在黄、渤海表层沉积物中的分布 [D]. 山东青岛: 中国海洋大学, 2000 [Li Bin. The distribution of PAH and *n*-alkanes in surface sediments of the Bohai Sea and Yellow Sea [D]. Qingdao Shandong: Ocean University of China, 2000]
- 19 李双林, 张生银, 赵青芳, 等. 南黄海海底沉积物饱和烃类地球化学特征及其指示意义 [J]. 海洋地质动态, 2009, 25(12): 1-7 [Li Shuanglin, Zhang Shengyin, Zhao Qingfang, *et al.* Geochemical characteristics of saturated hydrocarbon and its indicative significance of seabed sediments in the south Yellow Sea [J]. *Marine Geology Letters*, 2009, 25(12): 1-7]
- 20 石学法, 申顺喜, Yi H-i-l, 等. 南黄海现代沉积环境及动力沉积体系 [J]. 科学通报, 2001, 46: 1-6 [Shi Xuefa, Shen Shunxi, Yi H-i-l, *et al.* Modern sedimentary environments and dynamic depositional systems in the southern Yellow Sea [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46: 1-6]
- 21 Redfield A C, Ketchum B H, Richards F A. The influence of organisms on the composition of sea water [M] // Hill M N, ed. *The Sea*. New York: Wiley, 1963: 26-77
- 22 Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27: 213-250
- 23 Müller P J. Ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41(6): 765-776
- 24 Datta D K, Gupta L P, Subramanian V. Distribution of C, N and P in the sediments of the Ganges-Brahmaputra-Meghna river system in the Bengal basin [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 75-82
- 25 Goñi M A, Ruttenger K C, Eglinton T I. A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(18): 3055-3075
- 26 Goñi M A, Yunker M B, Macdonald R W, *et al.* The supply and preservation of ancient and modern components of organic carbon in the Canadian Beaufort Shelf of the Arctic Ocean [J]. *Marine Chemistry*, 2005, 93(1): 53-73
- 27 Schubert C J, Calvert S E. Nitrogen and carbon isotopic composition of marine and terrestrial organic matter in Arctic Ocean sediments:

- implications for nutrient utilization and organic matter composition [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2001, 48(3): 789-810
- 28 胡利民, 邓生贵, 郭志刚, 等. 夏季渤海湾及其邻近海域颗粒有机碳的分布与物源分析[J]. *环境科学*, 2009, 30(1): 39-46 [Hu Limin, Deng Shenggui, Guo Zhigang, *et al.* Distribution and source of particulate organic carbon in the Bohai Bay and its adjacent Bohai Sea, China [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(1): 39-46]
- 29 张龙军, 夏斌, 桂祖胜, 等. 2005年夏季环渤海16条主要入海河流的污染状况[J]. *环境科学*, 2007, 28(11): 2409-2415 [Zhang Longjun, Xia Bin, Xia Zhusheng, *et al.* Contaminative conditions evaluation of sixteen main rivers flowing into sea around Bohai Sea, in summer of 2005 [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(11): 2409-2415]
- 30 Ruttnerberg K C, Goni M A. Phosphorous distribution, C:N:P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{oc}}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter [J]. *Marine Geology*, 1997, 139(1-4): 123-145
- 31 Eglinton G, Hamilton. Leaf epicuticular waxes [J]. *Science*, 1967, 156: 1322-1335
- 32 Cranwell P, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments—II [J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11(6): 513-527
- 33 鲁晓红, 陈颖军, 黄国培, 等. 黄渤海表层沉积物中正构烷烃和甾醇的分布及来源研究[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(6-7): 1117-1122 [Lu Xiaohong, Chen Yingjun, Huang Guopei, *et al.* Distribution and sources of lipid biomarkers in surface sediments of the Yellow Sea and Bohai Sea [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(6-7): 1117-1122]
- 34 Zhao S, Xiao T, Lu R, *et al.* Spatial variability in biomass and production of heterotrophic bacteria in the East China Sea and the Yellow Sea [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2010, 57(11): 1071-1078
- 35 Jeng W-L, Huh C-A. A comparison of sedimentary aliphatic hydrocarbon distribution between East China Sea and southern Okinawa Trough [J]. *Continental Shelf Research*, 2008, 28(4-5): 582-592
- 36 Nishimura M, Baker E W. Possible origin of *n*-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(2): 299-305
- 37 Grimalt J, Albaiges J. Sources and occurrence of C_{12} - C_{22} *n*-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(6): 1379-1384
- 38 Kawamura K, Ishiwatari R. Polyunsaturated fatty acids in a lacustrine sediment as a possible indicator of paleoclimate [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(2): 149-155
- 39 杨丹, 姚龙奎, 王方国, 等. 南海现代沉积物中正构烷烃碳分子组合特征及其指示意义[J]. *海洋学研究*, 2006, 24(4): 29-39 [Yang Dan, Yao Longkui, Wang Fangguo, *et al.* The molecular assemblage features of *n*-alkanes in modern sediments from the South China Sea and their significance [J]. *Journal of Marine Science*, 2006, 24(4): 29-39]
- 40 Bouloubassi I, Fillaux J, Saliot A. Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42(12): 1335-1346
- 41 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
- 42 Peters K E, Moldowan J M. *The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments* [M]. New Jersey: Prentice Hall, Inc., 1993
- 43 Yang Z S, Liu J P. A unique Yellow River-derived distal subaqueous delta in the Yellow Sea [J]. *Marine Geology*, 2007, 240(1-4): 169-176
- 44 谢琳萍, 魏修华, 王宗灵, 等. 夏季南黄海总有机碳的分布特征及其影响因素[J]. *海洋科学进展*, 2008, 26(4): 497-505 [Xie Linping, Wei Xiuhua, Wang Zongling, *et al.* Distribution of total organic carbon and its influence factors in the southern Yellow Sea in Summer [J]. *Advances in Marine Science*, 2008, 26(4): 497-505]
- 45 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*, 2012, 33(6): 125-133 [Hu Bangqi, Li Guogang, Li Jun, *et al.* Spatial variability of the ^{210}Pb sedimentation rates in the Bohai and Huanghai Seas and its influencing factors [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2012, 33(6): 125-133]
- 46 Didyk B, Simoneit B, Brassell S C, *et al.* Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation [J]. *Nature*, 1978, 272(5650): 216-222
- 47 Volkman J, Maxwell J. Acyclic isoprenoids as biological markers [J]. *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 1986, 24: 1-42
- 48 唐运千, 郑士龙, 刘可文. 南海柱状样中生物标记化合物的分布 [M]. *南海海洋沉积作用过程与地球化学研究*. 北京: 海洋出版社, 1993 [Tang Yunqian, Zheng Shilong, Liu Kewen. *The Distribution Pattern of Biomarkers in Sediment Core in the South China Sea* [M]. Beijing: Ocean Press, 1993]
- 49 郭志刚, 杨作升, 陈致林, 等. 东海陆架泥质区沉积有机质的物源分析[J]. *地球化学*, 2001, 30(5): 416-425 [Guo Zhigang, Yang Zuosheng, Chen Zhilin, *et al.* Source of sedimentary organic matter in the mud areas of the East China Sea shelf [J]. *Geochimica*, 2001, 30(5): 416-425]
- 50 林卫东, 周永章, 沈平, 等. 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[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2005, 44(6): 123-126 [Lin Weidong, Zhou Yongzhang, Shen Ping, *et al.* Geochemical characteristics and source of hydrocarbon in recent sediments from deep sea area of the South China Sea [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2005, 44(6): 123-126]
- 51 Volkman J K, Farrington J W, Gagosian R B. Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15°S : Sterols and triterpene alcohols [J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11(6): 463-477
- 52 Baumard P, Budzinski H, Michon Q, *et al.* Origin and bioavailability

