

丁喜桂, 叶思源, 苏大鹏, 等. 辽河口浅海湿地表层沉积物中正构烷烃的组成、分布及来源[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2025, 45(1): 18-28.

DING Xigui, YE Siyuan, SU Dapeng, et al. Composition, distribution and origination of *n*-alkanes in surface sediments from shallow sea wetlands in the Liaohe River estuary[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2025, 45(1): 18-28.

辽河口浅海湿地表层沉积物中正构烷烃的组成、分布及来源

丁喜桂^{1,2,3,4}, 叶思源^{1,2,3,4}, 苏大鹏^{1,2,3,4}, 袁红明^{1,2,3,4}, 王锦^{1,2,3,4}, 郭志刚⁵

1. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237
2. 自然资源部北方滨海盐沼湿地生态地质野外科学观测研究站, 青岛 266237
3. 中国地质调查局滨海湿地生物地质重点实验室, 青岛 266237
4. 青岛海洋科技中心海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266237
5. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433

摘要: 基于辽河口浅海湿地采集的53个表层沉积物样品, 测试其正构烷烃的组成及含量, 系统分析了正构烷烃的组成、分布及其分子组合特征, 对正构烷烃的来源进行了分析。结果显示, 研究区表层沉积物中正构烷烃以双峰群分布为主, 表明本区有机质受陆源和海源共同作用; 前峰群偶碳数正构烷烃优势明显, 以海洋浮游藻类和细菌来源为主; 后峰群奇碳数正构烷烃占明显优势, 以陆生高等植物来源为主, 其中木本植物来源约占49%, 草本植物来源约占39.6%; 陆、海源烷烃含量之和的比值($\Sigma T/\Sigma M$)对有机质来源的指示与陆、海源优势烷烃含量之和的比值(TAR)均指示本研究区域陆源有机质贡献大于海源有机质。特别是, 高比值区均集中分布于辽河口近岸区域, 且显示自近岸向外呈降低的趋势, 表明河口处陆源输入最强。对正构烷烃分子组成特征指数的深入剖析表明辽河口浅海湿地沉积有机质主要来源于陆源输入, 定量估算结果显示陆生植物贡献比例最大, 平均为 $66.41\% \pm 10.74\%$ 。研究结果表明, 河口湿地生态系统对近岸海区的碳汇贡献巨大。

关键词: 表层沉积物; 正构烷烃; 有机质; 浅海湿地; 辽河口

中图分类号: P736 文献标识码: A DOI: [10.16562/j.cnki.0256-1492.2024030501](https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2024030501)

Composition, distribution and origination of *n*-alkanes in surface sediments from shallow sea wetlands in the Liaohe River estuary

DING Xigui^{1,2,3,4}, YE Siyuan^{1,2,3,4}, SU Dapeng^{1,2,3,4}, YUAN Hongming^{1,2,3,4}, WANG Jin^{1,2,3,4}, GUO Zhigang⁵

1. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geology Survey, Qingdao 266237, China
2. Northern Observation and Research Station of Coastal Salt Marshes, Ministry of Natural Resources (NORS, MNR), Qingdao 266237, China
3. Key Laboratory of Coastal Wetland Biogeosciences, China Geology Survey, Qingdao 266237, China
4. Laboratory for Marine Geology, Qingdao Marine Science and Technology Center, Qingdao 266237, China
5. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China

Abstract: Fifty-three surface sediment samples were collected in the shallow sea wetland of Liaohe River estuary, Liaodong Bay, Bohai Sea, NW China. The composition and content of the sediment-borne *n*-alkanes, the composition distribution, and molecular combination characteristics of the *n*-alkanes were systematically analyzed. Results show that the *n*-alkanes in the study area displayed bimodal distributions, indicating that they were influenced by a mixture of terrestrial and marine sources. The first peak reflected obviously short-chain alkanes, indicating organic origination from marine planktonic algae and bacteria; and the second peak suggested odd-carbon *n*-alkanes, indicating organic source from terrestrial higher plants, of which woody plants accounted for about 49% and herbaceous plants for about 39.6%. Both the ratio of the total hydrocarbon contents from terrestrial and marine sources and the ratio of the total contents of dominant alkanes from land and sea sources agreed with the organic origination of the *n*-alkanes. Except for a few stations where the two ratios were less than 1, all other areas had the two ratios greater than 1, indicating that land-sourced organic matter was greater than marine-sourced one in this study area. In

资助项目: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金重点项目(U22A20558); 崂山实验室科技创新项目(LSKJ202204400); 中国地质调查局地
质调查项目(DD20189503, DD20221775); 山东省自然科学基金(ZR2023MD060); 海洋负排放国际大科学计划(ONCE)

作者简介: 丁喜桂(1979—), 女, 正高级工程师, 从事海岸带、滨海湿地生态地质调查工作, E-mail: dxigui@mail.cgs.gov.cn

收稿日期: 2024-03-05; **改回日期:** 2024-10-16. 张现荣编辑

particular, the high-ratio areas were concentrated in the coastal areas of the Liaohe River estuary, and showed a decreasing trend from the coast to the outside, indicating that the terrestrial input was the strongest in the estuary. In-depth analysis of the characteristic index of the molecular composition of *n*-alkane showed that the sedimentary organic matter in the shallow marine wetland of the Liaohe River estuary mainly came from terrestrial input. The quantitative estimation results show that terrestrial plants contributed the largest proportion, averaging $66.41\% \pm 10.74\%$. It can be seen that the estuarine wetland ecosystem contributes greatly to the carbon sink in the coastal sea area.

Key words: surface sediment; *n*-alkanes; organic matter; shallow sea wetlands; Liaohe River estuary

海洋沉积物中蕴含着一系列极为复杂的有机化合物, 这些有机质是海洋生态系统中不可或缺的重要组成部分, 包括海洋来源和陆地来源, 海洋来源以海洋浮游藻类、细菌为主, 而陆源有机质则以陆生高等植物为主, 主要通过河流输送和大气沉降等方式进入海洋^[1-2]。与沉积物中其他类型的生物标志物相比, 正构烷烃具有高度的稳定性, 其降解速度仅为总有机质降解速度的四分之一^[3]。正构烷烃的碳数差异可以揭示出沉积物中有机质源自不同的生物种类, 这一特性使得正构烷烃成为区分不同环境中有机质来源的有效工具。

辽河口浅海湿地是一个受人类活动影响极为明显的地区, 其物质来源极其复杂, 埋藏了大量来自陆地和海洋的有机质, 高的初级生产力使辽河口浅海湿地成为重要的碳汇^[4]。本文以辽河口浅海湿地作为研究区域, 对浅海湿地表层沉积物中正构烷烃的含量、组成以及其空间分布特征进行详细的探讨和研究。采用碳优势指数、陆海源烷烃含量之和的比值、陆海源优势烷烃含量之和的比值以及奇偶优势指数等关键参数作为指标, 以此评估沉积物中陆源有机质与海源有机质的相对贡献, 确定表层沉积物中正构烷烃的主要来源, 为进一步探讨正构烷烃分子组合特征的差异性对气候和环境变化的指示作用提供数据基础, 为相关研究和理论分析提供依据。

