

东海大陆架沉积物中 类脂和腐植物的研究

唐运千 堇 敏 朱凤冠

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州)

海洋有机物质包含有类脂化合物、氨基酸蛋白质、多糖物和腐植物质等等。现代沉积物中尤其是海相三角洲中存在着与石油相似的烃类化合物。海洋中腐植物质的存在不仅涉及到海洋食物链和有机物地球化学循环, 并且还在于腐植物质与金属元素形成络合物的能力。

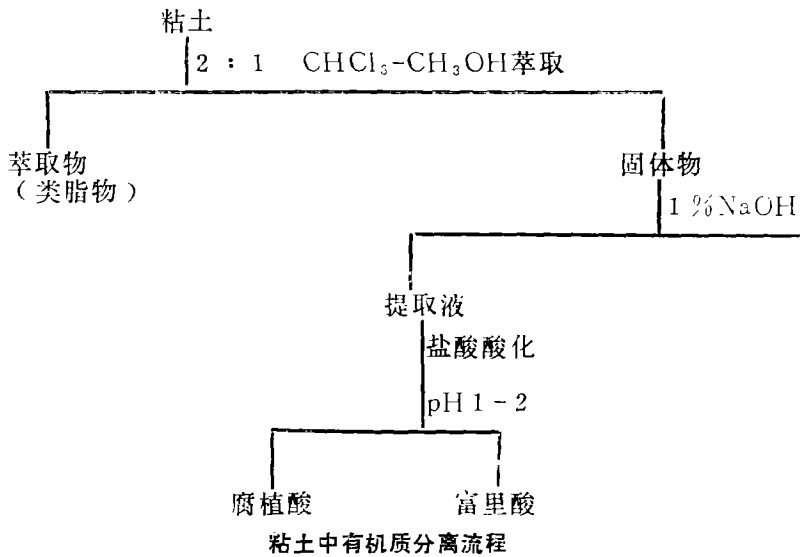
由于近代仪器设备的发展和利用, 海洋有机地球化学已逐渐发展为一门新的分支学科。国外在上述诸方面进行了不少工作, 并且已取得了一些成效。国内有关海洋沉积有机地球化学方面的研究, 还处于开始阶段。

本文主要对十个站位的东海表层沉积物中类脂物和腐植物质(腐植酸和富里酸)进行了研究。以了解它们的分布情况, 从而为今后深入研究提供基础。

一、实验部份

1. 试样的采集和分离

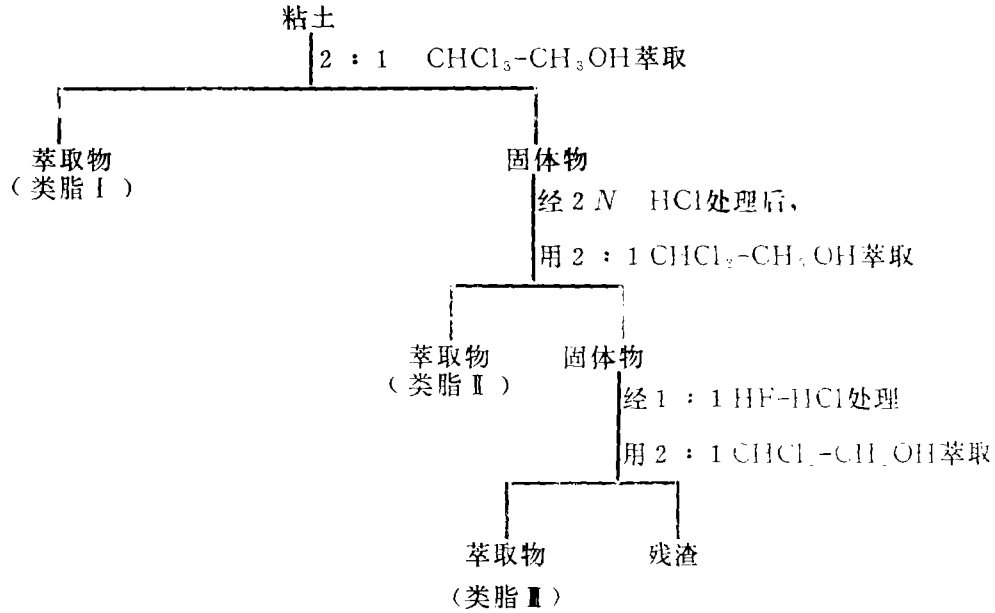
1) 沉积物样 分别采自1980年7月和1981年8月, 采用 0.25 m^3 抓斗取样器采集表层沉积物¹⁾, 经提纯粘土(粒度 < 4 微米), 干燥, 并按下述流程分离。



