

邢 腾, 朱园园, 李 靖, 等. 沉积岩中不同形态氮的提取方法及其在古环境研究中的意义[J]. 地球科学与环境学报, 2023, 45(4): 941-952.

XING Teng, ZHU Yuan-yuan, LI Jing, et al. Extraction Methods of Different Forms of Nitrogen from Sedimentary Rocks and Their Significance in Palaeo-environmental Research[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2023, 45(4): 941-952.

DOI: 10.19814/j.jese.2022.11037

• 环境与可持续发展专刊 •

## 沉积岩中不同形态氮的提取方法 及其在古环境研究中的意义

邢 腾<sup>1</sup>, 朱园园<sup>2</sup>, 李 靖<sup>1</sup>, 王诗宇<sup>1</sup>, 杜 勇<sup>1</sup>, 邱海鸥<sup>3</sup>, 宋虎跃<sup>1\*</sup>

(1. 中国地质大学(武汉) 生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 古生物与地质环境演化湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430223;

3. 中国地质大学(武汉) 材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**近年来, 沉积岩中的氮同位素组成( $\delta^{15}\text{N}$ )已成为生命起源和古环境研究的有效地球化学指标, 并为这些领域的原创性发现提供了重要科学证据。沉降的有机质在经过生物地球化学过程和地质作用的改造后转化为不同形态的含氮物质(如干酪根结合氮、可溶性有机氮以及  $\text{NH}_4^+$  等), 并保存于沉积岩中。不同形态氮可能具有独特的古环境意义, 有必要进行单独的分离和提取, 丰度较低的氮组分(如固定铵)也逐渐得到重视。当前, 学者们主要利用全岩和干酪根的氮同位素组成开展相关研究工作, 但由于地质过程复杂, 特定含氮物质提取同位素测试和解译难度较高, 何种形态的氮能代表原始的古海水信号尚不明确。在前人研究的基础上, 归纳了含氮物质在不同地质作用中的演化历程, 系统总结了沉积岩中不同形态氮的提取方法, 阐明了它们的古环境意义, 并对不同形态氮应用于古环境研究存在的问题进行了讨论; 同时, 提出古海洋氮循环研究亟需开展的工作, 为推动氮同位素的高精度测试及古环境研究提供参考。

**关键词:**古环境; 古海洋; 氮循环; 沉积岩; 稳定氮同位素; 干酪根; 固定铵; 可溶性有机氮

中图分类号: P736.4

文献标志码: A

文章编号: 1672-6561(2023)04-0941-12

## Extraction Methods of Different Forms of Nitrogen from Sedimentary Rocks and Their Significance in Palaeo-environmental Research

XING Teng<sup>1</sup>, ZHU Yuan-yuan<sup>2</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, WANG Shi-yu<sup>1</sup>, DU Yong<sup>1</sup>,

QIU Hai-ou<sup>3</sup>, SONG Hu-yue<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 2. Hubei Key Laboratory of Paleontology and Geological Environment Evolution,

Wuhan 430223, Hubei, China; 3. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of

Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

**Abstract:** In recent years, the nitrogen isotopic composition of sedimentary rocks has become a valid geochemical proxy in the origin of life and palaeo-environmental research, providing important evidence for the original discoveries in these fields. Sedimentary organic nitrogen is

收稿日期: 2022-11-11; 修回日期: 2023-01-04 投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金项目(41872033, 42172032)

作者简介: 邢 腾(1998-), 男, 河北石家庄人, 理学硕士研究生, E-mail: xingteng@cug.edu.cn.

\* 通讯作者: 宋虎跃(1986-), 男, 山西晋城人, 研究员, 博士研究生导师, 理学博士, E-mail: hysong@cug.edu.cn.

transformed into different species (such as kerogen-bound nitrogen, soluble organic nitrogen, and  $\text{NH}_4^+$ ) during biogeochemical and geological processes, and is contained in sedimentary rocks. Different forms of nitrogen may have unique palaeo-environmental significance, necessitating separate isolation and extraction. Less abundant nitrogen fractions (such as fixed ammonium) are also gaining attention. At present, researchers mainly use the nitrogen isotopic composition of whole rock and kerogen for palaeo-environmental interpretations. However, due to the complex geological processes, it is difficult to extract and analyze compound-specific nitrogen isotopes. And it is uncertain which nitrogen species more faithfully record the original seawater signal. Here the evolution process of nitrogenous substances in different episodes of geological processes, the extraction methods of different nitrogen species, and the palaeo-environmental significance of different forms of nitrogenous substances are summarized, and the problems in palaeo-environmental research are discussed. And some suggestions for the follow-up work of the palaeo-marine nitrogen cycle research are presented for the reference of the high-precision palaeo-environmental research of nitrogen isotopes.

