

珠江三角洲地区土壤与表层沉积物 有机质的性质结构研究*

宋建中¹ 于赤灵¹ 彭平安¹⁻ 黄伟林²

(1 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

(2 School of Environmental Science, Engineering, and Policy, Drexel University, USA)

摘要 通过分析海洋、河流、池塘和稻田四种热带/亚热带土壤与表层沉积物及用化学方法分离的有机质,证明了土壤与沉积物有机质是高度不均匀的,除了包括腐殖酸和演化程度较深的干酪根外,强调了演化程度更深的碳黑的存在,并对不同有机质的来源、性质和结构进行了表征。腐殖酸和干酪根来源于生物体的演化,在结构上后者比前者致密;碳黑来源于化石燃料和生物体的不完全燃烧,具有更致密的结构,对有机质的非均质性影响很大。因此可认为,系统地研究土壤与表层沉积物有机质的非均质性及其分特征对了解地球表层的生物地球化学过程和疏水性毒害有机污染物在环境中的迁移具有重要的意义。

关键词 碳黑,腐殖酸,干酪根,有机质的非均质性

中图分类号 P593

土壤与沉积物有机质主要由生物遗体及其转化、降解形成的有机化合物组成,包括纤维素、粗蛋白、脂肪类化合物以及各种较简单的降解产物和腐殖质类高分子聚合物^[1]。在大多数土壤与沉积物有机质中,腐殖质约占有机质总量的 70%~80%,包括胡敏素、胡敏酸和富里酸,其中后两个组分合称为腐殖酸,具有无定形物质的疏松结构。干酪根是指沉积物和沉积岩中的不溶有机质,它是腐殖酸经过进一步演化而成,相对于无定形的腐殖酸,干酪根的结构更加致密^[2]。在更加严厉的条件下,有机质可以进一步石墨化和结晶化,降低分子的流动性,形成结构更加致密的碳黑^[3]。

当前,人们对土壤与沉积物有机质的研究主要集中在腐殖酸和演化程度较深的干酪根上,对组成腐殖酸的胡敏酸和富里酸,以及不同类型干酪根的来源、性质和结构特征等都进行了系统的研究。但对于演化程度更深的死碳,即碳黑的关注相对较少,研究不深,实际上这类物质在有机质中占有相当高的含量。本文将采用不同的物理化学方法对不同环境腐殖酸、干酪根和碳黑的性质、结构、来源等进行细致的研究,以便深入考察土壤与表层沉积物中的有机质特征。

1 材料和方法

1.1 样品的采集

采集了四种不同环境的土壤与表层沉积物样品和一个现代碳黑样品。海洋样品(表层 0~15 cm)采自万山群岛附近水域(东经 113°49'20",北纬 22°22'05"),为灰黑色粉砂质淤泥;河流样品(0~15 cm)采自珠江广州河段前航道的中部,为灰黑色粉砂质淤泥;池塘样品(0~10 cm)采自广州市五山白石岗附近,为黑褐色砂质淤泥;稻田样品(0~10 cm)采自广州市岑村水稻田,为黄褐色砂质土壤。样品在室温下风干,磨成粉末,备用。碳黑样品是乔木树枝燃烧产生的烟灰,结构疏松。

1.2 有机质的分离

采用图 1 所描述的方法对四种土壤与沉积物中的有机质进行分离^[4-5],得到 4 类不同的有机质组

* 国家杰出青年基金(批准号 49425304)资助

- 通信作者: pinganp@gig.ac.cn

收稿日期: 2001-07-20; 收到修改稿日期: 2002-07-15

分: 腐殖酸(HA) + 干酪根(K) + 碳黑(BC)、K+ BC、BC和HA(海洋沉积物没有分离到足够的HA)。

同时采用修正的上述方法对不同样品中的HA+ K+ BC、K+ BC、BC、HA组分进行定量, 就可以得到总有机碳中各组分的百分含量。在定量时, 每组6个平行样, 相对标准偏差小于6%。