1 材料和方法

1.1 研究区概况

辽河口湿地是在辽河(原名双台子河)、大辽河、大凌河、小凌河等河流作用下共同加积形成的^[5], 是中国乃至整个亚洲地区规模最大的河口湿地^[6]。其东端起点位于中国辽宁省营口市的老边区($122^{\circ}26'E$); 西端延伸至辽宁省凌海市的小凌河口($121^{\circ}8'E$); 南部起点在辽宁省盖州市的大清河口($40^{\circ}25'N$); 北部则至辽宁省锦州市的沟帮子($41^{\circ}21'N$)^[6]。辽河口湿地陆域面积约 129.133

万 hm^2 , 5 m 等深线范围内的浅海湿地面积约 44 万 hm^2 ^[6]。区内有 5 条河流入海, 从西至东分别是小凌河、大凌河、辽河(原双台子河)、大辽河以及大清河, 河流泥沙来源丰富, 年平均径流量达 $9.141 \times 10^9 m^3$, 年平均输沙量达 $4.892 \times 10^9 t$ ^[7]。辽河口浅海湿地具有潮汐型河口——淤泥质海岸带过渡环境的沉积特征^[7], 平均沉积速率约 $1.34 cm/a$ ^[8]。辽河口近岸水域属非正规浅海半日潮流区, 潮流沿两侧岸线呈往复性运动, 最大涨、落潮流流速可达 $0.77 m/s$ 左右^[9]。

1.2 样品采集

2013 年 6 月在辽河口浅海湿地(水深 0~5 m) 选取 53 个表层沉积物样品, 样品采集位置分布如图 1 所示。采取表层 0~5 cm 的沉积物样品约 200 g, 用铝箔纸包裹, 放入密封袋中, $-20^{\circ}C$ 冷冻保存至实验室分析。

1.3 分析测试

正构烷烃的分离与纯化过程基本步骤为: 沉积物样品经冷冻干燥, 研磨后, 称取 10 g 左右样品, 加入氘代正构烷烃($C_{24}-d_{50}$)作为回收率指示物。用二氯甲烷索氏抽提 48 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。提取液经旋转蒸发仪浓缩并进行溶剂转换后过硅胶/氧化铝层析柱(自下而上依次加入 3 cm 去活氧化铝, 3 cm 去活硅胶和 1 cm 无水硫酸钠)分离净化, 用 50 mL 正己烷/二氯甲烷(1:1, 体积比)进行洗脱, 最后将洗脱液置于柔和氮气下浓缩至约 0.5 mL, 再转移至 1.5 mL 细胞瓶中保存, 待测。

采用安捷伦 GC-MS 气-质联用仪(型号 6890N-5975)以全扫描方式测定正构烷烃。利用可靠的正构烷烃标准品(包括 C_{16} 、 C_{20} 、 C_{24} 、 C_{28} 和 C_{32})对样品中正构烷烃进行定量。正构烷烃($C_{10}-C_{35}$)、植烷(Ph)和姥鲛烷(Pr)的响应因子依据标准样品中目标化合物的保留时间和质谱来确定。经重复测定, 分析的相对误差在 $\pm 5\%$ 内。由于标准样品中并未包含所有的目标化合物, 因此采用线性内插法确定

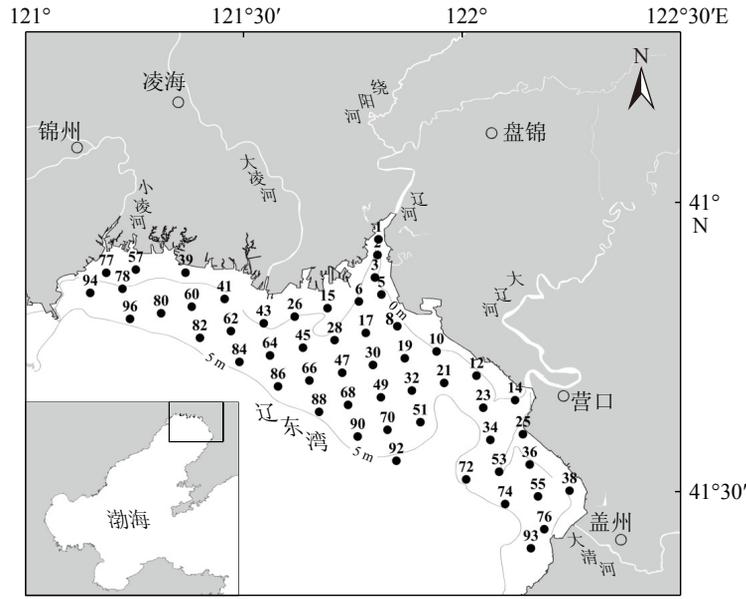


图1 表层沉积物样品采集位置分布图
黑色圆点为样品采集站位。

Fig.1 Distribution of sampling stations for surface sediment
Black dots are sampling sites.

其他目标化合物的响应因子。

$$OEP = \frac{(C_{27} + 6 \times C_{29} + C_{31})}{(4 \times C_{28} + 4 \times C_{30})} \quad (3)$$

1.4 正构烷烃分子组成特征指数

(1) 碳优势指数(CPI, Carbon Preference Index)

CPI用于指示沉积有机质的来源。在评估沉积有机质来源的过程中,源自海洋自生源的烷烃,其CPI通常维持在较低的水平^[10]。相比之下,高等植物所衍生的烷烃则明显呈现出较高的CPI值,并伴随着明显的奇碳数优势。另一方面,在特定环境因素下,如细菌活动的强烈影响或石油污染的介入,CPI值会趋近于1,这一变化为环境评估与污染源追踪提供了重要参考^[11]。CPI计算公式为:

$$CPI_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{13} + C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21}}{C_{12} + C_{14} + C_{16} + C_{18} + C_{20}} + \frac{C_{13} + C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21}}{C_{14} + C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22}} \right) \quad (1)$$

$$CPI_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right) \quad (2)$$

(2) 奇偶优势指数(OEP, Odd Even Preference)

OEP是表示有机质成熟度的指标之一。通常来说,现代沉积物中正构烷烃的OEP值大于1.6,而原油中正构烷烃的OEP值为1.0~1.2,OEP值越大表示有机质成熟度越低,OEP值越接近1.0,表示有机质成熟度越高^[12]。OEP计算公式为:

(3) 陆海比(TAR, Terrigenous/Aquatic Ratio)