**Key words:** palaeo-environment; paleo-marine; nitrogen cycle; sedimentary rock; stable nitrogen isotope; kerogen; fixed ammonium; soluble organic nitrogen

## 0 引言

氮存在两种稳定同位素,其丰度分别为 $^{14}\text{N}$  (99.63%)和 $^{15}\text{N}$  (0.37%)<sup>[1]</sup>。自然样品中的氮同位素组成( $\delta^{15}\text{N}$ )是指氮同位素测定值与标准值之间的千分偏差,通常以‰为单位。其相对标准物质为大气氮( $\text{air-N}_2$ )。由于 $^{14}\text{N}$ 和 $^{15}\text{N}$ 在发生反应时需要不同的能量,其反应速率存在一定的差异,这使得含氮物质在发生转化的过程中常伴随着氮同位素的分馏。氮在海洋系统中主要以无机离子( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ )和含氮有机物等溶解氮的形式存在,这些含氮化合物在一系列生物地球化学过程中发生转化并伴随着不同程度的分馏效应<sup>[2]</sup>。氮在沉积岩中的赋存形式不同于现代海洋环境,其主要包括干酪根中的不溶性有机氮或组成矿物的固定铵。沉积岩中不同形态氮同位素组成记录了海水氮循环过程中的分馏信号,因此常被用来重建古海洋的氧化-还原状态、初级生产力水平以及氮循环过程<sup>[3-5]</sup>。

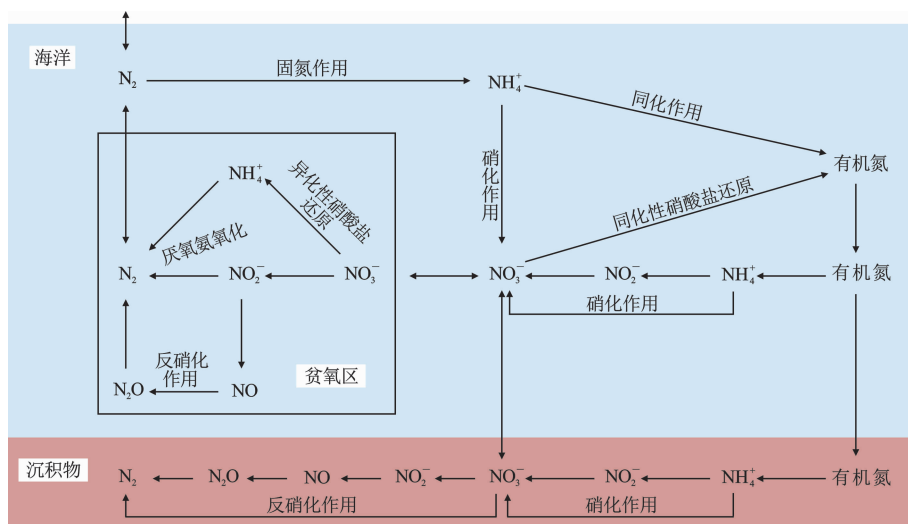
近 20 年来,氮同位素组成作为重要的地球化学指标已被广泛应用于显生宙<sup>[6-8]</sup>和前寒武纪<sup>[9-11]</sup>等古环境的相关研究中;国内外重要学术期刊已刊发了一系列氮同位素相关的综述文章<sup>[12-13]</sup>。Ader 等最近还对沉积岩中氮同位素的研究现状和发展方向进行了总结,并出版了重要专辑<sup>[14]</sup>。但目前的研究中一般利用全岩或干酪根的氮同位素组成作为研究手段,而对丰度较低的含氮物质(如固定铵等)的关注度还不够,氮的提取方法也缺少详细的总结和整

理。此外,不同形态氮应用于古环境重建的对比研究工作也较少,这可能会导致所提取的古海洋信号发生偏差。基于此,本文归纳和阐述了岩石中含氮物质的演化历程,总结了不同形态氮的重要提取方法,提出了当前沉积岩氮同位素组成在古环境研究中的意义和发展瓶颈,并对今后的发展方向做出了展望。