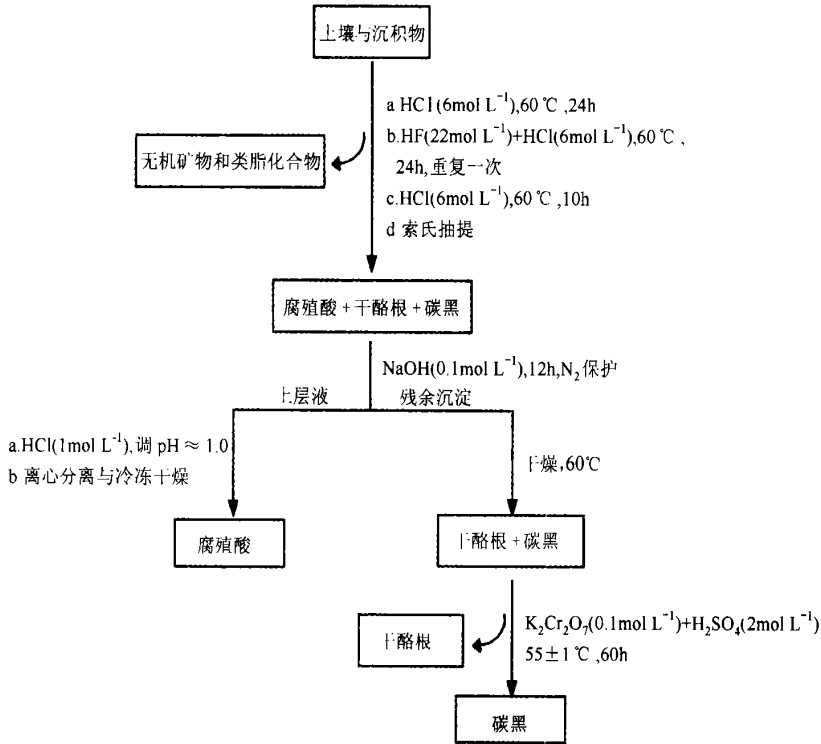


图1 土壤与沉积物样品处理流程图

Fig. 1 Separating flow chart for soils/sediments organic matter

1.3 测试方法

矿物组成用日本 D/MAS-1200 型转靶 X 射线衍射仪测定; 土壤与沉积物样品先用 0.5 mol L^{-1} HCl 处理去掉碳酸盐, 再用 Heraeus CHN-G-RAPID 元素分析仪测定 C、H、O、N 含量; 采用美国 NOVA-1000 型比表面及孔径分析仪测定样品的 N_2 -BET 比表面(即采用 BET 法测定固体的比表面); 采用 Leitz MPV-3 显微光度计进行有机岩石学分析, 反射荧光使用蓝光激发(荧光较强)。采用日立 S-3500N 型扫描电镜观察有机质的表面形态特征; 最后采用固体 ^{13}C 核磁共振(NMR) 来研究有机质的结构特征, 使用的仪器是 Bruker MSF-300 NMR 波谱仪, CPMAS(交叉极化、魔角自旋) 技术。

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射(XRD)

由表 1 可见, 海洋、河流、池塘和稻田沉积物主要由蒙脱石、伊利石、高岭石、石英砂等矿物和有机质组成。分离的沉积有机质还含有少量金红石、锐钛矿等难溶矿物。有机质组分 HA+ K+ BC 在 $25 \sim 26^\circ (2\theta)$ 之间存在弥散的衍射峰, 可能与混合物中含有干酪根和碳黑有关; 而 K+ BC 样品由于去除了腐殖酸, 有机质所表现出来的衍射峰变得明显; BC 样品衍射峰(图 3) 则更明显一些, 同时衍射角 2θ 更大。

干酪根芳构碳的层间距离 d_{002} 大于石墨 d_{002} (0.336 nm), 说明石墨芳构碳的层状结构更紧密。但随着干酪根演化程度的加深, 芳碳取代基、芳核之间的桥键及芳氢丢失, 芳环的缩合程度提高, d_{002} 峰的位置会向着 2θ 增大的方向移动, 演化越深, 越接近石墨 d_{002} 的峰位^[6]。

表1 样品的矿物组分(由X-射线衍射法测定)

Table 1 Inorganic minerals of the samples (measured by XRD)

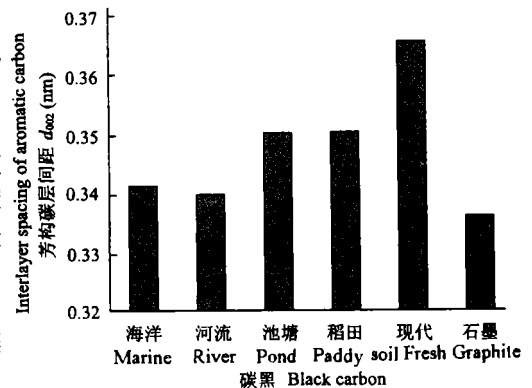
样品 Sample	有机质 Organic matter	矿物 I Mineral I	矿物 II Mineral II	矿物 III Mineral III	矿物 IV Mineral IV	矿物 V Mineral V	矿物 VI Mineral VI
海洋沉积物		石英	高岭石	NaCl	伊利石	蒙脱石	斜长石
海洋 HA + K + BC	弱	AlF ₃	黄铁矿	金红石	锐钛矿		
海洋 K + BC	明显	AlF ₃	黄铁矿	锐钛矿	金红石		
海洋 BC	很明显	锐钛矿	金红石	锐钛矿			
河流沉积物		石英	高岭石	NaCl	蒙脱石		
河流 HA + K + BC	弱	AlF ₃	黄铁矿	锐钛矿	金红石		
河流 K + BC	明显	黄铁矿	锐钛矿	金红石			
河流 BC	很明显	锐钛矿	金红石	黄铁矿			
池塘沉积物		石英	高岭石	NaCl	伊利石		
池塘 HA + K + BC	弱	锐钛矿	AlF ₃	金红石			
池塘 K + BC	明显	锐钛矿	金红石				
池塘 BC	很明显	锐钛矿	金红石				
稻田土壤		石英	高岭石	伊利石	蒙脱石		
稻田 HA + K + BC	弱	锐钛矿	金红石				
稻田 K + BC	明显	锐钛矿	金红石				
稻田 BC	很明显	锐钛矿	金红石				
现代 BC	很明显						

注: 有机质在 X-射线衍射中是以 $20\sim 30^\circ (2\theta)$ 的衍射峰是否明显来表示

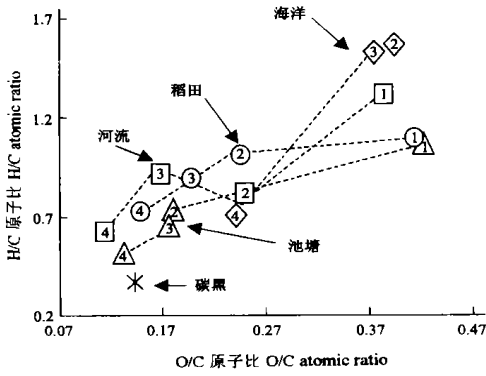
从图 2 可以看出, 海洋和河流沉积物中萃取出来的 BC 组分层间距 d_{002} 最小, 且演化程度接近, 池塘和稻田样品萃取出的 BC 组分 d_{002} 较大, 现代 BC 样品的 d_{002} 最大 (0.366 nm), 与 Anke Schaefer^[7] 采用 TEM 测得现代汽车尾气排放的碳黑的层间距 0.41 nm 相似。因此, 现代碳黑和化学分离出来的碳黑样品都具有类似于石墨的芳碳层状结构, 但都没有演化到石墨的有序晶体结构。

2.2 元素组成和表面积

从样品的元素分析(表 2)可知, 对于一种土壤与沉积物, 从 HA 到 HA + K + BC, 到 K + BC, 再到 BC, O/C 和 H/C 原子比总是由高到低, 极性指标 $[(O+N)/C \text{ 原子比}]^{[8]}$ 也表现出同样的变化趋势, 表明了有机质演化程度加深, 芳香性和还原性增强, 极性逐渐减弱, 有机质结构更加致密的变化趋势。

