

海洋沉积物腐植质

纪明侯 曹文达

(中国科学院海洋研究所)

海洋中的溶解有机物, 通过溶解有机物与颗粒有机物的平衡过程形成颗粒有机物, 或者被吸附到颗粒有机物(包括生物排泄物和碎屑)和粘土悬浮物上, 最终缓慢地沉向海底, 加上沉下的生物死骸, 构成沉积物的有机组分。其中50—80%为腐植质^[2]。有机物在沉积物中虽只有1—3%^[3], 但它们在沉积柱中的各种地质、地球化学和化学过程的作用, 却远远超过它们本身重量的重要性。海洋腐植质的形成开始于水柱中, 而在沉积物中仍继续进行。它们在沉积物中的形成和消长受诸如离开陆地的距离、水深、水化学条件、生物生产力、沉积物颗粒大小等各种因素所制约。

1. 海洋沉积物腐植质的分离

一般土壤腐植质的分离步骤是: 土壤先用0.5 N NaOH溶液提取, 不溶部分为胡敏素, 提取液经酸化至pH为1, 所得沉淀物即为腐植酸(HA), 留在溶液中的为富里酸(FA)。海洋沉积物中的腐植质也可用此法分离, 但因含有游离的金属络合物和紧密地与矿物结合的络合物, 如以NaOH直接提取, 则两种形态的腐植质都混溶在一起; 如先以 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 提取, 可将游离部分先溶出, 然后以NaOH提取才能将结合态者溶出。下图即为Pierce等(1972)提出的步骤, 以 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和NaOH分别将游离态和结合态腐植质络合物提取出来。

2. 海洋沉积物腐植质的化学组成与性质

海洋沉积物腐植质的化学性质与结构随沉

据, 不必用到前一天或后一天的资料, 比用24小时观测记录平均或采用杜德逊、鲁斯特公式更简便, 根据我国沿海几种类型海港之实测资

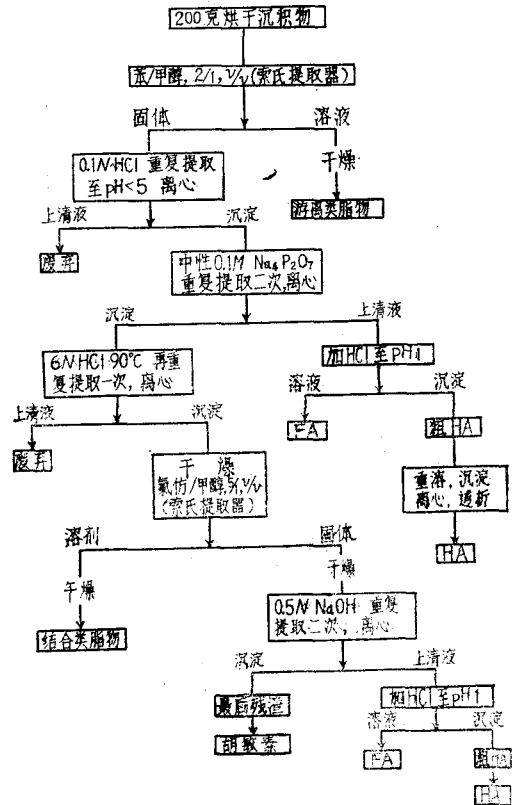


图 海洋沉积物腐植质的分离

积物的年代和沉积环境的类型而变化。但有一些特性对所有腐植质是共同的, 即在结构上, 它们都是与含碳、氧、氮、硫的杂环物相缩合的芳香体系。其外层结构是由各种官能团如羧基、羟基、酚羟基、乙酰基、甲氧基和氨基等组成的, 这些基团使这些化合物具有特殊的反应性。Rashid^[2]将沉积物腐植质的物理化学性质的多次测定数据范围汇总如表1。

沉积物的缺氧条件能促进氢含量的增加, 并影响缩合度。其氮含量较高, 则可能是由于

料进行验证表明, 用此公式计算月平均海面 and 年平均海面可满足实用上的要求。

(参考文献略)