粘土中有机质分离流程
Separation of organic matters in clays

1) 样品由我所地质室提供

2)类脂化合物 粘土矿物可分离成游离型(类脂 I)和结合型(类脂 II和 III)类脂化合物。



类脂化合物分离流程

Procedure of lipid compounds separation

在通常情况下,类脂物即指类脂 I,经皂化反应,分离掉脂肪酸,然后用乙醚萃取,分离成烃类和脂肪醇,烃类物经柱层析,石油醚洗脱物用气相色谱鉴定。

3)腐植物质 1%NaOH抽提液用盐酸酸化,pH值调整为1—2,离心分离为富里酸溶液和腐植酸,将腐植酸干燥。

富里酸溶液用GDX-102高分子多孔微球柱吸附,依次以NH₄OH和乙醇洗脱,分别得NH₄OH和乙醇洗脱液。

2.性质检定

1)含氧官能团 采用氢氧化钡和醋酸钙方法测定总酸性基和羧基含量。酚羟基为总酸性基和羧基的差值。

2)E₄/E₆ 腐植酸或富里酸溶解于0.05 NNaHCO₃溶液(浓度为40ppm),在国产721型分光光度计上分别测定在465mμ(E₄)和665mμ(E₆)处的吸光度,并求出两者之比。

3)碳氢分析 采用湖南邵阳微波设备厂的ZWF-1型碳氢分析仪。

4)红外光谱 试样用溴化钾压片,在美国599-B型红外分光光度计上测定。

5)X光衍射 粉末及甘油饱和样用涂片方法,在国产BD-74型X射线衍射仪上测定。

二、结果和讨论

1.一般性质

本区为长江口、杭州湾外近海，陆架北部的虎皮礁以东区域（图1）。沉积物主要为泥质粉砂、粉砂质泥，与现代物源相连。

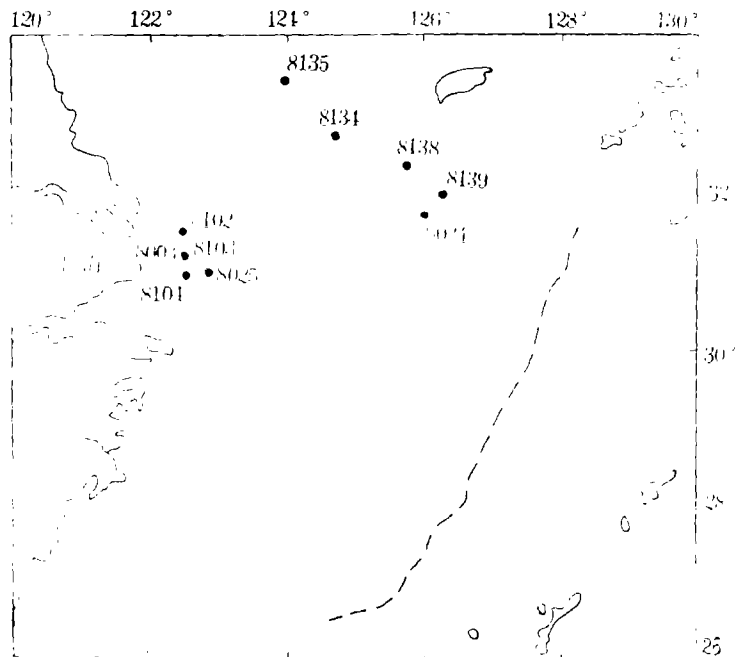


图1 采样位置示意图

Figure 1 Sketch of sampled location

粘土矿物经X射线衍射检定，主要由伊利石、蒙脱石、高岭石和绿泥石组成，伊利石含量在62—77%。

表1 粘土矿物组成表(%)

Table 1 Composition of clay minerals

站号	蒙脱石	伊利石	高岭石	绿泥石
8101	5.9	74.8	9.5	9.8
8102	6.2	77.4	7.1	9.5
8103	6.2	71.7	8.8	10.8
8104	8.2	61.3	11.1	11.4
8105	11.9	65.7	8.8	12.0
8106	8.1	69.8	10.3	11.3
8135	15.7	60.5	9.9	10.7
8137	14.1	65.9	9.1	10.5
8138	11.1	62.2	9.7	11.8
8139	11.1	65.1	10.5	12.8

从图2可明显看出，随着粘土量的增加，有机质量增多。这是由于泥质颗粒细，容

易造成还原环境，有利于有机质的保存。其中8004、8025、8102、8103和8104号试样临近大陆，直接承受大陆河流输入泥砂，在河口迅速形成三角洲体系，其主要动力条件为长江径流和沿岸流（包括潮流），从而带来较丰富的有机质。8024、8134、8135、8138和8139号试样由于受黄海冷水团带来的细粒物质影响和还原环境下，促成有机物质的聚积。

