

文章编号: 1672-9250(2005)01-0023-04

# 泥炭中胡敏酸与纤维素 $\delta^{13}\text{C}$ 序列初步对比

毛绪美<sup>1</sup>, 王凤林<sup>1</sup>, 程胜高<sup>1</sup>, 洪业汤<sup>2</sup>, 朱咏焯<sup>2</sup>, 王 华<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学环境学院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

**摘 要:** 泥炭纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  变化是反映气候干湿变化的一个重要气候代用指标, 但泥炭纤维素的提取工序复杂, 因泥炭胡敏酸提取方便, 为了探索泥炭胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  对古气候的指示意义, 对金川泥炭胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  与泥炭纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  进行了对比研究, 发现胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化与纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化非常相似, 且胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  序列的变化更为明显, 胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  值对古气候的干湿变化也具有一定的指示作用, 但应用时要慎重。

**关键词:** 胡敏酸; 纤维素;  $\delta^{13}\text{C}$  序列; 泥炭

**中图分类号:** X142      **文献标识码:** A

目前研究已表明, 泥炭具分布广、连续沉积、沉积速率大(可达 1 mm/a 甚至更大)、发育和保存条件特殊等特点, 是继冰芯、黄土、深海沉积物、古土壤、湖泊沉积物等之后又一良好的古气候记录体<sup>[1]</sup>。泥炭  $\delta^{13}\text{C}$  的变化常常反映着气候的干湿变化。根据 Aiken 和 Mcknight 等<sup>[2]</sup>的定义, 在腐殖质的三组分中, 胡敏酸(HA)是能溶于碱但不能溶于酸的腐殖质部分; 富啡酸(FA)是酸、碱条件下都可溶的腐殖质部分; 而胡敏素(Hu)被定义为在任何 pH 条件下的水溶液中都不溶解的腐殖质部分。因此, 将泥炭的腐殖质分成三个组分: 胡敏酸(HA)、富啡酸(FA)和胡敏素(Hu)(纤维素、木质素、果胶、脂类等)。因泥炭纤维素在泥炭形成过程中微生物分解或化学分解不会改变其固有的 C、O 同位素组成; 且与碳链上的碳结合的 H、O 原子也不会与外界进行交换。故泥炭纤维素较好地保持了形成泥炭的植物死亡时的同位素组成, 其  $\delta^{13}\text{C}$  序列能较真实地反映当时气候的干湿变化情况。洪业汤等<sup>[3,4]</sup>对中国东北泥炭的纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  序列分析发现, 泥炭纤维素的  $\delta^{13}\text{C}$  序列能很好地反映出当地乃至更大范围近

5 000 多年来的干湿变化。但是泥炭纤维素的提取要经过近十道化学分解提取过程, 其中的化学过程还可能改变纤维素的同位素组成, 或者纤维素的大量溶解而导致的可用于分析的样品量的不足。另外, 泥炭纤维素提取工序复杂, 对实验室的设施要求较高。更为主要的是, 如果泥炭的腐殖化程度较高, 很难从其中提取出纤维素, 泥炭纤维素的序列研究中就可能出现“缺失段”, 研究结果就可能不连续或不完整。胡敏酸是泥炭植物腐烂后分解出的有机酸, 在酸性环境下随泥炭沉积保存下来, 沼泽型泥炭的发育环境一般都是酸性环境, 故此泥炭层中都保存有胡敏酸。胡敏酸的提取也非常简单<sup>[5]</sup>, 只需碱溶解后加酸沉淀即可。那么, 提取方便、保存连续的泥炭胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  序列对古气候的变化是否也有指示作用呢?

本文拟对东北金川泥炭胡敏酸稳定碳同位素组成与泥炭纤维素稳定碳同位素组成进行对比研究, 以探索泥炭胡敏酸的  $\delta^{13}\text{C}$  能否作为古气候研究的代用指标。

## 1 样品的采集与测试

采样地吉林金川西大甸子干玛珥(即当地的旱龙湾)位于辉南县金川镇西, 地理位置  $42^{\circ}20'N$ ,  $126^{\circ}22'E$ , 是当地最大的旱玛珥, 基底海拔 700 m, 近圆形, 面积  $0.85 \text{ km}^2$ 。玛珥四周的火山碎屑岩环相对

收稿日期: 2004-04-15; 修回日期: 2004-12-06

基金项目: 中科院地化所环境地球化学国家重点实验室资助项目(SKEGL2003010)

