

甘南沼泽沉积物中胡敏酸和干酪根的 化学特性及地球化学意义

段毅 罗斌杰 郑国东 杨醒华

(中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

提 要 本文应用元素分析和红外光谱分析, 研究了甘南沼泽沉积物 2 m 深度内胡敏酸和干酪根的化学性质及其地球化学信息。结果表明, 胡敏酸显示了高碳低氢低氮和贫脂肪族物质, 反映了陆地沼泽沉积环境的特征。随着剖面深度增加, 元素组成和红外光谱特征均反映了胡敏酸的缩合度和芳构化度增高。根据胡敏酸和干酪根化学性质之间的关系, 提出了干酪根是由胡敏酸转化而成的认识, 这种转化经历了缩合和芳构化作用。

关键词 沼泽泥炭 胡敏酸 干酪根 元素组成 红外光谱

第一作者简介 段毅 39 岁 副研究员 有机地球化学

腐殖酸包括胡敏酸和富啡酸, 而胡敏酸则是腐殖酸的主要组成部分。胡敏酸的化学性质受多种因素控制, 沉积环境和腐殖化程度则是影响胡敏酸化学性质的主要因素^[1,2,3]。因此, 研究胡敏酸的化学性质可以提供这方面的信息。干酪根和胡敏酸之间存在着成因联系。Nissenbaum 等^[4]认为胡敏酸是干酪根的先质, Stuermer 等^[5]提出了干酪根是由胡敏酸转化而成。但是, 国内在这方面的研究还很少。本文对甘南沼泽剖面样品中胡敏酸和干酪根的化学性质进行了研究, 结合前人对海洋和湖泊沉积物中胡敏酸的研究结果, 探讨了反映沉积环境的胡敏酸化学特征, 并对胡敏酸的演化及其向干酪根的转化进行了讨论。

1 样品和实验

样品用手摇钻采取, 钻孔位于玛曲县曼尔玛乡附近。样品为连续剖面的岩芯。样品 Q-1 为沼泽泥, Q-2 和 Q-3 为泥炭。沉积介质呈弱酸性, pH 值为 5—5.4。样品所在地区海拔 3300 m, 气候寒冷潮湿(年平均气温 1.1℃, 降雨量 560—860 mm)。现在生长的植物主要为草本植物, 以矮蒿草和羊茅草为优势种。泥炭分布广, 厚度大, 平均达 3 m。

样品首先在索氏抽提器上用氯仿进行抽提。抽提后的沉积物经稀盐酸溶液脱钙后, 用 0.1 mol 的 NaOH 溶液在室温下浸提, 分离得到的碱性提取液用 6 mol HCl 溶液调节至 pH=1 时, 沉淀出胡敏酸。胡敏酸经透析纯化后, 在 40℃ 下干燥备用。提取胡敏酸后的沉积物用盐酸和氢氟酸除去无机矿物, 获得干酪根。

胡敏酸和干酪根的元素组成是用卡芳尔巴 1106 型元素仪测定。红外光谱用美国产 IR-170SX 型红外光谱仪测定。

2 结果

2.1 元素组成特征

甘南沼泽沉积物中胡敏酸和干酪根的元素测定结果列于表1。胡敏酸的碳含量,在浅层样品中较低,为48.69%,在两个较深层样品中增高,分别为56.24%和57.29%。胡敏酸的氧含量,在浅层样品中较高,为42.75%,两个较深层样品中较低,分别为35.19%和34.34%。深、浅层样品的氢含量和氮含量均很接近,分别为4.98%—5.07%和3.30%—3.59%。深层样品中胡敏酸碳、氢含量与Nissenbaum等^[4]报道的泥炭中胡敏酸相似,但是氮含量相比却较高。

表1 胡敏酸和干酪根的元素组成

Table 1 Elementary compositions of humic acids and kerogens

| 样品 | 样号 | 深度 (cm) | C _{org} % | 元素组成 | | | | 原子比值 | | |
|-----|-----|------------|--------------------|-------|------|------|-------|------|-------|------|
| | | | | C% | H% | N% | O% | H/C | N/C | O/C |
| 胡敏酸 | Q-1 | 50 | 2.32 | 48.69 | 5.02 | 3.55 | 42.75 | 1.23 | 0.063 | 0.66 |
| | Q-2 | 110 | 17.21 | 56.24 | 4.98 | 3.59 | 35.19 | 1.06 | 0.055 | 0.47 |
| | Q-3 | 200 | 23.59 | 57.29 | 5.07 | 3.30 | 34.34 | 1.06 | 0.049 | 0.45 |
| 干酪根 | Q-2 | 110 | 17.21 | 65.73 | 5.07 | 2.42 | 26.77 | 0.93 | 0.032 | 0.31 |
| | Q-3 | 200 | 23.59 | 65.82 | 5.25 | 2.29 | 26.64 | 0.96 | 0.030 | 0.30 |