- of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and sediment Records [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1998, 47(1): 77-90
- 53 Jeng W L. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments[J]. *Marine Chemistry*, 2006, 102(3-4): 242-251
- 54 Mackenzie A S. Applications of biological markers in petroleum geochemistry[C]//Brooks J, Welte D, eds. *Academic Press*, London. *Advances in Petroleum Geochemistry*, 1984, 1: 115-214
- 55 Simoneit B R T, Sheng G, Chen X, *et al.* Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China [J]. *Atmospheric Environment*, 1991, 10: 2111-2129
- 56 Fang M, Zheng M, Wang F, *et al.* The long-range transport of aerosols from northern China to Hong Kong—a multi-technique study [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(11): 1803-1817
- 57 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(10): 1181-1193

Geochemical Characteristics of Hydrocarbons in the Core Sediments from the South Yellow Sea and Its Implication for the Sedimentary Environment

HU Li-min^{1 2} SHI Xue-fa^{1 2} GUO Zhi-gang³ LIU Yan-guang^{1 2} MA De-yi¹

(1. First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao Shandong 266061;

2. Key Laboratory of State Oceanic Administration for Marine Sedimentology & Environmental Geology, Qingdao Shandong 266061;

3. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract: The vertical variation, composition and sources of sedimentary organic matter and aliphatic hydrocarbons of the core sediments from the south Yellow Sea were exactly evaluated and characterized in terms of the molecular composition of the hydrocarbon compounds and its implication for the sedimentary environment. The results show that there existed a good positive correlation between the total organic carbon and total nitrogen, while the occurrence inorganic nitrogen and its potential influence on the SOM identification is poor, which could be related with the low riverine input of the terrigenous materials in the study area. The long chain n-alkanes show a high abundance in the 0 ~ 10 cm section with even-to-odd predominance of the C₂₅₋₃₅ n-alkanes and a higher Pr/Ph ratio (> 1.0), indicating a relatively oxidative sedimentary environment. This condition is unfavorable for the preservation of marine organic matter, and in turn, exhibiting a more contribution from the terrigenous organic matter at this interval, while the compositional patterns of hopanes and steranes suggested the presence of a more mature constituents in the upper sections. The sedimentary setting exchanged from the oxidative condition to the anoxic ones with the increasing depth at the 10 ~ 20 cm section. Below the 20 cm layer, the sedimentary environment is more characterized of anoxic condition with a low maturation of the buried organic matter. The alkanes in those down-sections showed a bimodal with the even carbon preference of the C₁₂₋₂₂ n-alkanes, which could be derived from marine bacteria, fungi and yeast species. By comparing with the sedimentary records in Bohai Sea which were more related to the variation of the historical fluvial input and human actions, while for the Yellow Sea, the molecular compositional patterns of the typical hydrocarbon compounds indicate the important role of the sedimentary condition and microbial biodegradation for the burial and preservation of organic matter in the core sediments.

Key words: aliphatic hydrocarbons; core sediments; molecular compositional patterns; source; sedimentary environment; The south Yellow Sea