第一作者简介: 毛绪美(1977—), 男, 助教, 环境同位素、环境地球化学。Email: maoyumei@sina.com.cn

高度为 10 m 左右, 主要由玄武质火山渣及玄武质熔岩组成。其中发育沼泽型草本泥炭, 厚度一般 4 ~ 5 m, 局部最厚处约 10 m。泥炭的层位深度与

其 $^{14}\text{C}$  年龄之间存在良好的线性关系, 沉积速率达 1 mm/a 甚至更大。

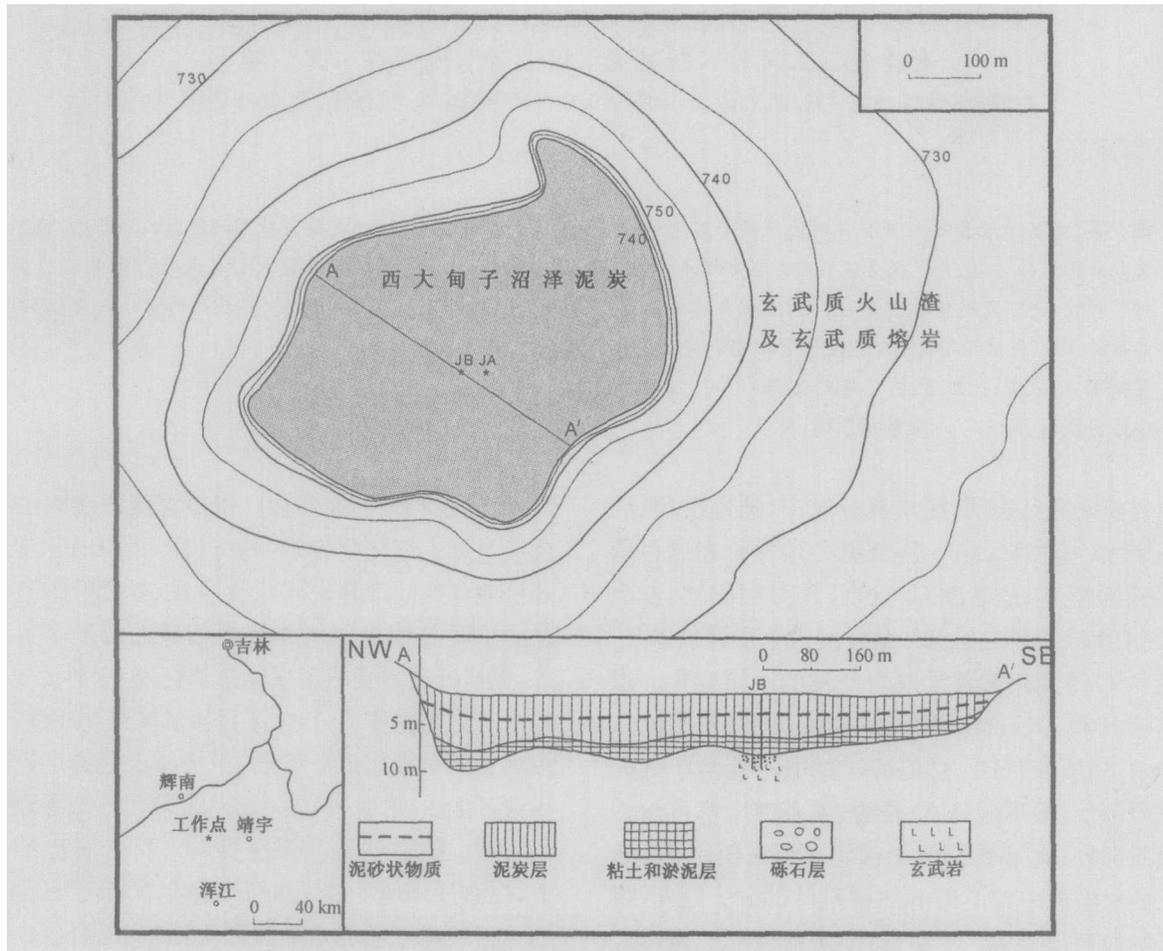


图 1 采样点位置、地形示意图及泥炭剖面示意图 (据孙湘君等<sup>[6]</sup>、毛绪美等<sup>[7]</sup>)

Fig. 1. The landform and location of the sampling sites and the peat profile.