长链奇碳数烷烃 C_{27} 、 C_{29} 、 C_{31} 代表陆源优势正构烷烃,短链奇碳数烷烃 C_{15} 、 C_{17} 、 C_{19} 代表海源优势正构烷烃,两者含量之和的比值,也常用于评估海洋、陆地有机质输入的贡献^[13]。TAR计算公式为:

$$TAR = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}} \quad (4)$$

(4) $\Sigma T / \Sigma M$

陆源正构烷烃(C_{25-35})与海源正构烷烃(C_{15-21})含量之和的比值越高表示陆源贡献的有机质越多,该参数可以避免沉积粒度和沉积速率的影响^[12]。计算公式为:

$$\Sigma T / \Sigma M = \frac{\Sigma C_{25-35}}{\Sigma C_{13-21}} \quad (5)$$

2 结果

2.1 正构烷烃的含量分布

辽河口浅海湿地表层沉积物中正构烷烃含量变化幅度较大,其范围为0.29~51.1 $\mu\text{g/g}$,平均含量 $6.77 \pm 8.82 \mu\text{g/g}$ (表1),与中国其他研究区域相比,低于辽河三角洲湿地陆域表层土壤中正构烷烃的含

表 1 表层沉积物中正构烷烃及其分子组合特征参数

Table 1 Characteristic parameters of *n*-alkane molecular combinations in surface sediments

特征参数	范围	均值	标准偏差
正构烷烃/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.29~51.1	6.77	8.82
CPI ₁	0.44~3.07	0.94	0.47
CPI ₂	0.97~5.99	2.52	1.47
$\Sigma\text{T}/\Sigma\text{M}$	0.33~66.23	7.92	12.32
TAR	0.32~97.92	10.11	18.35
OEP	0.92~7.12	3.08	2.10
C ₁₇ /Pr	0.86~2.76	1.46	0.43
C ₁₈ /Ph	0.51~3.25	1.49	0.53

量(范围 1.4~85.7 $\mu\text{g}/\text{g}$, 平均含量 $15.1\pm 18.7 \mu\text{g}/\text{g}$)^[14]; 高于广西珍珠湾红树林湿地沉积物中正构烷烃的含量(362.17~10 390.72 ng/g)^[15]; 与长江口湿地沉积物正构烷烃含量水平相当(平均含量 $7.348\pm 5.927 \mu\text{g}/\text{g}$)^[16]。如图 2 所示, 正构烷烃含量高值区集中分布于辽河口近岸区域, 研究区两侧区域正构烷烃含量较低, 在辽河与大辽河之间的区域, 沿海岸线方向, 烷烃含量自河口及沿岸区域向外呈降低趋势。这可能是由于辽河径流和输沙量均较其他几条河流大得多, 带来更加丰富的有机质和营养盐, 对该区域浮游植物的光合作用有很好的促进作用, 极大地提高了辽河口浅海湿地水域浮游植物的初级生产力, 随着离河口距离的增加, 辽河径流的影

响逐渐减弱, 正构烷烃含量逐渐降低。

2.2 正构烷烃的组成分布

辽河口浅海湿地表层沉积物样品中检测出正构烷烃的碳数范围为 C₁₀—C₃₆, 包括姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)。其中 C₁₀—C₁₂、C₃₄—C₃₆ 含量较低, 个别站位未检出。各站位正构烷烃呈双峰分布, 图 3 列举了所测样品中不同链长正构烷烃含量的 3 种典型分布情况。第 1 种, 后峰群(长碳链烷烃)含量高于前峰群(短碳链烷烃), 指示陆源影响较大, 该站位有较强的陆源输入, 如辽河口近岸的#6 站位, 长链烷烃(C₂₅—C₃₆)占主导地位, 表现出显著的奇数碳优势, 其中 C₂₇、C₂₉、C₃₁ 含量较高, 主峰碳为 C₂₉; 第 2 种为前峰群含量高于后峰群, 则指示海源影响较大, 陆源输入较弱, 如离河口较远的#47 站位, 短链烷烃(C₁₀—C₂₂)占主导地位, 呈现出显著的偶数碳优势, 其中 C₁₄、C₁₆ 含量较高, 主峰碳为 C₁₄; 第 3 种为前后峰群含量相当, 指示受陆源和海源输入的混合影响, 如大凌河口附近的#78 站位, 样品中正构烷烃分布呈双峰群, 前峰群位于 C₁₀—C₂₂, 主峰碳为 C₁₄, 其中 C₁₃、C₁₄、C₁₅、C₁₆ 占明显优势; 后峰群为 C₂₅—C₃₆, 主峰碳是 C₃₁, 其含量最高, C₂₉ 次之。已有研究表明, 主峰碳为 C₂₇ 和 C₂₉ 的正构烷烃主要来源于木本植物的输入, 而主峰碳为 C₃₁ 的正构烷烃则以草本植物的输入为主要来源^[17-19]。本研究区约 49% 的样品中正构烷烃后峰群的主峰碳为 C₂₉ 或 C₂₇, 约 39.6% 的样品中正构烷烃后峰群的