图2 BC 样品的 d_{002} 示意图 [$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta_{002}$]Fig. 2 d_{002} sketch map of different source

$$BC [d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta_{002}]$$



1,2, 3,4 分别代表 HA, HA+ K+ BC, K+ BC 和 BC

图 3 不同环境沉积有机质的 Van Krevelen 点状图

Fig. 3 Van Krevelen plot for different soils/sediments organic matter

从 Van Krevelen 点状图(图 3)则可以进一步看出,不同来源的有机质其类型是不同的。干酪根根据它的生物来源不同分为三大类: I 型干酪根是由藻类和细菌生成; III型干酪根来源于陆相高等植物; II 型干酪根介于 I 型和 III型干酪根之间,由本地地产的浮游生物、水生藻类和陆相高等植物在还原条件下生成^[9]。因此,海洋 HA+ K+ BC 属于 I 型干酪根;珠江、池塘和稻田 HA+ K+ BC 同属于 II 型干酪根,在同一土壤与沉积有机质中,腐殖酸的演化程度最低,碳黑的演化程度最深,干酪根居于两者之间。并且在实验所测定的四种样品中(表 3), BC 的含量都超过了 18.33%,干酪根的含量超过 40.48%。说明了碳黑在土壤与沉积有机质中占有很大的比例,对有机质的非均质性有着不可忽视的影响。

表 2 样品的元素分析及 BET 比表面

Table 2 Elemental and BET special surface area data for all samples

样品 Sample	N	C	O	H	总有机碳 (TOC)	H/C 原子比 atomic ratio	O/C 原子比 atomic ratio	(N+O)/C 原子比 atomic ratio	BET 表面积 surface area Special	灰分 Ash
海洋沉积物	0.26	1.33	4.63	0.63	1.33	5.68	0.61	3.68	NA	91.57
海洋 HA+ K+ BC	0.81	17.09	8.81	2.26	17.09	1.59	0.39	0.56	11.03	67.47
海洋 K+ BC	0.82	17.53	8.54	2.27	17.53	1.55	0.37	0.53	16.77	69.24
海洋 BC	0.68	29.65	8.47	1.77	29.65	0.72	0.24	0.31	2.99	56.24
河流沉积物	0.43	3.15	5.61	1.14	3.15	4.32	1.34	1.92	NA	89.78
河流 HA+ K+ BC	1.26	49.11	16.21	3.39	49.11	0.83	0.25	0.36	7.29	28.47
河流 K+ BC	1.27	49.97	11.07	3.89	49.97	0.93	0.17	0.25	0.95	32.12
河流 BC	1.02	60.96	9.01	3.18	60.96	0.63	0.11	0.16	2.97	22.13
河流 HA	2.03	38.37	19.48	4.30	38.37	1.34	0.38	0.56	NA	NA
池塘沉积物	0.33	2.96	4.49	0.92	2.96	3.73	1.14	1.63	NA	92.42
池塘 HA+ K+ BC	1.90	54.35	12.98	3.40	54.35	0.75	0.18	0.27	8.60	23.58
池塘 K+ BC	1.66	57.45	13.38	3.16	57.45	0.66	0.17	0.26	2.01	21.13
池塘 BC	1.15	57.42	10.09	2.44	57.42	0.51	0.13	0.20	1.09	27.02
池塘 HA	2.47	39.73	22.19	3.61	39.73	1.09	0.42	0.62	0.35	27.45
稻田土壤	0.34	2.13	3.06	0.71	2.13	4.00	1.08	1.60	NA	93.57
稻田 HA+ K+ BC	2.36	52.34	16.96	4.51	52.34	1.03	0.24	0.37	1.93	20.57
稻田 K+ BC	1.26	48.55	12.7	3.66	48.55	0.90	0.20	0.29	1.66	32.12
稻田 BC	0.77	42.60	8.40	2.58	42.60	0.73	0.15	0.22	0.59	43.01
稻田 HA	2.74	43.28	23.44	4.03	43.28	1.12	0.41	0.60	0.31	25.42
现代 BC	1.56	67.82	2.09	12.90	67.82	0.37	0.14	0.21	26.24	15.74

注: BET 是采用液氮的比表面积, NA 表示没有测定

为了证明用氧化液($0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$)氧化除去 BC+ K 组分中干酪根的过程中, BC 没有被氧化, 我们用所分离的碳黑在相同条件下进行了第二次氧化和元素分析, 结果显示 O/C 和 H/C 原子比值降低(表 4), 这表明了氧化过程中, BC 的芳碳骨架没有被氧化, 芳碳骨架上也没有含氧官能团的增加, O/C 和 H/C 原子比值降低应该归因于抗氧化干酪根骨架上含氧官能团的丢失。

2.3 有机岩石学分析

土壤沉积物及其有机质组分在反射光、透射光和荧光显微镜下表现出不同的特征。

2.3.1 反射光显微镜下的特征 利用反射光显微镜, 可以清楚的观察到反射率高的镜质体和丝质体(丝炭)的形态特征, 提供有关来源的一些信息^[4]。在反射光显微镜下, 土壤与沉积物中除了零星的亮黄色黄铁矿外, 反射率高的有机质组分很少, 并且池塘和稻田样品含有较多反射率低的石英砂组分(图 4a, 见图版 I, 下同); HA+ K+ BC 组分中蓝灰色的镜质体(硬度最小, 易于磨平)较多, 亮黄色的丝炭含量则较少(图 4b); K+ BC 组分与 HA+ K+ BC 组分差别不大, 含有较多的蓝灰色的镜质