粘土矿物与有机化合物的相互作用，近年来已引起人们的注意。现代沉积物中大部分为粘土矿物，它能吸附各种类型的有机化合物。有机质与粘土矿物回归式为 $Y = 1.212 + 0.006X$ （ X 、 Y 分别为粘土和有机质的百分含量）该式相关系数 r 为0.82。

表2 粘土物质分析（%）

Table 2 Analysis of clay minerals

站 号	有机碳	有机质	全 氮
8004	0.05	1.28	0.12
8024	0.04	1.62	0.15
8025	0.04	1.47	0.12
8102	0.05	1.34	0.12
8103	0.05	1.37	0.13
8104	0.05	1.34	0.12
8134	0.04	1.54	0.13
8135	0.05	1.54	0.11
8138	0.04	1.60	0.13
8139	0.04	1.54	0.14

有机质

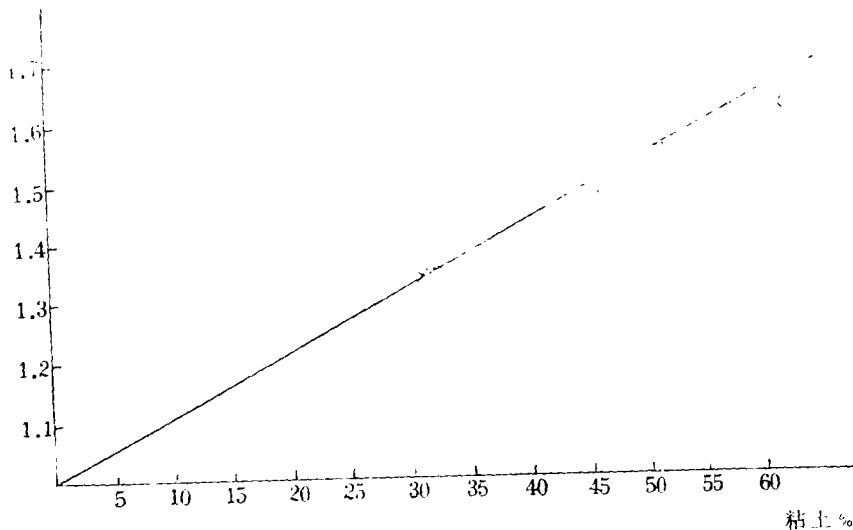


图2 沉积物中有机质与粘土的含量关系图

Figure 2 Relationship between the contents of organic matters and clay in the sediments

粘土矿物中蒙脱石和伊利石量占总量的77—83%，它们由于阳离子类质同象置换程度的不同，而导致了电荷密度和有机化合物的亲合力差异，特别是蒙脱石的表面积大，这意味着其表面自由能大，吸附量亦多。我们试图以求蒙脱石与有机质的关系，发现除8024站位样偏离较大外，各站位样关系式为 $Y = 1.134 + 0.028X$ 。相关系数为0.90。此外，又采用二元回归计算蒙脱石和伊利石与有机质的关系为 $Y = 2.100 + 0.016X_1 - 0.012X_2$ （ X_1 、 X_2 和 Y 分别为蒙脱石、伊利石与有机质的百分含量）。该式相关系数为0.90。

2. 类脂化合物

为了了解海洋沉积物中类脂化合物与粘土矿物的结合情况，我们将类脂化合物分离为类脂 I、II 和 III 即游离类脂物和与碳酸盐及与部分硅酸盐结合的类脂化合物。类脂 I 即通常所谓的类脂物。

8004和8025号样的类脂化合物（类脂 I）占总量的50%以上。而地处黄海环流影响的8024号样，类脂 III 量为其他两个样的1.5~4倍（表3）。8024号样所在地的生物量（个数/平方米）高出1.5~3倍。这些表明，由于环流的影响而促使硅藻生物的繁殖。

表3 类脂化合物的分布

Table 3 Distribution of lipid compounds

站号	类脂化合物（毫克/100克粘土）			
	I	II	III	IV
8004	80	41		34
8024	60	43		84
8025	58	28		17

表征烷烃结构特征的2920、2855、1466和1380 cm^{-1} 吸收峰，结合720 cm^{-1} 的弱吸收判断，类脂化合物主要为烷烃结构（图3）。980、1040和1120 cm^{-1} 为脂肪醇CH的变形振动吸收，但吸收强度较弱，并且不够特征，这表明脂肪醇的结构是处于从属的地位。