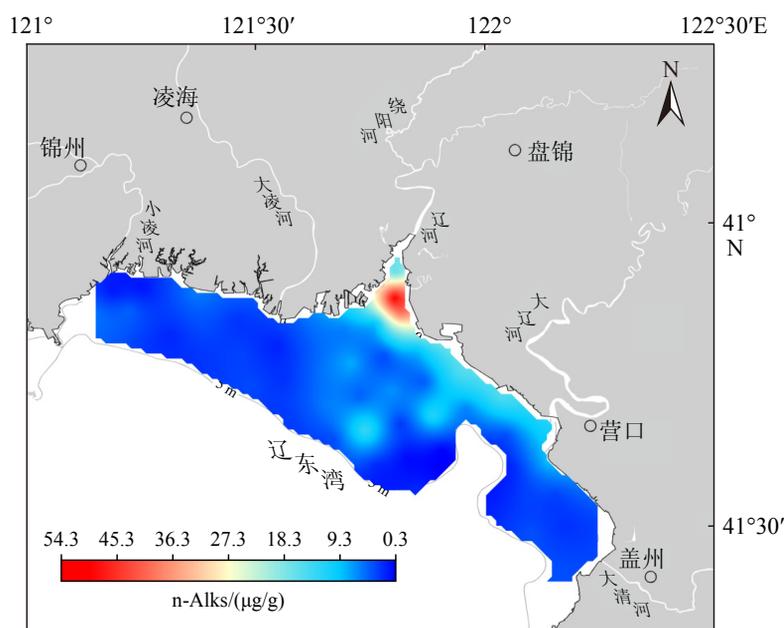


图 2 表层沉积物中总正构烷烃的含量分布

Fig.2 Distribution of total *n*-alkanes in surface sediments

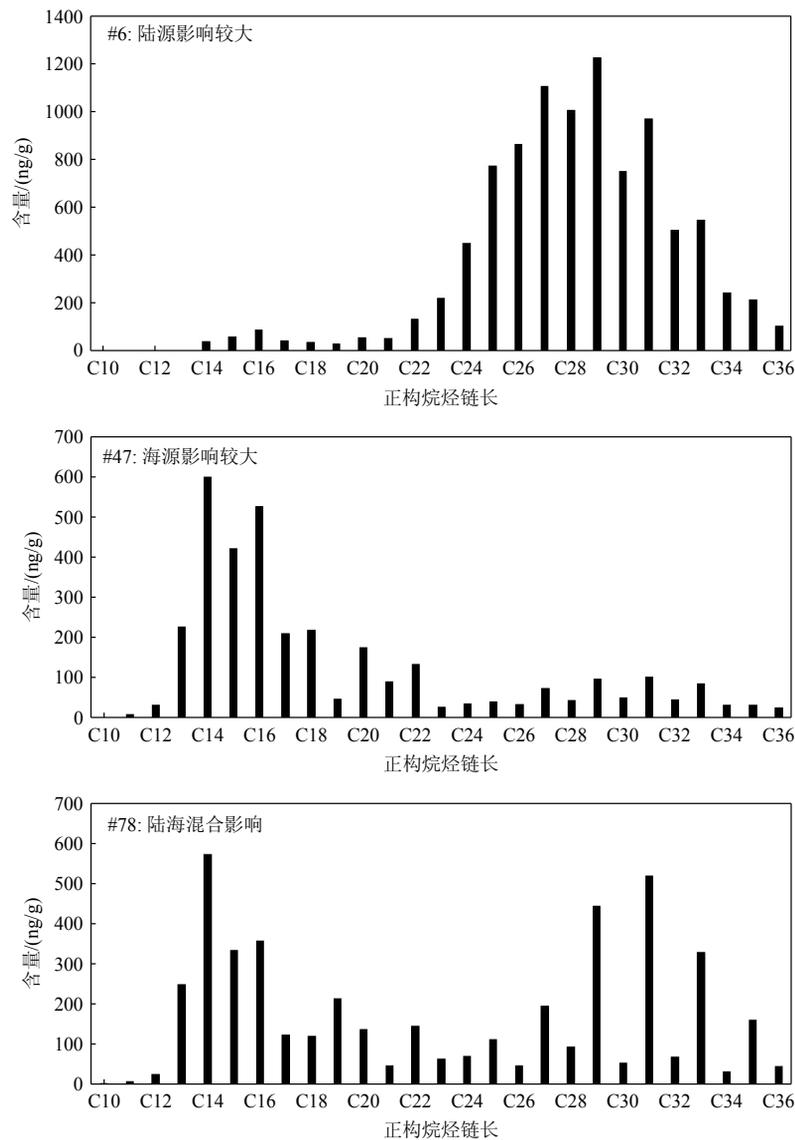


图3 正构烷烃的三种典型分布

Fig.3 Three typical distributions of *n*-alkanes

主峰碳为 C_{31} ，由此推断，本区域表层沉积物中正构烷烃主要来源于木本植物的输入。

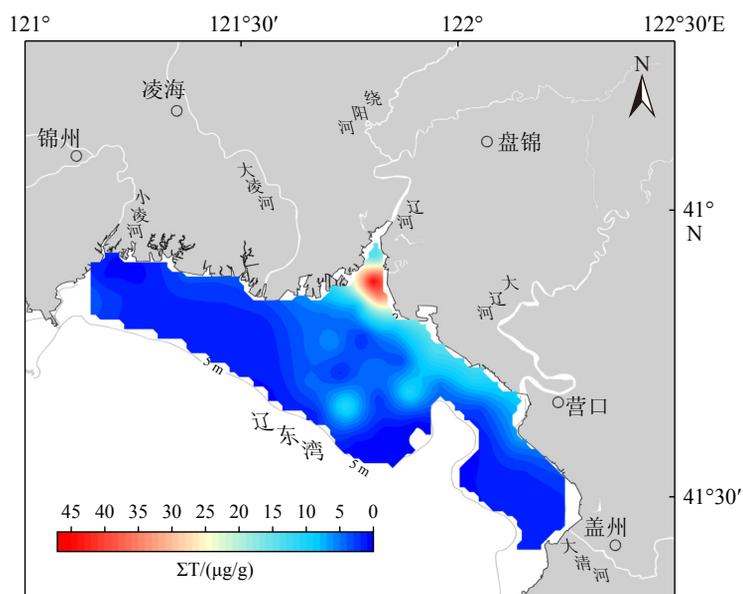
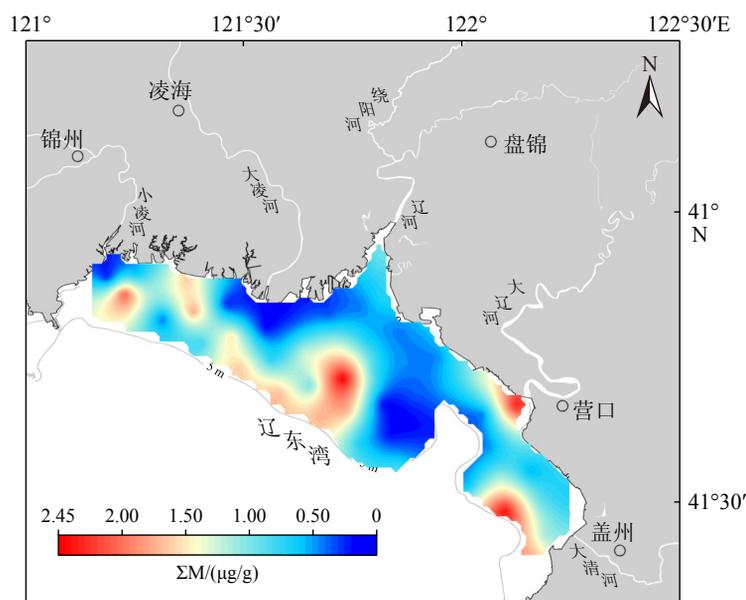
2.3 长链烷烃与短链烷烃的含量分布特征

短链烷烃位于正构烷烃前峰群，碳数分布为 C_{13} — C_{21} ，其含量之和以 ΣM 表示，长链烷烃位于正构烷烃后峰群，碳数分布为 C_{25} — C_{35} ，其含量之和以 ΣT 表示。研究区内 ΣT 的变化范围为 $0.07 \sim 45.62 \mu\text{g/g}$ ，平均为 $5.22 \pm 7.97 \mu\text{g/g}$ ； ΣM 的变化范围为 $0.18 \sim 2.47 \mu\text{g/g}$ ，平均为 $0.93 \pm 0.6 \mu\text{g/g}$ 。其空间分布如图4、图5所示。长链烷烃 ΣT 含量的空间分布与总的正构烷烃含量的空间分布特征基本一致，而短链烷烃 ΣM 含量的空间分布特征则与前两者呈相反趋势。