体和浅黄色的半丝炭, 少量亮黄色的丝炭, 部分保持清晰的植物细胞组织结构(图 4c); 所有不同来源的 HA 样品表面反射率很低, 几乎与背景一样; BC 样品以亮黄色的不规则片状丝炭(硬度较大, 难于磨光)为主, 夹杂部分浅黄色半丝炭(硬度较小, 易于磨平), 有些保持植物细胞组织结构(图 4d), 其中现代 BC 完全是由丝炭组成。

2.3.2 透射光显微镜下的特征 透射光显微镜下, 干酪根的颜色随演化程度的加深而加深, 由透明到半透明, 再到不透明^[10]。在镜下可以看出, 原始样品主要由粘土矿物和石英组成, 夹杂少量有机质; HA+ K+ BC 样品则由黑色不透明的碳黑颗粒、棕色的镜质体和半透明、黄褐色的腐殖质组成, 其中池塘和稻田样品中半透明、黄褐色组分含量比较高(图 4f); K+ BC 样品是由不透明的碳黑颗粒、棕色的镜质体和少量半透明的腐殖质组成, 海洋和河流样品中棕色组分含量较多(图 4g); BC 样品则主要由不透明的黑色碳黑颗粒组成, 夹杂很少的棕褐色镜质体(图 4h); 而 HA 样品则都是半透明、黄褐色的, 演化程度最低(图 4e)。

2.3.3 荧光镜下的特征 不同的显微组分(如孢子、藻类和表皮)被蓝光或紫外光激发产生不同的荧光, 根据有机质发出荧光的颜色和强度可以辨认不同的显微组分, 有机质从未成熟到成熟, 荧光颜色也从黄绿色、黄色、橘黄色到棕色, 最后到成熟度很高时, 荧光消失^[10]。在镜下可以观察到, 原始样品中荧光较少, 以无定形有机质为主; HA+ K+ BC 组分中发射荧光的有机质较多, 以亮黄色的孢粉(海洋和珠江样品夹杂少量的藻类)为主, 夹杂少量的黄绿色无定形有机质和棕色树脂体, 其中池塘和稻田样品的荧光较多, 可达 10% 左右; K+ BC 样品显示的荧光特征与 HA+ K+ BC 组分类似, 只是发射荧光的显微组分更多(图 4i, j, k, l); BC 样品只有零星的棕色荧光存在; HA 不发射荧光。

2.4 扫描电镜(SEM)分析

使用扫描电镜观察有机质样品可以发现, 碳黑颗粒(图 5c, d, f, g, h, 见图版 II, 下同)有一种独特的有孔结构, 它是由生物体或化石燃料煤、油等不完全燃烧产生。而且对于粒径 > 20 μm 的颗粒, 从表面形

表 3 土壤与沉积物中各有机质组分的相对含量

样品 Sample	海洋 Marine	河流 River	池塘 Pond	稻田 Paddy soil
K	78.26	51.5	40.48	43.76
BC	18.33	33.01	41.02	35.86
HA	3.41	15.49	18.50	20.38

表 4 碳黑二次氧化前后 O/C 和 H/C 原子比的变化

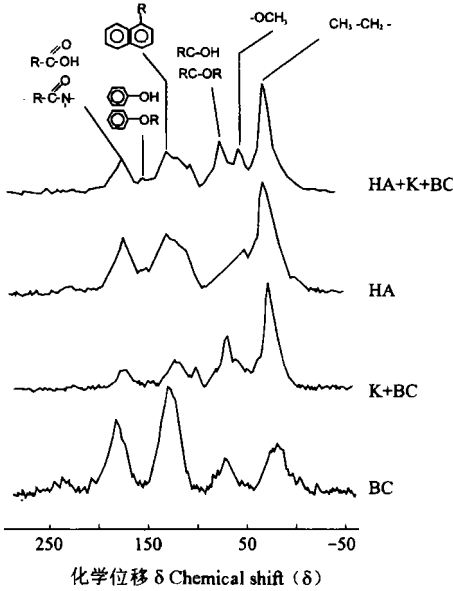
样品 Sample	O/C 原子比 O/C atomic ratio		H/C 原子比 H/C atomic ratio	
	氧化前 Before	氧化后 After	氧化前 Before	氧化后 After
海洋碳黑	0.21	0.13	0.72	0.58
河流碳黑	0.10	0.08	0.64	0.48
池塘碳黑	0.15	0.10	0.50	0.36
稻田碳黑	0.16	0.12	0.66	0.57

态结构上可以分为两类:一是长条形、柱状、层状结构(图 5c, d),可能来源于植物或煤的不完全燃烧;另一种是不规则或球形颗粒,具有光滑、均匀的表面(图 5f, g, h),可能来源于油或煤的不完全燃烧^[11]。而更小的碳黑颗粒由于仪器灵敏度所限或者来源于大颗粒的破碎,很难准确的描述它们的特征。

在 HA+ K+ BC 组分中,碳黑颗粒和干酪根很难区分(图 5a),颗粒表面包裹着一层腐殖酸或无定形干酪根,大小不同的颗粒被胶连在一起,呈现为不规则的聚集体。

在 K+ BC 组分(图 5b)中,海洋样品虽然已经除去腐殖酸,但由于海洋样品的沉积历史较长,腐殖酸含量很低,所以表面仍然被无定形干酪根包裹,与 HA+ K+ BC 组分的外表特征没有明显的区别(图 5a)。而其它 BC+ K 组分,有机质颗粒表现出清晰的形状和表面特征(图 5e),碳黑颗粒和干酪根可以根据它们的表面特征很好的辨别出来。

有机质中还存在一些难溶的无机矿物,由于它们对电子束有较强的反射,在扫描电镜照片中也可以清楚的辨别出来,这与前面 X-射线衍射图谱所显示有机质组分存在金红石、锐钛矿等矿物是一致的。这些矿物颗粒主要分布在有机质颗粒表面或充填在孔内。



2.5 固体¹³C-NMR 波谱

15 个分离所得有机质和 1 个现代碳黑样品都作了固体¹³C-NMR 分析。从图 6 和表 5 中可以看出,共有 7 个核磁共振峰分别属于甲基/亚甲基(δ 29)、甲氧基(δ 55)、碳水化合物(δ 73)、烷基取代的芳香碳(δ 125)、与氧相连的芳香碳(δ 155)、羧基碳(δ 172)和羰基碳(δ 220)等共振峰^[12],各个峰的积分面积及所占百分比在表 5 中。