1270和1170 cm^{-1} 吸收峰为芳香醚（酯）和高级脂肪酯中的CO振动吸收。

1720 cm^{-1} 的C=O振动吸收属于脂肪酸类。3300和1600 cm^{-1} 吸收峰的增大，系由于KBr压片中含水较多的原因。

三个类脂物的不同点：

类脂 I 含有较多的烷烃物。

类脂 II 中芳烃物稍有增加，芳香醚（酯）物的消失，随之出现1720 cm^{-1} 吸收峰的增大。此表明，与碳酸盐结合的类脂物中含有较多的羧酸物（与类脂 I 比较）。

类脂 III 含有少量的脂肪醇物和较多的脂肪酸物。

类脂 I、II 和 III 萃取以后的粘土物分别经X衍射检定。

图4为粘土与类脂物萃取后残渣的X射线衍射。类脂 I 萃取后的残渣和原样单位晶层间距无明显的变化，但经类脂 I、II 和 III 连续萃取后的残渣有变异，14.25 Å 峰（蒙

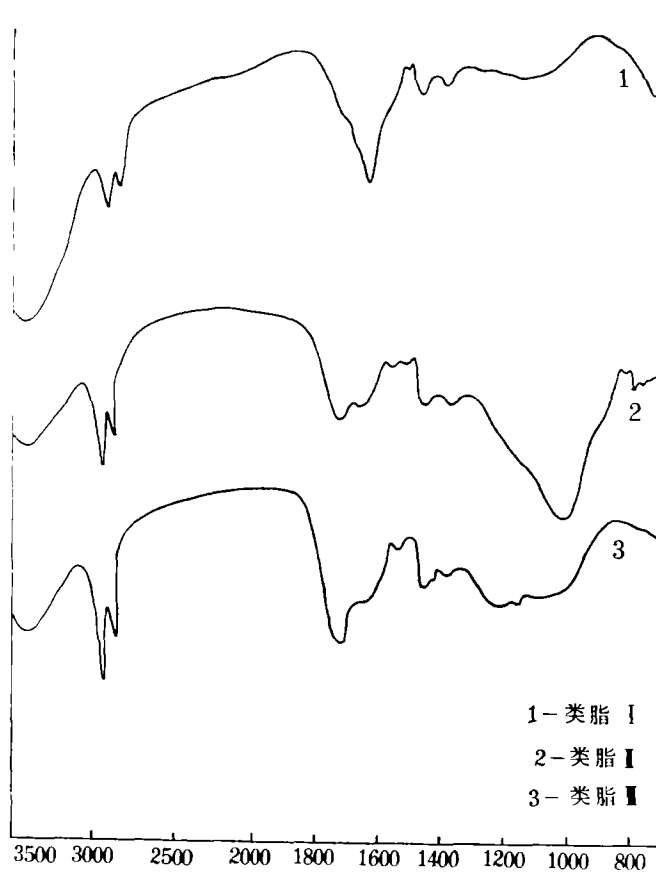


图3 类脂物质的红外光谱图

Figure 3 Infrared spectra of lipids

脱石、绿泥石001面反射)向 10 \AA 附近收缩。这可能是由于有机物连续萃取后,引起层间收缩,由于 HCl-HF 对硅酸盐矿物的溶蚀作用,破坏了粘土矿物的结构,如8004样的 7 \AA 峰趋于消失。

我们又采用甘油方法进一步了解层间域吸附的情形,其结果列于表4。

我们分别对粘土样和处理后的各种粘土矿物进行了红外光谱鉴定(图5)。高岭石的吸收峰比较突出,表现在 3697 cm^{-1} 的OH伸展振动吸收, 693 和 470 cm^{-1} 的Si-O,以及 540 cm^{-1} 的Al-O的强吸收。 $1080-1090 \text{ cm}^{-1}$ 的蒙脱石吸收峰因受干扰而呈微弱的吸收和 $620-630 \text{ cm}^{-1}$ 弱吸收特征。 $820-840$ 和 $1030-1010 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为伊利石之特征峰。此外,粘土矿物中尚有表征方解石的 1435 cm^{-1} 强吸收峰。

对比类脂I、II和III萃取以后的粘土矿物红外光谱,可看出:

游离类脂物被萃取以后的粘土矿物,其图谱与原始粘土样无甚差别。

除去碳酸盐后的粘土,其 1430 cm^{-1} 的强吸收峰和 870 cm^{-1} 峰消失,蒙脱石吸收峰随之稍变强和伊利石的 1030 cm^{-1} 吸收峰变明显。经浓酸处理后,高岭石的 3697 cm^{-1} 特征峰消失。