3 讨论

3.1 沉积物中有机质的保存状况

为了更好地分析有机质的来源，有必要对本区有机质的保存状况进行分析。Pavlova 等^[20]研究发现， C_{17} 与姥鲛烷的比值(C_{17}/Pr)、 C_{18} 与植烷的比值(C_{18}/Ph)可以用于指示沉积有机质的保存情况。 C_{17}/Pr 和 C_{18}/Ph 的比值小于1表示有机质存在降解；反之， C_{17}/Pr 和 C_{18}/Ph 的比值大于1则表示有机质保存较好或降解程度较轻。辽河口浅海湿地表层沉积物中 C_{17}/Pr 的比值范围为 $0.86 \sim 2.76$ ，平均值为 1.46 ， C_{18}/Ph 的比值范围为 $0.51 \sim 3.25$ ，平均

图 4 长链烷烃 (ΣT) 的等值线分布Fig.4 The contour-line distribution of long-chain alkanes (ΣT)图 5 短链烷烃 (ΣM) 的等值线分布Fig.5 The contour-line distribution of short-chain alkanes (ΣM)

值为 1.49(表 1), 其中位于研究区西南部的 #66、#96 站位沉积物的 C_{17}/Pr 比值和 C_{18}/Ph 比值小于 1, 该两站位沉积物中有机质存在降解, 研究区其他站位的 C_{17}/Pr 比值和 C_{18}/Ph 比值均大于 1, 有机质保存较好。这与吴金浩等的研究一致^[21], 调查海域的沉积环境为由 SO_4^{2-}/HS^- 、 S/HS^- 体系控制的还原环境, 且还原性自辽东湾东北部向西南部逐渐降低, 这种环境有利于有机质的保存。所以, 辽河口浅海湿地沉积有机质的总体保存情况良好, 可用于指示本研究区有机质的陆海来源。

3.2 正构烷烃分子组成特征指数对有机质来源的指示意义

除了前文通过正构烷烃峰型特征直接识别正构烷烃的输入方式外, 进一步利用特征指数对正构烷烃的分子组合特征进行剖析, 从多个维度揭示沉积有机质的潜在来源。

3.2.1 碳优势指数 CPI

辽河口浅海湿地表层沉积物中正构烷烃的分子组合参数如表 1 所示。CPI 是反映不同来源正构

烷烃组成特征的一个重要参数。本文中 CPI_1 表示前峰群短链烷烃的碳优势指数, CPI_2 表示后峰群长链烷烃的碳优势指数, 不同碳数正构烷烃的 CPI 值相差较大。短链烷烃的碳优势指数 CPI_1 范围为 0.44~3.07, 平均值 0.94, 具有较明显的偶碳优势, 指示本区海源自生有机质的输入。研究表明, 辽东湾北部海域的浮游植物群落以硅藻为主, 其比例高达 97% 以上^[22]。因此, 本区表层沉积物中短链正构烷烃主要来源于硅藻的贡献。长链烷烃的碳优势指数 CPI_2 范围为 0.97~5.99, 平均值 2.52, 其中大多数样品中长链烷烃的奇碳数表现出明显的优势, 指示这部分样品中的沉积有机质以陆源高等植物输入为主, 部分样品 CPI_2 小于 1, 没有明显的奇偶碳数优势, 可能是受细菌的作用或者石油污染造成的。

3.2.2 长链烷烃和短链烷烃的比值 ($\Sigma T/\Sigma M$)

Eglinton 等^[23] 研究表明短链烷烃 $C_{11}-C_{21}$ 主要来源于海洋浮游藻类, 其含量之和以 ΣM 表示, 代表海源正构烷烃; 长链烷烃 $C_{25}-C_{35}$ 主要来源于陆源高等植物^[23], 其含量之和以 ΣT 表示, 代表陆源正构烷烃。 $\Sigma T/\Sigma M$ 比值可作为正构烷烃来源的指示因子, 用于评价陆、海源的相对贡献^[24-25]。本研究区, $\Sigma T/\Sigma M$ 值为 0.33~66.23, 平均为 7.92 ± 12.32 , 高比值区集中分布于河口及近岸区域, 且自近岸向外呈降低的趋势(图 6), 表明本研究区的陆源输入十分显著, 这与辽河口浅海湿地区域有多条河流入海有很大关系。#47、#51、#62、#80、#84 等少数站位离河口较远, 其 $\Sigma T/\Sigma M$ 比值小于 1, 表明局部区域沉积物中短链烷烃占主要优势, 海洋自生源贡献

较大。

3.2.3 陆、海源优势烷烃比 (TAR, Terrigenous/Aquatic Ratio)

本研究中, TAR 比值的大小变动幅度很大, 范围为 0.32~97.92, 平均为 10.11 ± 18.35 , TAR 最小值在 #47 样品, 为 0.32, 且仅此一个样品的 TAR 值小于 1, 其余样品的 TAR 均大于 1。TAR 的空间分布如图 7 所示, 从图中可以看出, TAR 高比值区集中分布于辽河河口近岸区域, 并且以此为中心, 自近岸向外呈降低的趋势, 与 $\Sigma T/\Sigma M$ 比值的空间分布特征及变化规律极为相似, 说明两参数的指示意义一致, 均指示该研究区陆源影响较海源影响大, 特别是在河口及近岸区域, 陆源输入极强, 远大于海源输入的影响。

3.2.4 奇偶优势指数 (OEP, Odd Even Preference)

通常来说, 现代沉积物中正构烷烃的 OEP 值大于 1.6, 而原油中正构烷烃的 OEP 值为 1.0~1.2, OEP 值越大表示有机质成熟度越低, OEP 值越接近 1.0, 表示有机质成熟度越高^[12]。因此, 沉积物中正构烷烃的 OEP 值降低表明该沉积物样品中可能存在石油烃的影响。本研究区 OEP 值为 0.92~7.12, 平均值 2.6, 且正构烷烃具有一定的奇偶优势, 说明本区域沉积物中正构烷烃以陆源输入居多, 这与其他参数的指示意义一致。另外, 本研究区中有 8 个站位 (#1、#2、#3、#5、#8、#10、#32、#49) 沉积物样品的 OEP 值为 1.0~1.2, 表明这些站位的正构烷烃成熟度较高, 同时, 在 #76 样品的气相色谱图(图 8)中发现石油烃指示物 UCM 的存在, 表明此采样区域可