在同一个土壤与沉积物分离所得的有机质中,HA+K+BC 和 HA 组分都具有 6 个主要的共振峰,分别是甲基/亚甲基、甲氧基、碳水化合物、烷基取代的芳香碳、与氧相连的芳香碳和羧基碳等共振峰,但 HA 组分的甲氧基碳和羧基碳的共振峰更强一些。在 3 个 HA 样品中,池塘和稻田 HA 的脂族碳共振峰(δ 29、 δ 55)比河流样品强一些,意味着这两个样品含有更多成熟度低的有机质。K+BC 组分则有 5 个共振峰分别是甲基/亚甲基、甲氧基、碳水化合物、烷基取代的芳香碳、与氧相连的芳香碳和羧基碳,并且甲氧基峰很小。而稻田样品的脂族碳共振峰较强,芳碳峰较弱,表明了稻田 K+BC 含有更多成熟度低的有机质。5 个碳黑样品都有 4 个共振峰:甲基/亚甲基、碳水化合物、烷基取代的芳香碳和羧基碳,其中前两个脂族碳峰强度比后两个芳碳峰弱,说明了碳黑的结构以大的芳环

体系(稠环)骨架为主,亚甲基等脂族为桥键,包括的官能团有羧基(含酸酐)、羰基、C-H 等基团,这与 Goldberg D 研究正己烷燃烧的烟灰时得到的结果类似。与现代 BC 相比,海洋、河流和稻田 δ 30 共振峰较强。 δ 74 共振峰强度较弱, δ 125 峰强度相差不大,池塘 BC 则 δ 30 和 δ 74 共振峰较弱, δ 125 共振峰较强,意味着稻田 BC 的演化程度最深。以上结果显示了有机质的非均质性,三者都是以大的稠环芳环体系为核心,但腐殖酸含有较多的活体组分(δ 53),有较多的含氧官能团(δ 53, δ 105, δ 155),有较多的桥键和纤维素结构,干酪根样品则脱去了甲氧基,碳黑样品演化程度更深,含氧官能团减少,代表碳水化合物(纤维素)的 δ 73 峰也减弱,说明纤维素通过燃烧减少,而来源于木质素的芳香结构进一步富集,这些都反映了有机质结构更加致密化,柔性减少。

在不同有机质组分¹³C-NMR 分析中,都存在碳水化合物共振峰,说明了有机质样品来源于或部分来源于生物体如纤维素、木质素,甚至存在部分这种物质。我们知道,腐殖酸和干酪根是生物遗体经过生

图 6 稻田土壤有机质的 CP/MAS¹³C-NMR 图谱

Fig. 6 CP/MAS ¹³C-NMR spectra of paddy soil organic matter

表 5 固体¹³C 核磁共振分析各官能团积分面积百分比Table 5 Integral areas of solid-state ¹³C-NMR spectra associated different SOM functional groups

样品 Sample	-CH ₂ , CH ₃	CH ₃ O	碳水化合物	烷基取代	氧取代芳	羧酸	酮
	Alkyl	Methoxyl	Carbohydrate	芳碳 Aryl	碳 O-Aryl	Carboxyl	Carbonyl
	δ 29	δ 55	δ 73	δ 125	δ 155	δ 172	δ 220
海洋 HA + K + BC	27.97	4.73	10.49	28.71	5.19	19.80	3.12
海洋 K + BC	30.37	3.12	14.38	29.17	0	19.66	3.30
海洋 BC	27.35	0	10.69	33.76	0	24.35	3.84
河流 HA + K + BC	26.16	5.74	11.76	34.01	0	19.81	2.51
河流 K + BC	22.05	0	16.97	34.55	0	21.46	4.97
河流 HA	18.12	7.65	9.42	30.16	6.08	23.96	4.61
河流 BC	18.26	0	14.09	40.85	0	23.73	3.06
池塘 HA + K + BC	23.15	9.26	10.48	30.52	5.64	19.43	1.52
池塘 K + BC	24.68	6.49	14.36	32.81	0	19.30	2.35
池塘 HA	24.38	9.52	6.88	26.21	6.30	23.25	3.45
池塘 BC	6.14	0	10.50	50.76	0	32.61	0
稻田 HA + K + BC	37.13	9.25	14.93	17.51	2.77	13.58	1.25
稻田 K + BC	42.58	10.32	16.13	14.51	2.05	09.50	0.86
稻田 HA	35.11	11.85	8.17	23.23	4.59	15.39	1.65
稻田 BC	19.10	0	11.20	37.98	0	26.85	4.86
现代 BC	11.48	0	19.32	38.69	0	26.75	3.75

物化学作用聚合而成的有机聚合物。碳黑是化石燃料或生物体不完全燃烧的产物,可能会有生物碎屑存在于碳黑颗粒的内部,即表面碳化,内部没有被氧化,并且在化学分离过程中也没有受影响,当然 HA + K + BC 和 K + BC 中也可能存在没有被酸或碱除去的生物碎屑。