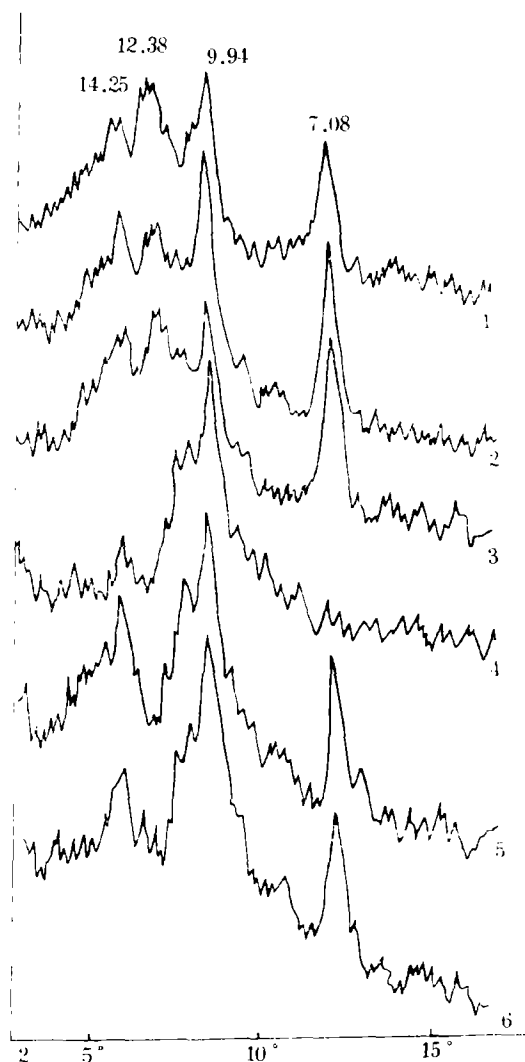


图4 粘土与类脂物萃取后的残渣X-衍射图

Figure 4 X-ray diffraction of clay and lipid after the extraction of residus

3. 腐植物质

腐植物质通常指腐植酸和富里酸，海洋沉积物中这二种酸的化学和物理性质分别叙述于后：

1) 腐植物质的表征 海洋沉积物中的腐植酸性质不同于陆地（土壤、泥炭和褐煤）同类物，碳含量低，氢含量高和C/H原子比值低。

地处长江三角洲的沉积物样(8004、8102和8104)的羧基含量高于南黄海区的8134、8138和8139样。

红外光谱（图6）表明，不同站位的海洋表层沉积物中腐植酸除 $1700-1600\text{cm}^{-1}$ 区

表4 粘土矿物组份分布表

Table 4 Components of clay mineral

站号	土样	18Å-11Å	18Å-10Å	7Å-10Å	蒙脱石	伊利石	高岭石+
					%	%	绿泥石
8104	粘土样	6.93	6.42	0.67	5.0	74.8	19.3
	类脂I残渣	1.11	0.42	0.53	7.0	77.0	15.8
	类脂II残渣	1.57	0.33	0.25	0.8	83.2	9.9
	类脂III残渣				0	100.0	0
8104	粘土样	4.10	0.24	0.34	0.2	77.4	19.3
	类脂I残渣	1.58	0.01	0.19	11.4	74.7	14.4
	类脂II残渣	1.64	0.20	0.37	5.4	82.4	12.1
	类脂III残渣				0	100.0	0
8125	粘土样	4.24	0.54	0.73	8.2	71.2	19.6
	类脂I残渣	4.16	0.35	0.49	6.9	77.8	15.0
	类脂II残渣	1.23	0.30	0.30	6.3	83.5	10.0
	类脂III残渣				0	100.0	0

表5 腐植酸性质(分析基)

Table 5 Chemical property of humic acids

站号	名称	C%	H%	C/H 原子比	总酸性基			E ₄ /E ₆
					羧基	酚基	羟基	
					毫克当量/克			
8004	东海沉积物	49.79	5.54	0.75	6.57	3.48	3.09	5.37
8102	东海沉积物	43.90	5.18	0.71	5.53	2.82	2.71	5.80
8104	东海沉积物	47.75	5.52	0.73	6.04	3.69	2.35	5.10
8131	东海沉积物	53.05	5.98	0.73	4.58	2.94	1.64	5.59
8138	东海沉积物	54.32	6.29	0.71	4.04	2.33	1.71	3.88
8139	东海沉积物	52.08	6.24	0.70	4.00	2.57	1.63	2.58
	土壤	56.7	5.2	0.91	8.7	3.0	5.7	—
	广东江泥炭	62.66	5.07	1.03	6.57	3.95	2.62	4.89
	广东茂名褐煤	60.40	4.25	1.18	6.33	3.71	2.61	4.63