用切割式手钻在西大甸子近中心部位打了两个钻孔, 两个钻孔相距约 20 m (图 1)。其中 JA 孔深 8 m, JB 孔深 10 m。上部为近 6 m 的芦苇苔草泥炭芯, 泥炭芯中夹有一段泥砂状物质, 已确定为龙岗火山群新发现的一次火山爆炸式喷发的产物; 下部依次为黄褐色至灰黑色粘土、淤泥夹砂层和砾石层 (如图 1 中剖面图所示)。在仔细剔除了表层现代植物草根等后, 以 1 cm 间隔分割泥炭芯, 获得约 10 a 分辨率的近 6 000 a 连续序列样本。洪业汤等对这些泥炭样本的纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  序列进行测定, 分析发现泥炭纤维素的  $\delta^{13}\text{C}$  序列能很好地反映出当地乃至更

大范围近 5000 多年来的干湿变化<sup>[3]</sup>。

采用 Edwards 等<sup>[8]</sup>、Almendros 等<sup>[9]</sup>介绍的方法从泥炭中提取胡敏酸和纤维素。将 JB 柱中一个泥炭样本同时分离提取出胡敏酸和纤维素, 共处理 30 个泥炭样本, 层位深度从 401 cm 至 430 cm。因 JA 柱及 JB 柱 400 cm 以上的样品已用作其它分析, 故此暂时选取 JB 柱中 400 cm 以下的 30 个泥炭样品作初步分析。胡敏酸和纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  的分析测试在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室进行, 将胡敏酸和纤维素采用燃烧法制得  $\text{CO}_2$ , 然后在气体质谱计 MAT-252 上测量  $\delta^{13}\text{C}$  值,

结果如图 2。

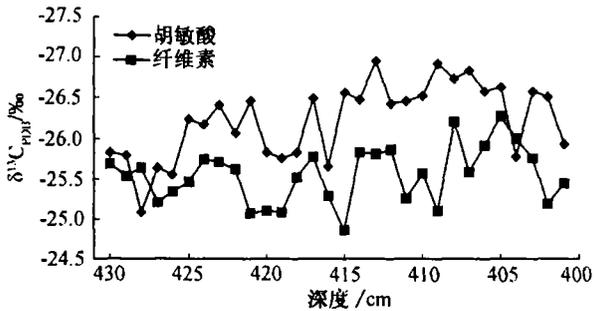


图 2 泥炭胡敏酸和纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  序列对比

Fig. 2.  $\delta^{13}\text{C}$  sequence of humic acid in comparison to that of cellulose in peat.

## 2 讨论

植物自死亡到形成泥炭的过程中经历了许多生物化学过程,并且在泥炭沉积堆积过程同样存在复杂的各种生物化学作用,其中一个重要作用就是腐殖化,腐殖化的结果是生成许多腐殖质。泥炭中的多数腐殖质是以不溶性的胡敏酸和富啡酸的大分子聚合体等腐殖酸而存在<sup>[10]</sup>。腐殖酸中含有各种含氧官能团,主要是羟基、酚羟基、醇羟基、甲氧基和羰基等。羟基和酚羟基中的氢能进行置换反应,这些基团的存在使腐殖酸具有酸性及交换容量,可以与金属离子进行离子交换和络合作用等。而泥炭腐殖质中纤维素部分在自植物死亡到成为泥炭过程中同位素组成几乎没有变化,但腐殖质中的其它组分的同位素组成是易变的,而且变化是复杂的,易受环境影响和化学作用或微生物作用时间控制。从泥炭胡敏酸和纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  序列初步对比可以看出:

(1) 泥炭胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  值普遍比纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  值更偏负,本文研究的泥炭样本中胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  均值比纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  均值小 0.67。

(2) 泥炭胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化比纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化更明显,本文研究的泥炭样本中胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  变化值为 1.882,而纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  变化值为 1.397。

(3) 对于同一处泥炭样本,泥炭胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  序列与纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  序列具有非常相似的变化,胡敏酸序列稳定碳同位素组成对纤维素序列有“继承”现象,但这种“继承”现象似乎存在“滞后”作用。

对于胡敏酸稳定碳同位素序列的这种变化可能

是几种变化综合作用的结果。首要一点,泥炭植物死亡后在腐烂过程中,存在不同程度的微生物化学作用,这种微生物作用产生的动力分馏的结果必然造成胡敏酸与纤维素碳同位素组成的差异。一般来说,腐烂过程中的动力分馏使得生成物更贫重同位素,  $\delta^{13}\text{C}$  值更偏负。因此,泥炭胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  值普遍比纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  值更偏负。腐烂速度越快,动力分馏作用越强,胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  值偏负程度越大,即值越小。从而导致泥炭胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化比纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化更明显。植物腐烂速度除取决于微生物活动程度,还取决于当时的气候条件。显然,温湿气候条件下死亡植物腐烂速度必然较快,从而加大了胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  值的变化。从这个意义上说,胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化“放大”了纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化,胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化对气候变化似乎更敏感。其次,生成的胡敏酸可能与大气  $\text{CO}_2$  以及上下层之间存在碳同位素交换,这种同位素交换有使胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  向正的方向发展并均一化的趋势,交换程度取决于交换时间和交换时的环境。因此,同位素交换“削弱”了胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化。再次,样品采集的精度影响胡敏酸稳定碳同位素组成,每个样品中提取得到的胡敏酸是这一小段混合后的胡敏酸样品,只能代表这一小段时期生成的胡敏酸稳定碳同位素的平均值,或多或少地改变了胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化。但无论如何,泥炭胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  序列与纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  序列非常相似,胡敏酸稳定碳同位素组成序列变化“继承”了纤维素的序列变化。值得注意的是,这种“继承”现象似乎存在“滞后效应”,即胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  变化比纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  变化落后 1~2 cm 不等。可能是沉积作用的结果,较重的胡敏酸随水总是向下沉积,而较轻的纤维素沉积在上面,故此存在位置上的偏离。