3 讨论

土壤与沉积物有机质是由许多简单和复杂的有机高分子组成,本文经过研究发现,这些有机质主要包括腐殖酸、干酪根和演化程度更深的碳黑,具有高度的非均质性。

3.1 土壤与沉积物有机质性质和结构的非均质性

腐殖酸一般以二维无定形、类似胶体的薄膜存在于无机矿物质表面(图 5a 见图版 II),它可以看作是脂肪链或桥键连接的稠环体系,且芳香核和桥键连接着羧基、酚基、羟基等官能团,这些从¹³C CPMAS 波谱(图 6)可以看出,与 Schmitzer M.^[12]的报道一致。干酪根则是还原性的,弱极性的,不溶于一般的酸碱和有机溶剂,是由相对疏松的、交联少的腐殖酸进一步演化(甲氧基消失)而成,交联程度更高,芳香结构更加致密^[13]。由 Van Krevelen 图可知,干酪根与腐殖酸相比,O/C 和 H/C 原子比下降,结构变得致密,演化程度更深,而且¹³C CPMAS NMR 波谱也证明了它具有不同于腐殖质的结构和性质。而碳黑同样以大的稠环体系为主,各环之间由脂肪链连接,但相对于腐殖酸和干酪根,其稠环芳烃体系进一步缩聚,与缩合芳烃有关的谱带强度增加,芳碳含量更高,脂肪碳含量减少,芳香结构更加致密。因此,可以说土壤与沉积物有机质是高度不均匀的,但以前人们对土壤有机质不均一性的研究主要集中在演化程度低的腐殖酸和演化程度较高的干酪根,对碳黑关注很少。本文则对碳黑进行了定量,并对其来源、性质和结构进行了表征,证明了碳黑对土壤与沉积物有机质的不均一性起着不可忽视的作用,碳黑在总有机碳中占的百分比最少也达到 18.33%。综上所述,可以得出下列三类物质的结构特征:

腐殖酸 干酪根 碳黑
 极性逐渐减弱, 芳香性逐渐增强, 还原性逐渐增强, 演化程度越高,

3.2 土壤与沉积物中有机质的成因

土壤与沉积物有机质性质结构的非均质性决定了各有机质组分来源的不同。虽然腐殖酸和干酪根的形成还与有机质的演化历史有关, 是有机质不同演化阶段的产物, 但本文研究的是现代土壤和表层沉积物, 因此有机质的非均质性主要由各组分的来源的不同决定。有机质中的腐殖酸和干酪根是生物体经过不断的氧化、还原聚合而成, 但不同的是, 腐殖酸是原生的, 而干酪根则既有原生的, 又有外来的, 这从有机岩石学分析中可知, 反射荧光的组分既有很多孢粉, 又有一些水体藻类组分。碳黑的成因则完全不同于腐殖酸和干酪根, 它不是来源于生物体的分解、聚合, 而是来源于化石燃料和生物体的不完全燃烧, 从外地漂移沉降下来。由图 5(见图版 II) 和图 4c、d(见图版 I c、d) 可以看出, 海洋碳黑和河流碳黑主要来自生物体和煤的燃烧, 池塘碳黑和稻田碳黑除了来自生物体和煤的燃烧外, 还有油燃烧产生的碳黑。这与 Goldberg^[14]提出的碳黑是化石燃料或生物体不完全燃烧产生的元素碳的不纯形式, 包括超过 60% 的碳与主要的副成分氢、氧、氮和硫在一起是一致的。

3.3 现代碳黑与沉积物中碳黑的异同

以前人们对土壤与沉积物有机质的研究, 主要集中在腐殖酸和干酪根上, TOC(总有机碳)的测定也忽视了碳黑的存在, 实际上碳黑在总有机碳中占有很大的比例(表 3), 但土壤与沉积物中的碳黑与现代植物不完全燃烧的碳黑(烟灰)在结构和性质上有什么相同和不同之处呢? 从表 2 和图 3 中可知, 四种沉积物碳黑和现代碳黑演化程度接近。¹³C NMR 波谱(图 6) 也说明, 四种化学分离碳黑与现代碳黑具有相同的官能团, 碳黑结构以芳环骨架为主, 亚甲基等脂碳为桥键, 还包括羧基碳、与芳环共轭的羰基、芳香醚等官能团。而从扫描电镜也看出化学分离碳黑具有与现代碳黑一样的表面纹理和外表形状特征^[11]。但它们之间也有不同之处, I) 化学分离的碳黑除了包括碳黑外, 还有极少量没有被氧化掉的抗氧化干酪根^[15]; II) 化学分离的碳黑是古代碳黑, 它在大火燃烧生成后, 首先是在空气中长期的漂移, 经过光降解, 吸附有机物, 与空气中粉尘胶结形成大的颗粒沉降下来或经过雨水冲洗沉降下来, 在埋藏过程中, 碳黑颗粒的微孔、空隙中填充了很多难溶无机矿物, 并吸附其它的有机质如腐殖酸等, 使 N₂-BET 比表面积远低于现代碳黑, 而且密度也有很大的提高。因此可以说, 化学分离的碳黑与现代碳黑具有相同的化学结构和性质, 但由于存在的环境不同, 使其在物理形态上发生了很大变化。

土壤与沉积物有机质这种高度的非均质性在生物地球化学和环境上有着重要的意义。对其进行适当的分类可使人们更加清晰地了解生物演化的地球化学过程; 在环境领域, 它们可以帮助人们了解难降解毒害有机物在环境中的迁移和最终归宿; 而且碳黑还是全球碳循环的重要储库, 由于其特定的性质来源, 可以作为地质历史的火灾记录, 来研究全球的气候变化。

4 结 论

1. 土壤与沉积物中的有机质是不均匀的, 碳黑起着不可忽视的作用。
2. 有机质中的腐殖酸、干酪根来源于生物体的不断演化, 是不同演化阶段的产物, 碳黑则是来自森林火灾和煤、油等化石燃料的不完全的燃烧。
3. 从腐殖酸到干酪根再到碳黑, 化学结构更加致密, 性质更加稳定, 演化程度逐渐加深。
4. 现代碳黑与土壤与沉积物中的碳黑在物理形态上有很大的差异。

致 谢 样品的有机岩石学分析得到了刘德汉研究员、申家贵副研究员认真指导, 张惠芝研究员在元素分析方面给予了帮助。

参考文献

1. 于天仁, 陈志诚主编. 土壤发生中的化学过程. 北京: 科学出版社, 1990. 17~ 19
2. Durand B, Kerogen. Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Paris: Technip, 1980. 13~ 15
3. LeBoeuf E J, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 8. Identification of a humic acid