表1-1 海洋沉积物腐植质的某些物理化学特性

腐植质	化学元素 (%)					官能团 (N/g有机物)					
	C	H	N	O	C/H	总酸度	羧基	酚羟基	醇羟基	羰基	醛
HA	50.2—63.8	5.5—7.0	3.6—5.6	24.1—40.6	7.8—10.8	2.0—7.0	2.0—5.0	0.0—2.5	0.0—3.0	3.0—6.0	1.8—2.8
FA	38.4—48.7	4.3—6.6	2.6—5.2	41.8—54.5	6.9—8.9	2.0—5.5	1.0—4.0	0.0—1.0	未测	3.0—6.0	2.4—4.7

表1-2 海洋沉积物腐植质的某些物理化学特性

腐植质	氨基酸含量 (mg/g有机物)						分子量范围 (有机物中的%)				E ₄ /E ₆ 值 ¹⁾
	碱性氨基酸	酸性氨基酸	中性氨基酸	芳香氨基酸	含硫氨基酸	总量	<1万	1—10万	10—20万	>20万	
HA	15.2—18.3	25.5—25.6	41.6—44.8	8.7—9.8	3.7—3.8	9.8—100	27—41	5—22	12—25	25—40	3.71—5.81
FA	7.5	25.7	29.2	9.5	4.6	76.5	100	无	无	无	

1) E₄/E₆值=E₄₆₅/E₆₆₅比值。

表2 海洋沉积物中HA的产率及元素分析 (水解前含量)

样品号	采样海区	采样水深 (m)	沉积厚度 (cm)	对于沉积计		$\frac{C_{HA}}{C_{有机}} \cdot 100$	组成分析 (对HA%)							
				有机碳 (%)	HA得率 (%)		C	H	N	O	P	S	灰分	H/C
1	日本海	1—1.5	0—15	1.56	0.810	30.2	58.11	4.88	4.52	29.90	0.14	2.45	1.64	1.00
2	东海	276	0—10	0.77	0.136	9.9	56.28	6.32	4.81	31.57	0.26	0.76	无	1.35
3	日本海	3000	0—10	1.00	0.387	17.9	59.76	4.67	5.07	29.65	0.32	0.53	2.20	0.94
4	太平洋 (日本东部)	5000	0—20	0.64	0.186	17.3	59.66	4.98	6.24	27.66	0.74	0.72	3.03	1.00

蛋白质水解不完全和存在着生物体所致。

通常,腐植质的总酸度取决于羧基和酚羟基的活性,海洋沉积物腐植质中酚羟基含量较低,故主要决定于羧基含量。羧基浓度为1—5 m·eq/g有机物,参与沉积物地球化学上的大量有机-泥土和有机-金属反应。羰基进行着缓慢的氧化过程,转变成为羧基。醛基参与缩合、氧化还原反应,以及有机物与无机物组分的反应,生成有机-泥土和有机-金属络合物。沉积物腐植质中的氨基酸是外层结构的主

要成份,在其酸水解物中共测出17种氨基酸,每克腐植质的氨基酸总含量为76.5—99.9mg。

表3 海洋沉积物中HA的水解物组分 (%)

样品号	氨基酸	总N	碳水化合物	含氧官能团 (m·eq/g)				
				总酸度	羧基	羟基	甲氧基	羰基
1	26.29	7.40	7.30	4.80	3.35	1.45	1.45	3.22
2	7.04	7.46	15.00	5.36	4.61	0.75	0.95	1.65
3	4.19	5.09	11.07	6.43	6.01	0.41	0.41	2.13
4	6.12	8.90	8.30	5.60	5.51	0.09	0.42	1.75

1) 同表2。

即氨基酸占沉积物腐植质重量的 7.5—10%。其中中性和酸性氨基酸占多数。甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸和缬氨酸占总氨基酸量的 30—35%。它们在低温条件下能稳定地存在达数百万年以上。还有 10—15% 的氨基酸为缬氨酸、脯氨酸和亮氨酸，具有很高的热稳定性。在分子量方面，FA 较低，一般在 1 万以下；HA 较高，约有 25—40%，大于 20 万。E₄/E₆ 比值一般随着腐植化和缩合度的增高而降低。沉积物的 E₄/E₆ 为 3.71—5.81，比土壤的 E₄/E₆ 为 2.2—5.0 的缩合度要低。Василевская 等人^[5]对四份西太平洋深海和近海沉积物中的腐植酸的化学组成进行了研究，结果如表 2，3，4。