## 3 结论

泥炭中胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化与纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化非常相似,且胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  序列的变化更为明显,预示着在一定的情况下,泥炭中胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化可以象泥炭中纤维素  $\delta^{13}\text{C}$  序列变化一样反映古气候的干湿变化。但泥炭中胡敏酸  $\delta^{13}\text{C}$  对古气候指示作用的可靠性还需要进一步研究,尤其需要弄清泥炭自植物死亡到形成胡敏酸过程中稳定碳

同位素变化过程与变化机理。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 洪业汤, 姜洪波, 陶发祥, 等. 近 5ka 温度的金川泥炭  $\delta^{18}\text{O}$  记录[ J ]. 中国科学(D 辑), 1997, 27( 6 ): 520 - 524
- [ 2 ] Aiken G R, Mcknight D M, Wershaw R L, et al. Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterisation[ M ]. New York: Wiley, 1985: 528
- [ 3 ] Y T Hong, H B Jiang, T S Liu, et al. Response of climate to solar forcing recorded in a 6000 year  $\delta^{18}\text{O}$  time series of Chinese peat cellulose[ J ]. The Holocene, 2000, 10( 1 ): 1 - 7
- [ 4 ] Y T Hong, Z G Wang, H B Jiang, et al. A 6000 - year record of changes in drought and precipitation in northeastern China based on a  $\delta^{13}\text{C}$  time series from peat cellulose[ J ]. Earth and Planetary Science Letters ( EPSL ), 2001, 185: 111 - 119
- [ 5 ] 李云峰, 王兴理. 腐殖质 - 金属离子的络合稳定性及土壤胡敏素的研究[ M ]. 贵阳: 贵州科技出版社, 1999
- [ 6 ] 孙湘君, 袁绍敏. 据花粉资料推断吉林金川地区最近 1 万年的植被演化[ A ]. 刘东生. 黄土·第四纪地质·全球变化( 第二集)[ M ]. 北京: 科学出版社, 1990: 46 - 57
- [ 7 ] 毛绪美, 洪业汤, 朱咏煊, 等. 金川泥炭沉积中火山喷发物的发现及其意义[ J ]. 矿物学报, 2002, 22( 1 ): 9 - 14
- [ 8 ] Edwards T W D, Buhay W M, Elgood R T, et al. An improved nickel - tube pyrolysis method for oxygen isotope analysis of organic matter and water[ J ]. Chemical Geology, 1994, 114: 179 - 183
- [ 9 ] Almendros G, Gonzalez Vila F J. Degradative studies on a soil humin fraction sequential degradation of inherited humin [ J ]. Soil Biol. Biochem, 1987, 19( 5 ): 513 - 520
- [ 10 ] 李云峰, 徐建民, 袁可能. 土壤和沉积物胡敏素的研究现状[ J ]. 土壤通报, 1999, 30( 1 ): 17 - 20

## PRELIMINARY COMPARISON OF THE $\delta^{13}\text{C}$ SEQUENCE OF HUMIC ACID WITH THAT OF CELLULOSE IN PEAT

MAO Xi mei<sup>1</sup>, WANG Feng lin<sup>1</sup>, CHENG Sheng gao<sup>1</sup>, HONG Ye tang<sup>2</sup>, ZHU Yong xuan<sup>2</sup>, WANG Hua<sup>2</sup>  
 ( 1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;  
 2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

### Abstract

The  $\delta^{13}\text{C}$  of cellulose in peat is an important substituted indicator of climatic change ( e. g. humidity ). Being measured and compared to the  $\delta^{13}\text{C}$  sequence of cellulose the  $\delta^{13}\text{C}$  sequence of humic acid is very similar to the former's, and changes more distinctly than the latter. So the  $\delta^{13}\text{C}$  of humic acid in peat can also indicate the change of humidity to some degree, but cautions should be taken when it is used.

**Key words:** humic acid; cellulose;  $\delta^{13}\text{C}$  sequence; peat