- glass transition and a logic for invoking polymer sorption theory. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 1 697~ 1 702
4. 傅家谟, 秦匡宗主编. 干酪根地球化学. 广州: 广东科学技术出版社, 1995. 31~ 33
 5. Aiken G R, McKnight D M, Wershaw R L. Humic substances in soils, sediment, and water: geochemistry, isolation, and characterization. New York: John Wiley & Sons, 1985. 329~ 362
 6. 秦匡宗, 张秀义, 劳永新. 干酪根的 X 射线衍射研究. *沉积学报*, 1987, 5(1): 26~ 36
 7. Schaefer A. Does supersorbent soot control PAH fate. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35(1): 10
 8. Xing B, McGill W B, Dudas M J. Sorption of phenol by selected biopolymers: Isotherms, energetics, and polarity. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28(3): 466~ 473
 9. Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1978. 538
 10. Karapanagioti H K, Kleineidam S, Sabatini B, *et al.* Impact of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: Equilibrium and kinetic studies with aquifer material. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34(3): 406~ 414
 11. Griffin J J, Goldberg E D. Sphericity as a characteristic of solids from fossil fuel burning in Lake Michigan sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, 45: 763~ 769
 12. Schnitzer M. Soil organic matter the next 75 years. *Soil Science*, 1991, 151(1): 41~ 58
 13. Rullkötter R, Michaelis W. The structure of kerogen and related materials. A review of recent progress and future trends. *Org. Geochem.*, 1990, 16(4~ 6): 829~ 852
 14. Goldberg D E. Black carbon in the environment: Properties and distribution. New York: John Wiley & Sons, 1985. 1~ 2
 15. Wolbach W S, Anders E. Elemental carbon in sediments: Determination and isotopic analysis in the presence of kerogen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 51: 1 637~ 1 647

THE CHARACTERIZATION AND STRUCTURE OF SOIL AND SEDIMENTS ORGANIC MATTER IN PEARL RIVER DELTA

Song Jian-zhong¹ Yu Chi-ling¹ Peng Ping-an¹ Huang Wei-lin²

(1 National Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy
of Sciences, Guangzhou 510640, China)

(2 School of Environmental Science, Engineering, and Policy, Drexel University, USA)

Summary

Four subtropical soils/sediments include marine top sediment, river sediment, pond sediment, and paddy soil were collected, and soils/sediments organic matter (SOM) was extracted from the samples with chemical methods. Chemical characterization of SOM shows that soils/sediments organic matter is highly heterogeneous, includes humic acid, diagenetically kerogen, and black carbon. Structure analysis on these SOM reveal that humic acid and kerogen usually formed from organism under reducing conditions. However, Black carbon was produced from the incomplete combustion of fossil fuels and biomass, structurally rigid, physically condensed, and less polar than humic acid and kerogen. Systematic study of SOM heterogeneity will greatly help us to precisely understand the process of biogeochemistry and organic pollutant behavior in natural system.