表 4 海洋沉积物 HA 水解液中氨基酸的组分 (%)

样品号	中性氨基酸	酸性氨基酸	碱性氨基酸	芳香族氨基酸	含硫氨基酸	氨基酸
1	46.54	28.98	5.45	7.19	5.48	2.00
2	31.59	17.95	5.50	6.60	11.56	14.87
3	36.09	22.98	5.68	4.16	9.65	8.73
4	25.47	12.07	10.42	9.25	9.09	20.99

1) 同表 2。

海洋沉积物 HA 各样品的氮含量比土壤中的高，氮和磷含量都随大洋深度而增加。近海沉积物中 HA 的硫含量高，表明该地区进行着活跃的硫酸盐还原过程。样品 2 是从太平洋亚热带采取的，氢含量高，H/C 比也高。近岸样品 1 的 HA 中含有最高量的氨基酸，与土壤和泥炭中的相近，其水解液中中性和酸性氨基酸较多；深水样品中碱性和芳香族氨基酸比例有增多的趋势。陆地土壤和泥炭的 HA 与沉积物 HA 之间在官能团含量上有很大差异，前者含有大量游离和甲基化酚羟的多酚物质，但沉积物中，以浮游植物为来源的 HA 则很少含这些官能团。近岸样品 1 的 HA 中酚羟基和甲氧基含量高，表明高等植物的木质素参与了 HA 的结构形成。

沉积物中的 HA/FA 随沉积柱的深度而有

变化。Rashid 等^[3]对加拿大 Scotian 陆架的沉积物表面以及 Labrador 陆架从表层到 10m 左右的深层进行了测定，结果如表 5 所示。

表 5 不同深度沉积物中腐植质的提取及表征

深度 (cm)	有机碳 (%)	提取的 HA (对有机物的 %)	HA/FA	E ₄ /E ₆
对照样品——Scotian 陆架				
表面	0.7	50—60	1.5—2.0	2.3—2.4
	2.5			
Labrador 陆架的沉积柱				
0—15	1.2	68.3	12.5	3.7
50—60	0.8	56.5	5.5	4.7
100—100	0.5	89.9	8.8	3.7
220—230	0.3	64.9	5.3	4.3
552—562	0.3	94.6	4.8	4.1
793—803	0.3	—	7.3	3.9
1017—1027	0.3	93.9	5.7	4.7

在深层，HA 的提取量达总有机物的 90% 以上，这表明氧化程度低；而在正常有氧环境中腐植质高度氧化，化学反应官能团丰富，有机物与无机成份结合牢固，不易提取，故在 Scotian 陆架的沉积表面的 HA 不超过 50—60%，Labrador 陆架的表层也只有 68.3。对腐植质分级为 HA 和 FA 的结果表明，HA 占优势的地方是还原性沉积物；而 FA 多的地方为氧化性环境。表 6 中沉积柱的 HA/FA 比值一般为 4.8—

表 6 沉积柱中腐植酸的元素成份

深度 (cm)	元素成份 (%)		
	C	H	N
对照样品——Scotian 陆架			
表面	52.8	5.7	3.6
	55.7	7.0	3.5
Labrador 陆架的沉积柱			
0—15	49.5	6.5	3.9
50—60	47.3	5.5	3.4
100—110	47.4	5.9	3.1
552—562	50.0	5.6	1.9
793—803	46.3	6.1	1.8
1017—1027	41.3	4.7	1.6

表7 沉积物HA经水解后在sephadex上凝胶层析所得各部分的分子量分布(%)

样品号	被凝胶保留部分				流出部分
	G-25 <5000	G-50 5000—10000	G-100 10000—100000	G-200 100000—200000	G-200 >200000
1	52.3	12.7	24.8	0.5	9.7
2	25.6	—	3.0	46.5	24.8
3	17.3	50.0	4.2	23.5	4.9
4	24.0	21.7	2.1	39.2	14.0