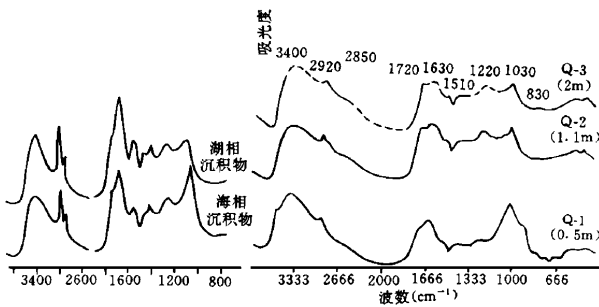


图1 胡敏酸的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of humic acids

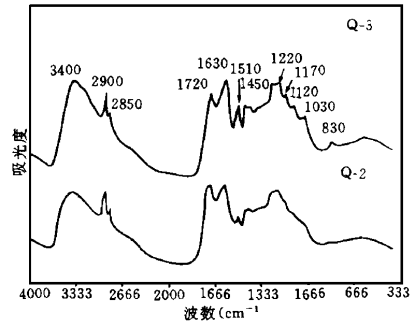


图2 干酪根的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of kerogens

干酪根的碳含量较高,为65.73%—65.82%,氢和氮分别为5.07%—5.25%和2.29%—2.42%,氧含量为26.34%—26.77%。H/C和O/C原子比值较低,分别为0.93—0.96和0.30—0.31,反映了演化程度极低的Ⅲ型干酪根特征^[6]。本研究干酪根和古代生油岩中的干酪根有所不同,它含有各种生物聚合物,因此,Stuermer等^[5]把这种干酪根称为“原始干酪根”。

2.2 红外光谱特征

图1、2为甘南沼泽沉积物中胡敏酸和干酪根的红外光谱图。样品中胡敏酸和干酪根的红外吸收带基本相似,反映的有机化合物基团和化学键有:OH(3400 cm^{-1})、脂肪族C-H(2920 cm^{-1} — 2850 cm^{-1})、羧基C=O和C-O(1720 cm^{-1} 和 1220 cm^{-1})、芳香族C=O、C=C(1630 cm^{-1} — 1600 cm^{-1})、糖类C-O(1030 cm^{-1})。甘南沼泽沉积物中胡敏酸红外光谱的明显特征是 2920 cm^{-1} — 2850 cm^{-1} 吸收峰很弱,表明含脂肪族物质很低。Q-1样品具有较强的 1030 cm^{-1} 吸收峰,说明该样品中糖类物质含量较高。干酪根红外光谱反映了Ⅲ型母质的特征,即具有较强的 1630 cm^{-1} 吸收峰和较低的 2920 cm^{-1} — 2850 cm^{-1} 吸收峰^[7]。

3 讨论

3.1 胡敏酸化学性质与沉积环境

沉积有机质的原始来源是生物,不同沉积环境中具有不同生物种类,它们的化学组成决定了胡敏酸的化学性质。海洋和湖泊沉积环境中以水生生物为主,它们富含蛋白质和类脂物,陆地沼泽沉积环境中生物主要为高等植物,它们富含木质素。因此,海洋沉积物中胡敏酸富含氢和氮^[4]。Stuermer等^[5]

对现代海洋沉积物中胡敏酸元素组成研究表明,碳、氢和氮元素的平均含量分别为43.20%、5.61%和7.86%。将甘南沼泽沉积物中胡敏酸元素组成与上述比较,则表现为高碳低氢低氮的元素组成特征。胡敏酸的H/C、O/C和N/C原子比值通常用来

区分沉积环境和有机质性质^{[5]①}。如图3所示,海洋和湖泊沉积物中胡敏酸具有高的H/C和N/C原子比值,而陆地沼泽泥炭中胡敏酸的这两个比值都较低。图中点样为本研究胡敏酸样品,其中H/C原子比值与图中前人研究的泥炭中胡敏酸的相似,而N/C原子比值较低。Q-1样品的O/C原子比值较高,这与其腐殖化程度低有关。