Key words Black carbon, Kerogen, Humic acid, Heterogeneous

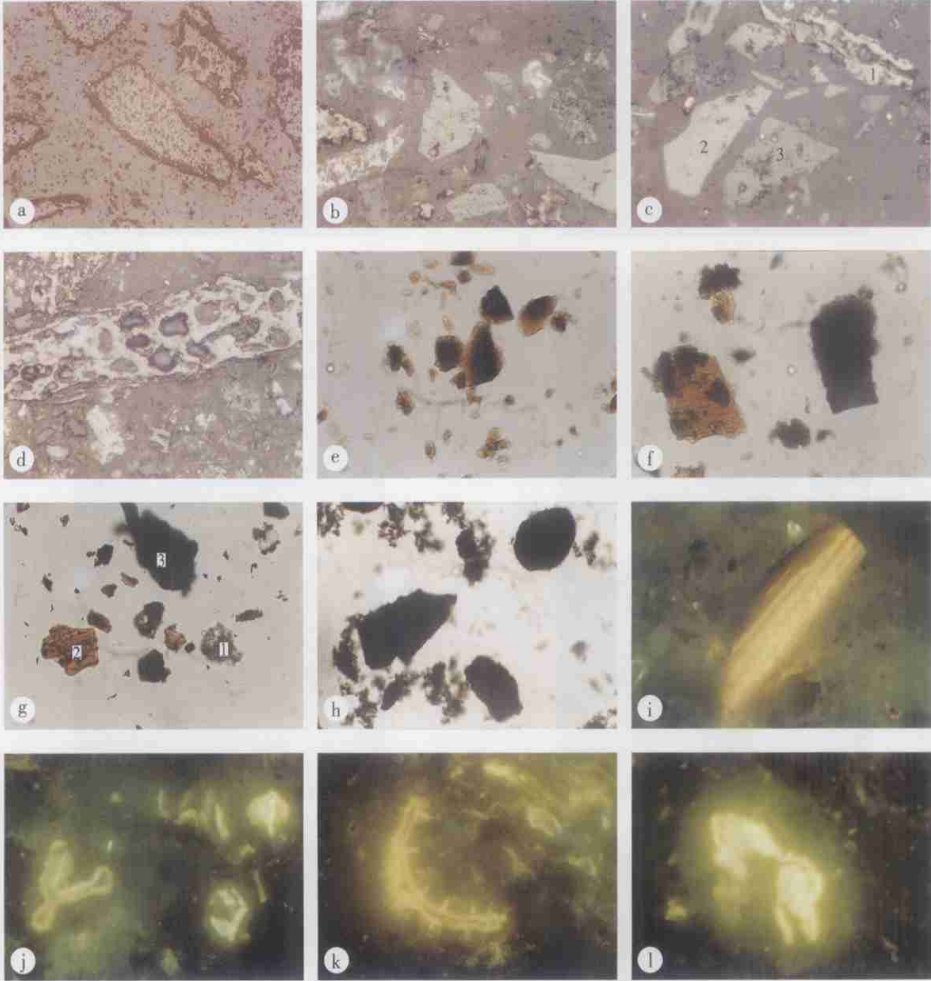


图 4 不同来源及组分有机质的光学特征

Fig. 4 Photomicrograph for organic matter of different source

a: 稻田原始样品, 反射率低、较硬的石英砂颗粒, 反射白光 (宽 $142\mu\text{m}$); b: 稻田 HA+K+BC, 多高反射率的镜质体, 长条形反射率更高的为黄铁矿, 反射白光 (宽 $56\mu\text{m}$); c: 河流 K+BC, 反射率最高的 1 为丝碳 (保存植物结构), 次高的 2 为半丝质体, 低的 3 为镜质体, 反射白光 (宽 $57\mu\text{m}$); d: 海洋 BC, 高反射率的丝碳 (有明显的植物木质层结构), 反射白光 (宽 $56\mu\text{m}$); e: 稻田 HA, 半透明的棕褐色腐殖质或无定形有机质, 透射光 (宽 $72\mu\text{m}$); f: 稻田 HA+K+BC, 半透明的棕褐色镜质体和不透明的丝碳, 透射白光 (宽 $72\mu\text{m}$); g: 池塘 K+BC, 半透明的石英砂 1, 半透明的棕褐色镜质体 2 和不透明的丝碳 3, 透射白光 (宽 $72\mu\text{m}$); h: 河流 BC, 不透明的黑色丝碳, 透射白光 (宽 $72\mu\text{m}$); i: 珠江原样, 树皮的角质体, 细胞壁显示亮黄色荧光, 荧光 (宽 $91\mu\text{m}$); j: 海洋 HA+K+BC, 孢子和无定形有机质, 细胞壁发射黄色荧光, 荧光 (宽 $91\mu\text{m}$); k: 稻田 K+BC, 孢子和无定形有机质, 有纹饰, 荧光 (宽 $91\mu\text{m}$); l: 海洋 K+BC, 发射亮黄色荧光的孢子, 荧光 (宽 $91\mu\text{m}$)

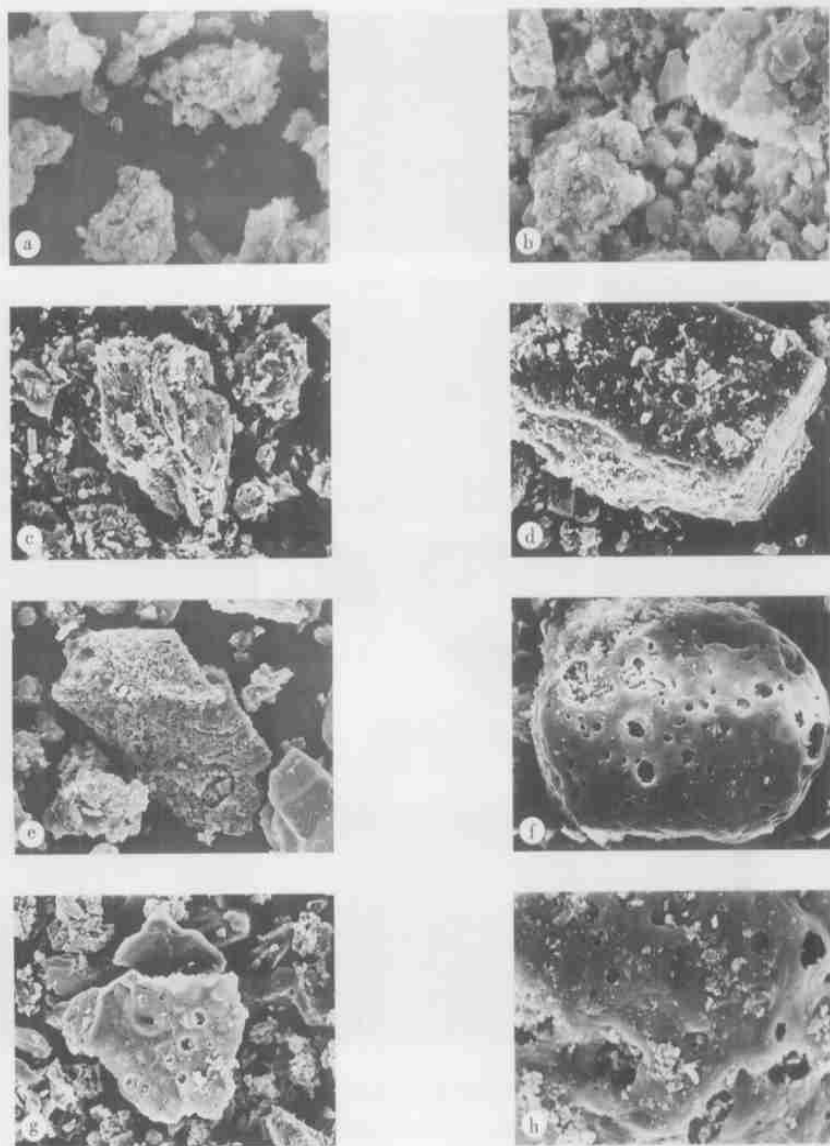


图 5 不同来源有机质的扫描电镜 (SEM) 照片

Fig. 5 SEM for organic matter of different source

a: 海洋 HA+K+BC, 颗粒表面覆盖着一层干酪根和腐殖酸, 且被粘合在一起, 形成不规则的聚集体颗粒 (宽 112 μm);
 b: 海洋 K+BC, 以不规则聚集体颗粒存在 (宽 50 μm); c: 海洋 BC, BC 空隙中填充一些难溶矿物 (宽 112 μm); d: 海洋 BC, 长条形, 层状结构, 表面有少量难溶矿物 (宽 112 μm); e: 珠江 K+BC, 大量片状结构的集合体, 有许多空隙 (宽 112 μm); f: 池塘 BC, 球形, 有孔的碳质颗粒 (宽 112 μm); g: 稻田 BC, 表面光滑的有孔碳质颗粒, 孔内有难溶无机矿物存在 (宽 20 μm); h: 海洋 BC, 表面光滑, 有许多小孔穴 (宽 47 μm)