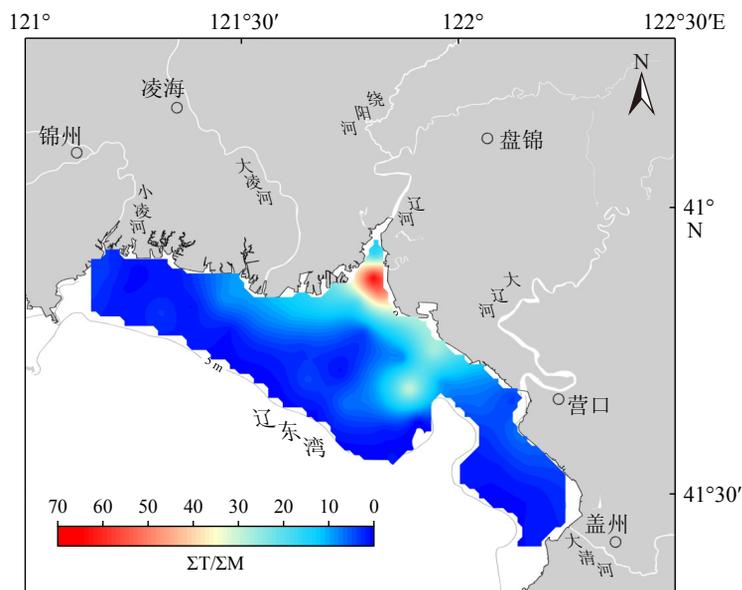


图 6 $\Sigma T/\Sigma M$ 比值的空间分布

Fig.6 The spatial distribution of $\Sigma T/\Sigma M$ ratio

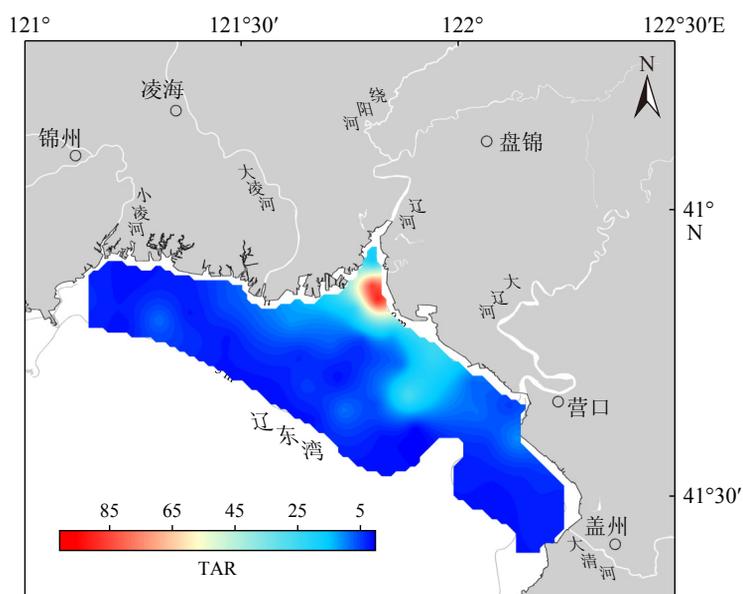


图 7 陆、海源优势烷烃比 (TAR) 的空间分布

Fig.7 The spatial distribution of TAR

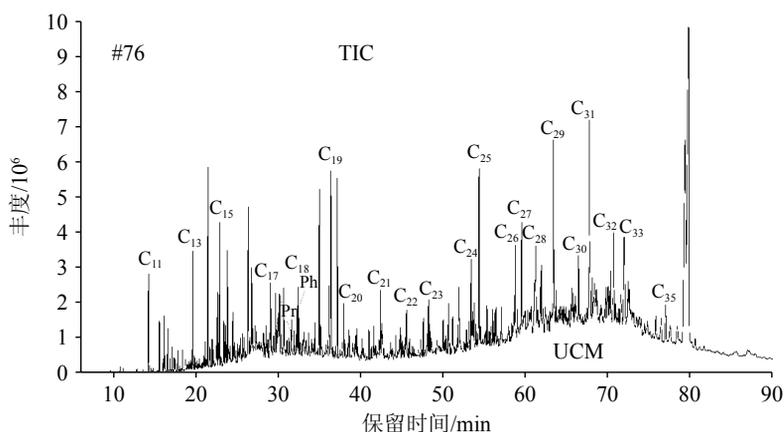


图 8 典型站位 (#76) 沉积物中正构烷烃气相色谱图

Fig.8 A typical GC spectrum of *n*-alkanes

能存在一定程度的石油污染。其中#32、#49 站位位于研究区中部, 离河口较远, OEP 值降低可能与辽东湾的石油开采存在一定关系。其余站位均分布于河口及邻近沿岸区域, 这应该是陆源输入的结果, 据苏丹等^[26] 研究分析, 2005 年以来辽河流域的工业废水排放量逐年升高, 其中石油类污染物年排放量最高达到 2319.77 t, 这可能是造成河口沉积物正构烷烃 OEP 值降低的原因。

3.3 不同有机质来源的定量估算及影响因素分析

已有研究表明, 沉积物中的短链正构烷烃(C_{14-21}) 主要来源于海洋浮游藻类, 中链正构烷烃(C_{21-25}) 则主要来源于大型水生植物, 而长链正构烷烃(C_{27-35}) 主要来源于陆生高等植物^[27], 用以下公式计算不同

来源正构烷烃的贡献比例:

$$F_t = \frac{\sum (C_{27} + C_{19} + C_{31})}{\left[\sum (C_{15} + C_{17} + C_{19}) + \sum (C_{21} + C_{23} + C_{25}) + \sum (C_{27} + C_{29} + C_{31}) \right]} \quad (6)$$

$$F_a = \frac{\sum (C_{21} + C_{23} + C_{25})}{\left[\sum (C_{15} + C_{17} + C_{19}) + \sum (C_{21} + C_{23} + C_{25}) + \sum (C_{27} + C_{29} + C_{31}) \right]} \quad (7)$$

$$F_m = \frac{\sum (C_{15} + C_{17} + C_{19})}{\left[\sum (C_{15} + C_{17} + C_{19}) + \sum (C_{21} + C_{23} + C_{25}) + \sum (C_{27} + C_{29} + C_{31}) \right]} \quad (8)$$

式中, F_t 、 F_a 、 F_m 分别代表陆生高等植物、大型水生植物、海洋浮游藻类的贡献比例。

计算结果显示, 陆生高等植物、大型水生植物、海洋浮游藻类的贡献比例分别为 66.41%±10.74%,

14.82%±4.69%, 18.76%±13.7%, 陆生植物贡献占绝对优势。各种来源贡献比例如图9所示,陆生植物贡献的平面等值线分布如图10所示。

图9和图10显示,陆生植物贡献的空间分布在辽东湾浅海湿地表现出较高的水平,尤其是靠近河流入海口的区域,如辽河、绕阳河、大辽河等,这些区域的陆生植物贡献比例高达80%左右。这表明河流输入是近海区域陆源有机物质的重要来源。图9中多个采样点显示了陆生植物在近岸占据主导地位,与这些河口的等值线高值区相吻合,进一步证明了河流输入对陆源物质扩散的推动作用。辽河三角洲陆域区域的盐沼湿地系统,也可能通过拦截和积累陆源物质,对陆生植物贡献的高值区形成了重要支持。