此外,气候条件对生物体内的化学组成也有影响,从而会造成胡敏酸化学性质的差异。热带和温带气候条件下的植物,通常含较高的木质素,而寒冷气候条件下的植物与此相反^①。印度尼西亚Mahakma三角洲沼泽为热带沼泽地,其泥炭中胡敏酸的氢和氮元素含量较低,分别为3.4%—4.3%和0.89%—1.88%^[8]。甘南沼泽为寒冷带沼泽地,其沉积物中胡敏酸氢和氮含量比上述高,这可能是气候条件影响胡敏酸化学组成的一个实例。

胡敏酸的红外光谱谱峰特征,反映了有机化合物官能团的性质和强度。海洋和湖泊沉积物中胡敏酸,具有较强的 2920 — 2850 cm^{-1} 吸收峰和 1540 吸收峰,与此相反,甘南沼泽沉积物中胡敏酸的这些吸收峰都很弱(图1),说明甘南沼泽沉积物中胡敏酸贫脂肪族和酰胺物质,这都与胡敏酸的元素组成相吻合。

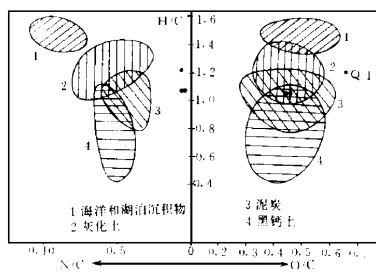


图3 胡敏酸H/C与O/C和H/C与N/C原子比值图(据杜朗,1980)

Fig.3 H/C vs O/C and H/C vs N/C atomic ratios for humic acids(B. Durand, 1980)

① B. 杜朗主编,1980,干酪根——沉积岩中不溶有机质。地质矿产部石油地质中心实验室、江苏石油地质大队合译(内部交流资料),314—334页。

3.2 胡敏酸的演化

在所研究的沉积剖面中,胡敏酸的自然演化比较明显。随着深度增加,氧元素含量和O/C原子比值均降低。在胡敏酸中,氧主要以含氧官能团的形式存在,主要的含氧官能团为羧基和羟基,其次还有甲氧基和羰基。随着胡敏酸的缩合度提高,这些含氧官能团将逐渐分解,表现为O/C原子比值降低。这还可以从胡敏酸的红外光谱图上得到证实。由图1所示,随着埋深增加,胡敏酸的 1030 cm^{-1} 吸收峰变弱,说明富含羟基的糖类物质减少。尽管胡敏酸中氮含量在各样品中相近,但是N/C原子比值随剖面深度降低,这可能指示了胡敏酸在早期成岩阶段逐渐失去了胺基物质。胡敏酸中碳含量和H/C原子比值也具有上述相似的变化趋势,可能反映了其芳构化程度增强,但是在红外光谱图上并没有明显的相应变化。

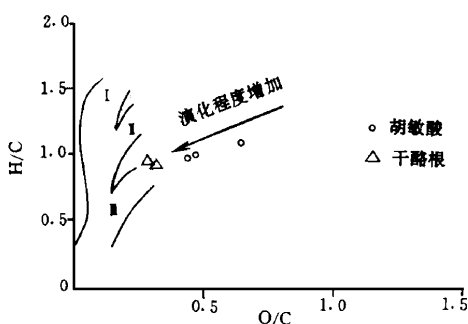


图4 胡敏酸和干酪根的H/C与O/C原子比相关图

Fig. 4 H/C and O/C atomic ratios for humic acids and kerogens

3.3 胡敏酸向干酪根的成因转化

干酪根的元素组成与对应的胡敏酸相比,碳元素含量明显增加,氮和氧元素含量明显降低;H/C、N/C和O/C原子比值均减小。干酪根与对应的胡敏酸元素组成这种差异,反映了它们之间存在着成因演化关系。图4为干酪根和胡敏酸的O/C与H/C原子比值相关图,由图可见,胡敏酸和干酪根都位于极不成熟的Ⅲ型干酪根域内,但是干酪根比其胡敏酸较为成熟。这些特征说明,在早期成岩过程中,胡敏酸是经过含氧官能团、胺基和甲基的消去,以及进一步地缩聚反应,形成了相对较成熟的干酪根。进一步的证据还可以从干酪根红外光谱图上(图1、2)获得,从胡敏酸到干酪根, 1630 cm^{-1} 吸收峰变强, 1030 cm^{-1} 吸收峰变弱,反映了芳香族物质含量增加,而富含羟基的糖类物质急剧减少,从而说明胡敏酸向干酪根的转化是经历过缩合和芳构化反应。