C=O伸展吸收和芳烃C=C振动吸收稍有差别外,其余一些吸收区域的吸收峰基本上相同,如表征羧基的 1720cm^{-1} 吸收峰和酚羟基 $\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 峰以及烷烃CH特征吸收峰(2920 、 2860 、 1460 和 1380cm^{-1} 等等)。

富里酸相应分离为氢氧化铵和乙醇洗脱物,它们的C/H原子比均低于腐植酸。E₄/E₆比值常用作腐植物质的一个综合指标,它与分子大小有关,E₄/E₆越大,分子量越小。但亦有人认为,此比值与腐植物质的芳构化程度有关。

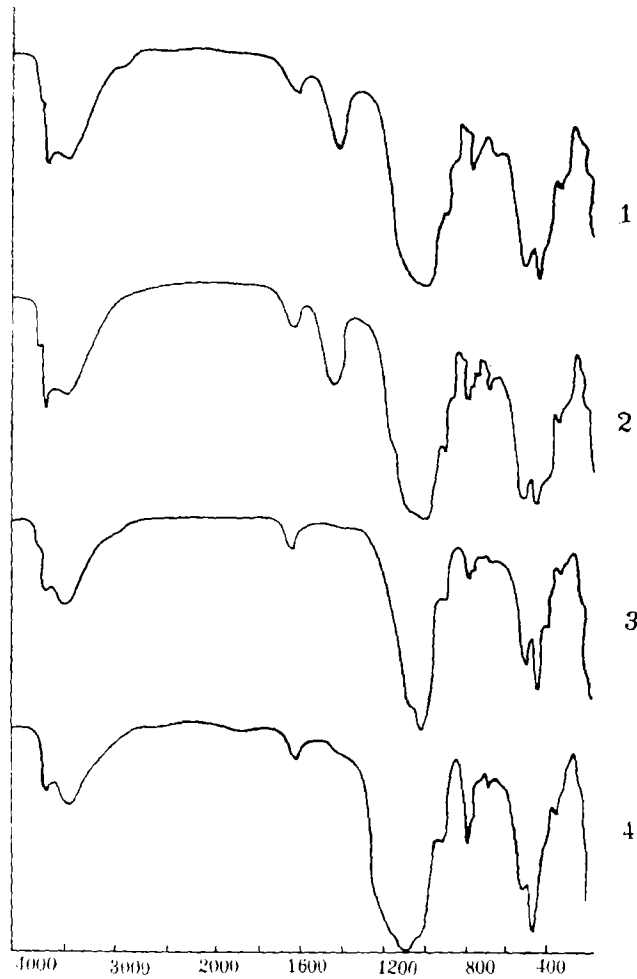


图5 各种粘土矿物的红外光谱图

Figure 5 Infrared spectra of various clay minerals

表6 富里酸性质(分析基)

Table 6 Chemical property of fulvic acids

站号	氢氧化铵洗脱物				乙醇洗脱物			
	C%	H%	C/H原子比	E ₄ /E ₆	C%	H%	C/H原子比	E ₄ /E ₆
8102	38.30	5.61	0.57	11.12	51.69	6.55	0.68	3.24
8104	42.44	6.21	0.57	16.30	51.76	6.60	0.65	7.29
8134	32.10	4.85	0.55	10.15	50.73	6.47	0.65	4.00
8138	39.65	5.58	0.59	15.86	51.01	6.58	0.65	7.86
8139	39.62	5.72	0.58	18.67	50.57	6.54	0.64	6.09