从图10可以看出,陆生植物的贡献呈现出从近岸向远海递减的梯度变化。随着采样点逐渐远离陆地,陆生植物的贡献明显下降,这种陆-海梯度的变化不仅揭示了不同区域有机质来源的差异,还表明了不同生态系统在碳循环中的作用差异。浅海湿地和河口区是陆源物质的主要沉积地,而远海区域则主要受到海洋生态过程的影响,海洋有机质在这些区域的贡献逐渐上升。

研究区中部区域的有机质低值区,陆生植物贡献比例低于20%~30%。这些低值区可能与水动力条件相关,在这些区域,由于水流较强或沉积条件不利,陆源物质扩散较少,导致陆生植物贡献的显著下降,这表明水动力对陆源物质的空间分布具有重要影响。

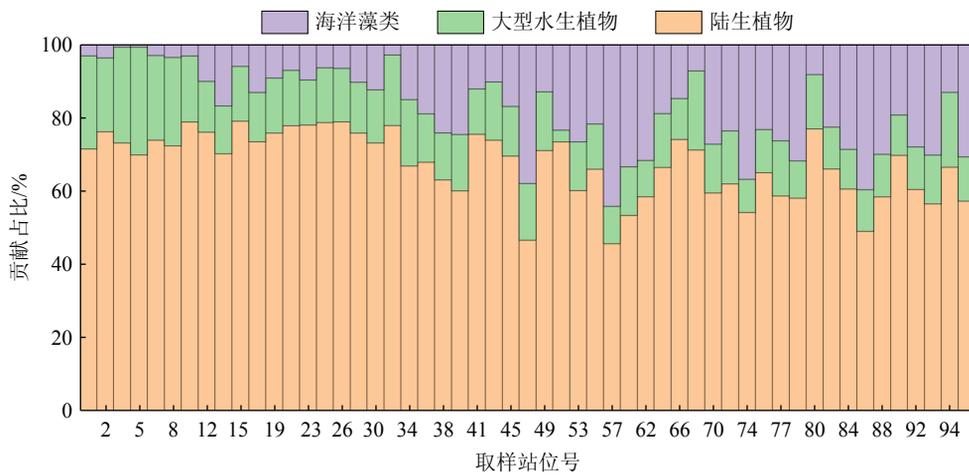


图9 辽河口浅海湿地沉积有机质不同来源的贡献比例

Fig.9 Contribution ratio of different sources of sedimentary organic matter in shallow marine wetlands of Liaohu River estuary

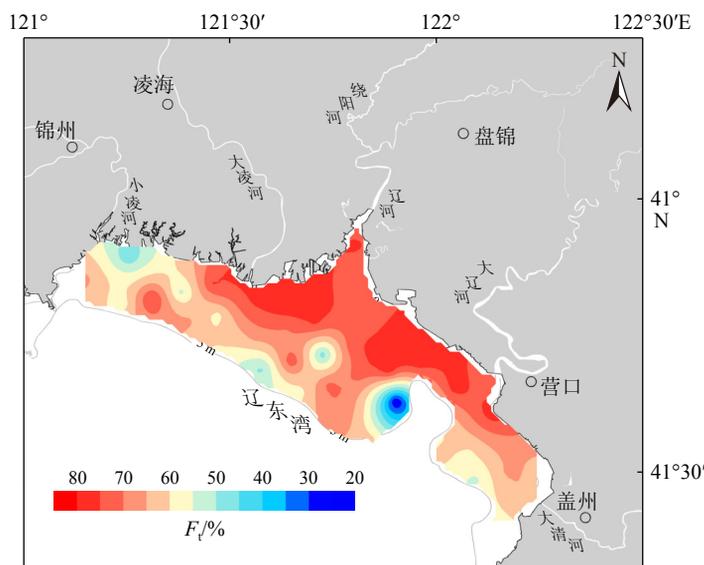


图10 陆生植物贡献比例的空间分布

Fig.10 Spatial distribution of contribution ratios from terrestrial plants

此外, 湿地生态系统在陆源物质沉积中的作用不容忽视^[28-29]。辽东湾的沿岸湿地不仅能够通过河流输入物质对近海沉积环境产生影响, 还能自身产生大量有机质, 如盐沼植物的凋落物等, 这些有机质进一步放大了陆生植物对近岸区域正构烷烃贡献的影响, 本研究结果也证实了这一点, 河口湿地生态系统对近岸海区的碳汇贡献巨大。

4 结论

(1) 辽河口浅海湿地表层沉积物中正构烷烃的含量范围为 0.29~51.1 $\mu\text{g/g}$, 平均值 $6.77\pm 8.82 \mu\text{g/g}$, 高值区集中分布于辽河河口近岸区域, 两侧区域正构烷烃含量较低, 在辽河与大辽河之间的区域, 沿海岸线方向, 正构烷烃含量自近岸向外大致呈降低趋势。

(2) 辽河口浅海湿地表层沉积物中正构烷烃以双峰群分布为主, 表示有机质受陆海混合影响, 其中前峰群正构烷烃链长在 C_{13} — C_{21} , 具有偶碳数优势, 主要来源于海洋浮游藻类和细菌的贡献; 后峰群正构烷烃链长在 C_{25} — C_{35} , 具有奇碳数优势, 主要来自陆地高等植物的输入, 其中木本植物来源约占 49%, 草本植物来源约占 39.6%。

(3) 利用正构烷烃的分子组成特征指数对有机质来源进行了深入剖析, 从多个维度揭示辽河口浅海湿地沉积有机质主要来源于陆源输入, 定量估算结果显示陆生植物贡献比例最大, 平均为 $66.41\%\pm 10.74\%$, 可见, 河口湿地生态系统对近岸海区的碳汇贡献巨大。

(4) 奇偶优势指数 OEP 的值以及气相色谱图中石油烃指示物 UCM 的存在, 表明本研究区域可能存在一定程度的石油污染。

参考文献 (References)