4 结论

(1)与海洋和湖泊沉积物中胡敏酸比较,甘南沼泽沉积物中胡敏酸的元素组成表现为高碳低氢低氮,红外光谱图上反映了富芳香族物质,贫脂肪族物质。这些都显示了陆地沼

泽沉积环境的特征。因此,胡敏酸的元素组成和红外光谱特征可以作为沉积环境的标志。

(2)随着剖面深度增加,胡敏酸的 H/C、N/C 和 O/C 原子比值降低;红外光谱图上的 1030 cm^{-1} 吸收峰变弱。这些特征都反映了胡敏酸的演化是经历了含氧官能团和胺基的分解,从而使胡敏酸的缩合度和芳构化度均得到提高,使胡敏酸随埋深变大而趋向成熟方向演变。

(3)胡敏酸和对应的干酪根元素组成及红外光谱特征,都反映出干酪根是由胡敏酸转化而成,这种转化是经历了缩合和芳构化反应。

收修改稿日期:1995年6月10日

参 考 文 献

- [1] Hatcher P. G., et al., Aliphatic structure of humic acids; a clue to their origin, *Org. Geochem.*, 1981, 3:43—48.
- [2] Wilson M. A., et al., Analysis of the structure of dissolved marine humic substance and their phytoplanktonic precursors by ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance, *Chem. Geol.*, 1983, 40:187—201.
- [3] 李香兰,关山不同植被下山地普通棕壤腐殖质研究, *土壤学报*, 1987, 24(1):27—33.
- [4] Nissenbaum A., et al., Chemical and isotopic evidence for the in situ origin of marine humic substance, *Limnol. Oceanogr.*, 1972, 17:570—582.
- [5] Stuermer D. H., et al., Source indicators of humic substances and proto-kerogen; stable isotope ratios, elemental compositions and detection spin resonance spectra, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, 42:989—997.
- [6] 王启军等, *油气地球化学*, 武汉:中国地质大学出版社, 1988, 126—142.
- [7] Robin P. L., et al., Characterization of kerogens and study of their evolution by infrared spectroscopy carbonyl and carboxyl groups, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, 42:1341—1349.
- [8] Pillon P., et al., Oxygen-containing functional groups in land-derived humic acid— I. Changes in the oxygen distribution of humic acid during early diagenesis as revealed by derivatization methods, *Org. Geochem.*, 1986, 9: 313—320.

Chemical Properties and Geochemical Significance of Humic Acids and Kerogens in the Sediments from the Gannan Marsh

Duan Yi Luo Bingjie Zheng Guodong and Yang Xinghua

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

Abstract

Studied samples were collected from the Gannan marsh, southern Gansu Province, where the climate is cold and moist, and organism consists mainly of herbs, for example, kobresia *Humilis* and *Festuca* sp. Peat distribution is wide and the mean peat thickness is about 4 m in this region. Sedimentary medium is acidic with a pH value of 5—5.4. We here have studied chemical properties and geochemical significance of humic acids and kerogens by analyses of element and infrared spectra. Results show as follows: (1) The humic acids in the Gannan marsh sediment contain higher carbon content and lower hydrogen and nitrogen contents as compared with those isolated from marine sediments. Infrared spectra of humic acids in the studied samples show aromatic—rich and aliphatic—poor characteristics relative to those isolated from marine sediments. Those above indicate the features of land—marsh sedimentary environment. (2) With increasing depth, H/C, N/C and O/C atomic ratios and the carbohydrate content of infrared spectra for humic acids decrease, and the aromatic content of infrared spectra for humic acids increases, which shows an increase of condensation and aromaticity of humic acids with burial depth. (3) In the plot of O/C vs H/C atomic ratios, humic acids and kerogens fall on the very immature region of maturation pathway of Type III kerogen, while kerogens fall toward higher maturation than the corresponding humic acids. Infrared spectra show that kerogens have a lower carbohydrate content and higher aromatic content relative to humic acids. Those above indicate the transformation of humic acids to kerogens, which undergoes condensation and aromaticity reactions.

Key words: marsh peat humic acid kerogen elementary composition infrared spectrum