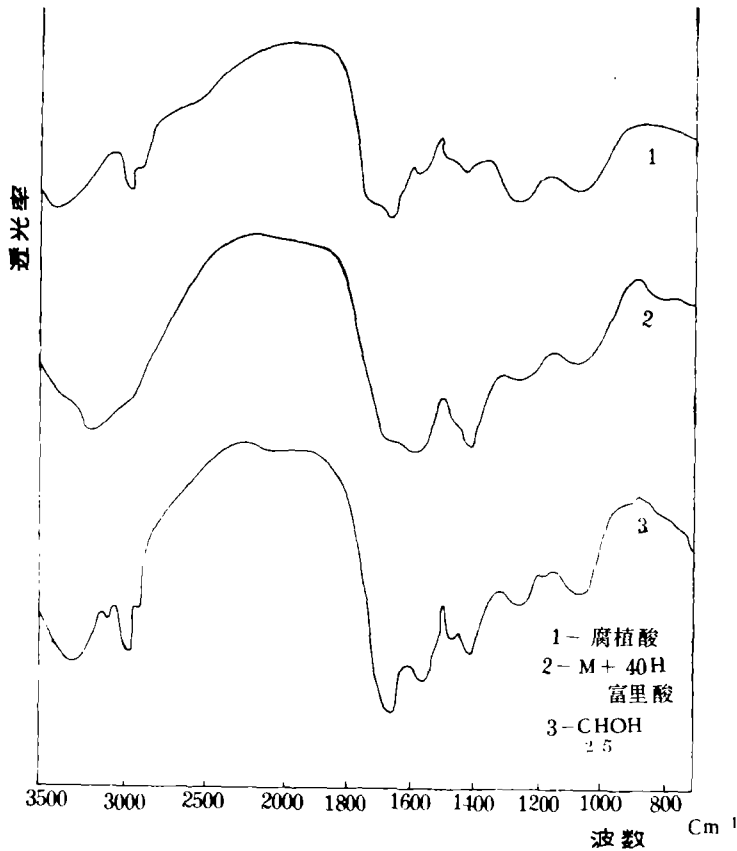


图 6 腐植物质红外光谱图

Figure 6 Infrared spectra of humic substances

表 6 表明, C/H 原子比基本相同, 但 E_4/E_6 相差却甚大。

两个洗脱物均在 $\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 区附近有吸收, 表征为多糖物的伸展振动吸收。

1200cm^{-1} 附近的吸收峰为 COOH 的 C—O 伸展和 OH 变形振动, 1400cm^{-1} 的吸收归属于羧酸离子 (COO^-) 和脂肪 C—H 键振动。但由于氢氧化铵洗脱物中氨未除尽, 而加强了吸收。

1620cm^{-1} 附近的吸收峰, 有解释为氢键缔合的醌基, 但亦有认为, 是芳香结构的共轭 C=C 双键, 这两种结构都有存在的可能。对比这两个洗脱物的吸收强度, 乙醇物比氢氧化铵洗脱物强。

2) X 射线衍射分析 腐植物质类有机物能紧密地与粘土矿物相结合, 形成有机-粘土复合体。类脂和腐植物质提取以后的固体物, 其 X 衍射图与粘土浮选物比较, 14.5Å (蒙脱石和绿泥石的 001 反射), 10Å (伊利石 001 反射), 7.08Å (高岭石 001 反射) 等无位移的迹象表明, 有机物的提取与否对粘土矿物单位晶胞参数无影响。可以认为, 有机物与粘土的结合主要是粘土矿物的表面吸附, 使有机基团与粘土颗粒表面紧密结合。

腐植物质提取以后的粘土组份和粘土原料的 X 射线结果比较列于表 7。

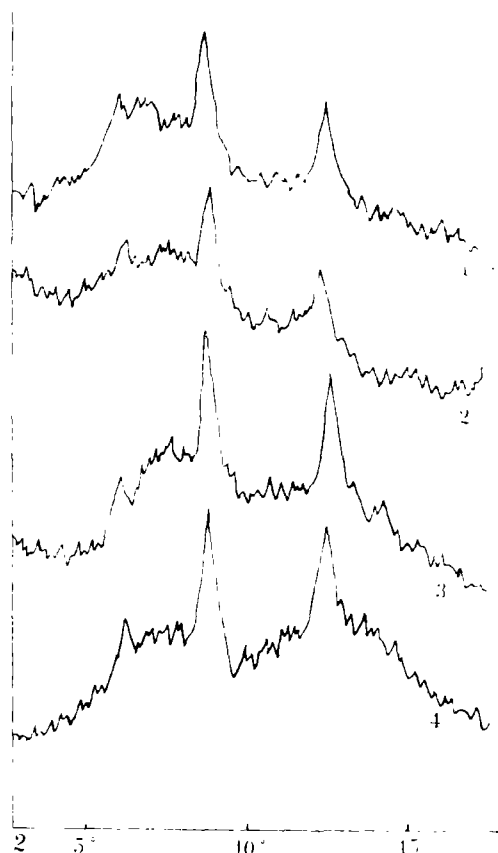


图7 粘土和去除有机物后残渣的X射线衍射

Figure 7 X-ray diffraction of clay minerals and their residues after organic matters removed