1) 同表2。

12.5, 但正常环境下, 表面沉积物的 HA/FA 为1.5—2.0, 这说明沉积柱中缺氧。沉积表面的 E_4/E_6 比沉积柱的低, 这说明HA在缺氧环境下缩合程度较低。HA元素分析值(表6)表明沉积柱的碳在41.3—50.0%的范围, 表面>50%; 氮含量则随深度而降低。

沉积物HA经水解后, 在sephadex (以二甲基亚砷处理) 上进行凝胶层析^[5], 由所分离的各部分(表7)表明, 样品1的半数以上为低分子量物质(<5000), 极少量达20万。而深水样品中高分子量(20万)者较多。

Nissenbaum等(1972)对美国加利福尼亚州许多盆地, 太平洋、大西洋等海域的沉积物HA中的碳、氢、氮、氧、硫, 以及 $\delta^{13}\text{C}\%$ 和 $\delta^{34}\text{S}\%$ 进行了测定。大部分样品的测定范围是: C为52—56%, H为5.0—6.1%, C/N为8.4—10。海洋沉积物HA与陆地HA的碳和氢含量大致相似, 前者通常含有多量硫和氮。硫含量可高达6%, C/N一般为9.4—14.2。而亚马逊河沉积物中只有<0.2%硫。陆地土壤HA中硫为0.4—1.1%, FA为0.1—1.7% (Steelink, 1977)。海洋沉积物中HA的 $\delta^{13}\text{C}\%$ 范围为-20—-22‰, 而土壤HA的 $\delta^{13}\text{C}$ 值因与植物来源有关, 通常在-25—-26‰范围。许多沉积物样品中FA的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比相应的HA重1—2‰。海洋沉积物HA的 $\delta^{34}\text{S}$ 值³⁾为-8—+3.6‰范围, 一般为负值; 陆地土壤、泥炭的HA的 $\delta^{34}\text{S}$ 为正值, 如+2.3—+4.2‰。但有的盆地沉积物HA的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为正值, 如

+3.6‰, 这是因为陆地带来的碎屑物质所致。

3. 海洋沉积物腐植质的化学结构

Василевская等^[5]对四份西太平洋深海和近海沉积物(见表2)中腐植酸预先进行甲基化, 使HA的酚羟基得到保护, 然后用 KMnO_4 氧化, 以GLC和GC-MS法研究了各

产物的化学结构, 测出了35种酸的甲酯, 即: 乙二酸, 己酸, 丁二酸, 苯甲酸, 癸酸, 戊二酸, 己二酸, 庚二酸, 对-甲氧基苯甲酸, 辛二酸, 1,2-苯二羧酸, 1,3-苯二羧酸, 壬二酸, 3,4-二甲氧基苯甲酸, 癸二酸, 3,4,5-三甲氧基苯甲酸, 5-甲氧基-1,3-苯二羧酸, 4-甲氧基-1,3-苯二羧酸, 1,2,3-苯三羧酸, 1,2,4-苯三羧酸, 3,4-二甲氧基-1,3-甲二羧酸, 1,3,5-苯三羧酸, 3-甲氧基-1,2,4-苯三羧酸, 4-甲氧基-1,2,3-苯三羧酸, 5-甲氧基-1,2,4-苯三羧酸, 1,2,3,4-苯四羧酸, 1,2,4,5-苯四羧酸, 1,2,3,5-苯四羧酸, 3-甲氧基-1,2,4,5-苯四羧酸, 4-甲氧基-1,2,3,5-苯四羧酸, 5-甲氧基-1,2,3,4-苯四羧酸, 苯五羧酸, 甲氧基五羧酸, 乙氧基苯五羧酸, 苯-1,2,3,4,5,6-六羧酸等, 并作了定量分析。四个沉积物样品(1,2,3,4号)的各产物的总和分别为198, 306, 339, 168mg/gHA。形成沉积物HA的苯羧酸的多样化也反映出其结构是极为复杂的。

4. 海洋腐植质的生成及其地球化学意义

关于陆地土壤中的腐植质的形成机理, 至

$$2) \quad \delta^{13}\text{C} = \left[\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}(\text{样品中})}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}(\text{标准中})} - 1 \right] \times 1000;$$

$$3) \quad \delta^{34}\text{S} = \left[\frac{^{34}\text{S}/^{32}\text{S}(\text{样品中})}{^{34}\text{S}/^{32}\text{S}(\text{标准中})} - 1 \right] \times 1000.$$