- [1] Goñi M A, Ruttner 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.
- [2] Tesi T, Miserocchi S, Goñi M A, et al. Source, transport and fate of terrestrial organic carbon on the western Mediterranean Sea, Gulf of Lions, France[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 105(1-2): 101-117.
- [3] 刘建华, 祁士华, 张干, 等. 湖北梁子湖沉积物正构烷烃与多环芳烃对环境变迁的记录[J]. *地球化学*, 2004, 33(5): 501-506. [LIU Jianhua, QI Shihua, ZHANG Gan, et al. Response of the n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons records in sediments from Lake Liangzi to the environmental change[J]. *Geochimica*, 2004, 33(5): 501-506.]
- [4] 赵梓宇, 朱晓森, 王卓, 等. 辽东湾叶绿素 a 与营养盐分布特征的数值模拟[J]. *大连海洋大学学报*, 2024, 39(1): 134-143. [ZHAO Ziyu, ZHU Xiaosen, WANG Zhuo, et al. Numerical simulation of concentration distribution characteristics of ecological indicators in Liaodong Bay based on Delft3D model[J]. *Journal of Dalian Ocean University*, 2024, 39(1): 134-143.]
- [5] 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志第十四分册[M]. 北京: 海洋出版社, 1998. [Editorial Board of China Bay Survey. *Survey of China Bays (Vol. 14)*[M]. Beijing: China Ocean Press, 1998.]
- [6] 颜凡尘, 郭志全. 辽东湾湿地主要生态问题及其保护对策[J]. *吉林水利*, 2005(5): 17-20. [YAN Fanchen, GUO Zhiquan. Existing main ecology problems and its protection countermeasures in the wetland of Liaodongwan[J]. *Jilin Water Resources*, 2005(5): 17-20.]
- [7] 鲍永恩, 黄水光. 辽河口海口沉积特征及潮滩动态预测[J]. *沉积学报*, 1993, 11(2): 105-112. [BAO Yong'en, HUANG Shuiguang. Sedimentary features of Liaohe estuary and the evolution of dynamics of the tidal banks[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1993, 11(2): 105-112.]
- [8] 杨俊鹏. 辽河口潮滩沉积物元素地球化学特征及其环境效应[D]. 中国地质大学(北京)博士学位论文, 2011. [YANG Junpeng. Geochemical characteristics of the sediment elements and its environmental efficiencies in the Liao River estuary[D]. Doctor Dissertation of China University of Geosciences (Beijing), 2011.]
- [9] 刘恒魁. 辽东湾近岸水域海流特征分析[J]. *海洋科学*, 1990, 1(2): 22-27. [LIU Hengkui. Analysis of current characteristics of the coastal shallow water area in Liaodong bay[J]. *Marine Sciences*, 1990, 1(2): 22-27.]
- [10] Wu Y, Zhang J, Mi T Z, 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.
- [11] 朱纯, 潘建明, 卢冰, 等. 长江、老黄河口及东海陆架沉积有机质物源指标及有机碳的沉积环境[J]. *海洋学研究*, 2005, 23(3): 36-46. [ZHU Chun, PAN Jianming, LU Bing, et al. Source indication and accumulative effect of sedimentary organic matter in the Changjiang Estuary, the old Huanghe River subaqueous delta and the East China Sea shelf[J]. *Journal of Marine Sciences*, 2005, 23(3): 36-46.]
- [12] 李凤, 徐刚, 贺行良, 等. 东海近岸表层沉积物中正构烷烃的组成、分布及来源分析[J]. *海洋环境科学*, 2016, 35(3): 398-403. [LI Feng, XU Gang, HE Xingliang, et al. Composition, distribution and source of N-alkanes in surface sediments from the coast of East China Sea[J]. *Marine Environmental Science*, 2016, 35(3): 398-403.]
- [13] Silliman J E, Schelske C L. Saturated hydrocarbons in the sediments of Lake Apopka, Florida[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(2): 253-260.
- [14] Lin T, Ye S Y, Ma C L, et al. Sources and preservation of organic matter in soils of the wetlands in the Liaohe (Liao River) Delta, North China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 71(1-2): 276-285.
- [15] 庞国涛, 杨源祯, 张晓磊, 等. 广西珍珠湾红树林湿地沉积物烃类物质的分布及来源解析[J]. *海洋地质前沿*, 2023, 39(8): 70-77. [PANG Guotao, YANG Yuanzhen, ZHANG Xiaolei, et al. Distribution and source analysis of hydrocarbons in sediments of Zhenzhu Bay

- Mangrove Wetland in Guangxi[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2023, 39(8): 70-77.]
- [16] 田皓文. 长江口湿地沉积物生物标志物特征及其碳库来源指示意义[D]. 华东师范大学硕士学位论文, 2022. [TIAN Haowen. Characteristics of biomarkers in wetland sediments of Yangtze Estuary and their significance in indicating the source of carbon pool[D]. Master Dissertation of East China Normal University, 2022.]
- [17] 崔琳琳, 王旭, 沈吉, 等. 末次盛冰期以来泸沽湖沉积记录的正构烷烃分布特征和单体碳同位素组成及其古植被意义[J]. *第四纪研究*, 2015, 35(4): 871-880. [CUI Linlin, WANG Xu, SHEN Ji, et al. Changes in distribution and compound-specific carbon isotope compositions of *n*-alkanes as recorded in Lugu Lake sediments from southwestern China since last glacial maximum and implications for paleovegetation evolution[J]. *Quaternary Sciences*, 2015, 35(4): 871-880.]
- [18] Cranwell P A. Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change[J]. *Freshwater Biology*, 1973, 3(3): 259-265.
- [19] Cranwell P A. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake[J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 7(1): 25-37.
- [20] Pavlova A, Papazova D. Oil-spill identification by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2003, 41(5): 271-273.
- [21] 吴金浩, 刘桂英, 王年斌, 等. 辽东湾北部海域表层沉积物氧化还原电位及其主要影响因素[J]. *沉积学报*, 2012, 30(2): 333-339. [WU Jinhao, LIU Guiying, WANG Nianbin, et al. The Eh in surface sediments in the northern of Liaodong bay and its main influencing factors[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(2): 333-339.]
- [22] 马志强, 周遵春, 薛克, 等. 辽东湾北部海区初级生产力与渔业资源的关系[J]. *水产科学*, 2004, 23(4): 12-15. [MA Zhiqiang, ZHOU Zunchun, XUE Ke, et al. The relationship between the primary production and fishery resources in the northern waters of Liaodong bay[J]. *Fisheries Science*, 2004, 23(4): 12-15.]
- [23] Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes[J]. *Science*, 1967, 156(3780): 1322-1335.
- [24] Duan Y. Organic geochemistry of recent marine sediments from the Nansha Sea, China[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(2-3): 159-167.
- [25] 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.]
- [26] 苏丹, 王彤, 刘兰岚, 等. 辽河流域工业废水污染物排放的时空变化规律研究[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(12): 2953-2959. [SU Dan, WANG Tong, LIU Lanlan, et al. Research on the spatio-temporal variation of pollutant discharged from industrial wastewater in the Liaoh River Basin[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(12): 2953-2959.]
- [27] Meyers P A, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 1993, 20(7): 867-900.
- [28] Feagin R A, Forbrich I, Huff T P, et al. Tidal wetland gross primary production across the continental United States, 2000-2019[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2020, 34(2): e2019GB006349.
- [29] Ding Y, Wang D Q, Chen S, et al. Source identification and estimation of organic carbon in the intertidal wetlands of the eastern coast of China[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2022, 127(6): e2022JG006822.