表7 粘土和腐植物质提取后的粘土物比较

Table 7 Contrast of clay and the clay after the extraction of humic substances

站号	18Å, 14Å	18Å, 10Å	7Å, 10Å	蒙脱石%	伊利石%	高岭石+绿泥石%
8104	1.99	0.47	0.79	8.1	63.8	22.1
8104*	0.83	0.23	0.41	4.7	81.9	13.4
8134	2.14	0.96	0.81	15.9	63.5	20.6
8134*	1.31	0.37	0.50	7.3	77.3	15.5
8135	1.78	0.68	0.68	14.1	65.9	20.0
8135*	1.08	0.34	0.49	6.7	78.1	15.2
8138	2.34	1.04	0.86	16.3	62.2	20.5
8138*	1.16	0.35	0.42	6.9	80.0	13.1
8139	1.71	0.69	0.88	11.4	65.4	23.3
8139*	0.96	0.25	0.47	5.0	79.9	15.1

注：带有“*”的为提取腐植物质后之粘土

表 7 的结果表明，在腐植酸提取过程中，腐植酸钠会引起粘土矿物成份的变化。以蒙脱石为例，腐植酸钠促使蒙脱石-钙的大形聚集体的解离，形成小形的聚集体。这些聚集体的外表面富集钠离子，当溶液经盐酸酸化时，它们与腐植酸一同沉降下来。

三、结 语

1. 三个站位样的类脂化合物初步研究表明类脂 I、II 和 III 的化学组成并不完全相同：类脂 I 以烷烃为主，类脂 II 含有较多的羧酸物，而类脂 III 除羧酸和烷烃外尚含有少量的脂肪醇物。

2. 腐植酸性质不同于土壤、泥炭等陆地腐植酸，表现在碳氢含量上。

3. 类脂和腐植物质与粘土的结合主要是表面吸附。

本工作承黄德佩、王玉芳、杨懿庄、叶新荣和杨和福等分析有机质和红外光谱测定，特此致谢。

(收稿日期：1982年7月20日)

参 考 文 献

- [1] 海洋调查规范, (1975) 国家海洋局
- [2] 刘康德、郑平, (1980) 燃料化学学报, 8 (1), 1
- [3] Schink, D. R., (1979) *Reviews of Geophysics and Physics* 17 (7) 1447
- [4] Wong, M. K., and Williams, P. J., (1980) *Marine Chemistry* (9) 183
- [5] Morris, R. J., and Calvert, S. E., (1977) *A Voyage of Discovery* 647
- [6] Rashid, M. A., (1980) *Geochim. Cosmochim. Acta* 44 1701
- [7] Calway, A. K., (1972) *Geochim. Cosmochim. Acta* 36 1115
- [8] Shimoyama, A., and Hedges, J. E., (1977) *Geochim. Cosmochim. Acta* 41 1119
- [9] Spiro, B., (1980) *Chem. Geol.* 31, 27
- [10] Spiro, B., (1979) *Chem. Geol.* 25, 67
- [11] Schnitzer, M. D., Khan, S. U., (1972) *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekkar
- [12] Hatcher, P. G., and Greger, I. A., (1981) *Organic Geochemistry* 3. 49
- [13] Mathur, S. P., (1972) *Soil science* 113, 136
- [14] Rao, H. S., et al., (1962) *Fuel* 41, 417

STUDY ON LIPIDS AND HUMIC SUBSTANCES OF THE EAST CHINA SEA SHELF

Tang Yunqian Gong Min Zhu Fengguan
(*Second Institute of Oceanography, National
Bureau of Oceanography*)

Abstract

The surficial sediments of the East China Sea shelf consist mainly of muddy silts and silty muds. The regression equation between organic matters and clay minerals is

$$Y = 1.212 - 0.006X.$$

The regression equation among organic matters, montmorillonite and illite can be expressed as

$$Y = 2.100 + 0.016X_1 - 0.012X_2$$

The lipid compounds in clay minerals may be correspondingly divided into three parts: Lipid I (free lipid) and lipid II, III (bound lipids). The Lipid I is readily extractable, and Lipid II is associated with carbonate minerals and Lipid III with part of silicate minerals. The comparison between them shows: (i) Lipid I is predominantly aliphatic compound, and (ii) Lipid II and III have more carboxylic acid than Lipid I.

Humic substances are separated into humic acid and fulvic acid. The fulvic acid is further purified by absorption, then eluted with ammonium hydroxide and ethyl alcohol. The chemical property of marine humic acid is different from that of land humic acid, i.e. the former with lower carbon content, higher hydrogen content and lower C, H atomic ratio.

After the three lipids have been removed, the property of clay residue is compared to that of the raw clay minerals by X-ray diffraction and infrared spectra. The results indicate: the peak at 14.25 Å shrinks towards 10 Å. Infrared spectra for the montmorillonite and illite show well defined peak at 1030 cm^{-1} . The absorption band at 3697 cm^{-1} does not appear in the kaolinite. It has also been found that the surface absorption of clay minerals may result in the combination of organic matters and clay.