今已有多种学说,但还没有肯定的结论。海洋中能形成腐植质的有机物是由浮游植物、动物和海藻等以分泌物、胞外消耗、分解产物等形式排到海水中的。主要成份为:氨基酸、碳水化合物、脂类、酚类化合物和色素等。它们在海水或沉积物中可能经过Maillard缩合反应,糖和氨基酸互相缩合,并伴随着糖环化而生成氢化芳族酸和羟基芳族酸等各种中间化合物。近岸的海水和沉积物因受陆源影响较大,土壤腐植质的化学特性有时较为明显。土壤腐植质在河口与海水相遇,发生选择性沉淀,HA中的大分子量部分先形成沉淀。河水入海后,水体中实际上主要留下低分子量部分(Prakash, 1972)。

据Kalle (1966) 和Nissenbaum(1974)的意见,只是氨基酸与糖进行聚合反应,尚不能说明海水腐植质中长链脂肪结构的高含量,可能是脂类组分通过酯或酰胺键,或者通过形成醚键的不饱和点参与了腐植质的形成。经过各种反应生成的腐植质反过来又可作为聚集中心和聚合点。脂类为腐植质的疏水点,通过在双键上的聚合反应和在羧基上形成的酰胺和酯而互相结合,因各种官能团彼此很靠近,聚合反应将进一步导致交链和分子内部反应。在近岸,底栖大型褐藻在生长过程中,向海水中不断分泌出的多酚类化合物、碳水化合物、氨基酸等,在氧和其他化学物质存在下,它们能发展成带黄色的腐植质。它们与陆源腐植质和海洋浮游植物来源腐植质互相结合,形成更为复杂的化学结构。

海水与沉积物中腐植质上的各种活性官能团特别是外层结构中的大量氨基酸多数较稳定,以氨基和羧基同金属以螯合状态相结合。Schnitzer报道^[4],FA分子的60%是官能团,故FA对许多阳离子具有强亲和力。海洋沉积物中多至90%的阳离子交换容量是由于腐植质的原因^[1]。由此可见,腐植质对金属离子的稳定和平衡有密切关系,并且对沉积物中各种金属离子的迁移、重新分布和富集等地球化学过程起着极为重要的作用。

从热力学观点看,溶于海水中的大分子化合物不论其性质如何,都可能转变成悬浮物。溶解度的降低,是由于在天然水中的气-水或水-固等相与相之间的界面上发生脱水的缘故。已证实,向海水中通气时溶解有机物(DOM)可生成悬浮的有机聚集物。在有细菌和高分子化合物存在下,尤其容易发生聚集反应。海水中形成的金属腐植质络合物会逐渐生成大分子有机聚集体,或吸附到粘土矿物上,缓慢地沉向海底。它们对生物降解和生化氧化相当稳定。这可能是因为腐植质结构中有有毒单元,或有机物重排以致不能被酶降解,也可能是可利用的有机物被深深地保护到腐植质结构内部,而它的外层已被降解,变得更有抵制力。

溶解腐植质和其它有机物在它们被吸收到其它物体上或变成不溶性下沉之前,体积可逐渐增大,被滤食性生物吞食转变成粪便粒,再沉向海底。沉积物中除HA和FA外,还会有纤维降解产物缩合成的其它可溶性络合物,它们继续聚合,伴随着某些化学改性,形成不溶性FA,参加成岩作用。经过脱氢、闭环、芳族化等化学变化,分子量增加,形成HA分子。进一步的成岩作用将使这些有机物在高压缺氧的环境中仍进行着复杂的合成、分解等的化学改性,生成具有更复杂结构的有经济价值的油母岩。与此同时,也将有大量无机金属离子、二氧化碳、磷、氮等溶解物质又被释放到海水中,再度被浮游生物、微生物等所利用。甲烷是沉积物中有机物的嫌气细菌分解的副产品^[3]。

虽然海洋腐植质对海洋环境保护、海洋生态学、沉积成岩作用以及油、气的形成有极重要的作用,但由于其化学结构复杂,提取、分离和化学表征又较困难,故研究者较少。近年来,随着人们对海洋腐植质认识的逐渐加深,对它的研究也越来越引起重视,已成为海洋化学工作者的重要研究课题。对腐植质的来源、分布、转移、化学成份、结构和化学反应等的研究将对地球化学概念提出新的见解,而且很可能为开发海洋矿物、油、气资源作出重要贡献。

海洋环境中铈的分析方法简评

李培泉

(中国科学院海洋研究所)

在研究海洋放射性污染时, ^{141}Ce ($T^{1/2}=32.5$ 天), ^{144}Ce ($T^{1/2}=285$ 天) 的放射性测定也是一个重要的项目, 因为它们核裂变过程中产额较高, 而且在1—3年内的大气沉降物中占有较大的比例。为了研究这两个同位素进入海洋后的运动规律, 需要对天然铈的含量及其变化作一了解。因此, 了解铈的分析方法是有意义的, 也是必要的。

铈在稀土元素中占有重要位置。自然界中, 稀土元素都是很分散的, 主要以卤化物、氧化物(主要为含铈、铈的复氧化物)、碳酸盐、硅酸盐形式存在, 在海水中主要以氢氧化铈形式存在。海水中的铈含量一般为 $(1-5) \times 10^{-6}$ 毫克/升范围内。在石灰质型的沉积物中, 铈含量为 3.5×10^{-3} 毫克/千克; 在粘土质型沉积物中, 含量为 3.45×10^{-2} 毫克/千克。

铈具有较易生成稳定的四价状态的特点, 其它稀土元素则不具备, 故可以单独从其它稀土元素中分离出来, 同时, 也可和其它非稀土元素分离开。目前铈的测定方法有重量法、容量法、比色法、紫外分光光度法、x射线荧光光谱法、中子活化法等, 下面就其中几种方法作一简略介绍。

一、容量法

该法是根据铈的氧化还原反应进行的, 样

品用氧化剂(氧化剂可以用高硫酸铵、铈酸钠或二氧化铅等)将铈氧化成高价铈, 然后用标准的还原剂(如二价铁的标准溶液或硫酸亚铁等)进行滴定。在将样品制成溶液后, 先用草酸盐法形成稀土元素的沉淀, 继之在550—600°C下将草酸盐灼烧成氧化物, 再用2:1硝酸溶解之。为了防止二氧化铈不易溶解, 需加过氧化氢, 待全部溶解后, 蒸发、浓缩到较小体积, 以赶走过量的硝酸。加入10%的硫酸100毫升(氧化时的介质)、1%的硝酸银5毫升(作催化剂)和高硫酸铵数克以进行氧化, 在电热板上煮沸5—10分钟, 破坏过量的高硫酸铵, 冷至室温, 加入几滴邻二氮菲指示剂, 以硫酸亚铁铵标准溶液滴定到刚呈红色为止。这种方法适于含铈的矿物性物质或富铈的沉积物。

应用此法时, 酸度不可太高(高硫酸铵分解生成过氧化氢, 重新将铈还原为三价), 也不能太低(容易生成碱式硫酸铈沉淀)。如用铈酸钠为氧化剂时, 酸度太低, 铈酸盐容易水解; 如果用二氧化铅, 则可避免以上问题的发生。此时, 指示剂需要用邻二氮菲或 α, α' -联吡啶, 用亚铁盐标准溶液滴定到溶液由黄色变成红色, 即为终点。

如用二苯胺磺酸钠时, 终点的溶液颜色由紫色变为浅黄绿色。

四价铈也可以用抗坏血酸为还原剂进行滴定, 滴定应在有氨基乙酸-盐酸-氯化钠为缓冲

参 考 文 献

- [1] Rashid, M. A., 1969. Maritime Sediments 5:44—50.
- [2] Rashid, M. A., 1974. Geol. Surv. Can. paper 74-30, pp.123—132.
- [3] Rashid, M. A., 1975. Bedford Institute of

- Oceanography Ocean Science Reviews, vol. 3, 1973/74, pp. 43—51.
- [4] Schnitzer, M., 1971. In "Organic Compounds in aquatic Environments", 638 p. (eds. Faust, S. J. et al.) Marcel Dekker, Inc., New York.
- [5] Василевская, Н. А., И ДР. 1977. Океанология 17: 459—469.