## 1 含氮物质的演化

无机氮在海洋中主要以多种离子态的形式存在,包括  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NH}_4^+$ 。在富氧的海洋环境中,氮基本都以  $\text{NO}_3^-$  的形式存在,而在缺氧或贫氧的海洋环境中, $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NH}_4^+$  未被完全氧化而得以部分保存<sup>[2]</sup>。初级生产者主要通过光合作用吸收海水中的无机氮合成一系列生命必需的含氮有机质,例如蛋白质、核酸以及植物色素等。这些含氮物质的形成和演化主要由生物体的新陈代谢过程所主导,包括固氮作用、硝化作用、同化作用、反硝化作用和厌氧氨氧化作用<sup>[15]</sup>(图 1)。在最初的沉积物中,沉降到海底的含氮有机物是氮最主要的存在形式;在早期成岩作用过程中,有机氮的分解使无机氮得以更多地保存;再经过埋藏成岩和变质作用的改造,氮最终以不同形态赋存于沉积岩中<sup>[12]</sup>。

在早期成岩作用过程中,主要发生了含氮有机物的分解和无机氮(铵)的固定。含氮有机质在沉降运输到海底后,在水解、再矿化等一系列的生物地球化学反应中逐渐被降解。氨基(主要在蛋白质中)是



图件引自文献[15],有所修改

图 1 海洋氮循环中氮的主要转化

Fig. 1 Major Transformations of Nitrogen on Marine Nitrogen Cycle

比例最高的含氮基团,此外还包括一些较为稳定的吡咯类和吡啶类含氮杂环化合物<sup>[16]</sup>。含氮有机物在降解过程中大部分转化为无机氮形式(主要是 $NH_4^+$ )后,重新回到海洋的营养循环中而被初级生产者利用,小部分可能会进入到沉积物中<sup>[17]</sup>。有机氮降解释放的 $NH_4^+$ 在有氧环境中会被迅速且完全地氧化为 $NO_3^-$ ,但在缺氧环境中可以较好地保存。这部分铵可以被黏土矿物固定,并可以区分为通过离子交换反应吸附在有机物和矿物质表面或占据黏土矿物层间位的“可交换铵”,和进入硅酸盐矿物晶体结构中的“固定铵”<sup>[18]</sup>。沉积物中无机氮含量与氧化-还原环境以及有机质含量有关,在缺氧、富含有机质的沉积环境中会释放更多 $NH_4^+$ 到孔隙水中,使更多无机氮被固定在矿物中<sup>[19]</sup>。

在埋藏成岩和变质作用过程中,含氮物质的种类和含量都发生了明显的变化。沉积有机质在一系列的地质过程中发生随机的聚合反应和缩合反应,并通过降解-再凝结的反应形成了腐殖酸和胡敏素等含氮的“地质聚合物”,进而演化为干酪根<sup>[20]</sup>。有机质的热成熟是埋藏成岩作用中一个重要的过程,对岩石中氮的分布具有显著影响<sup>[12]</sup>。有机氮在热成熟过程中发生降解,释放出 $NH_4^+$ 并被固定在周围的黏土矿物中<sup>[21]</sup>。在低级变质作用开始前,沉积岩中含氮化合物主要以吡咯或吡啶的形式存在;随着变质作用的进行,与 3 个碳原子共价结合的 $N-C_3$ 芳香杂环结构的相对丰度呈指数增加<sup>[22]</sup>。有机物随着热演化的进行逐渐向只含微量氮的石墨转化,这个过程中伴随着氮的显著损失,也称为热脱氮过

程<sup>[12,22]</sup>。

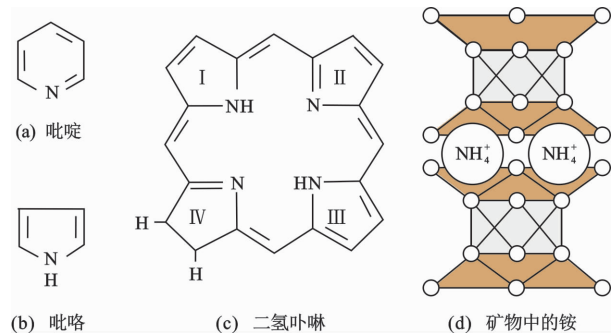
沉积岩的含氮物质可以根据性质划分为不溶性有机氮、可溶性有机氮和无机氮(图 2)。不溶性有机氮保存在干酪根中,利用 X 射线光电子能谱分析(XPS)发现吡咯基团和吡啶基团是最主要的氮存在形式,也包含少量的酰胺基团和胺基<sup>[23]</sup>。少部分可溶性有机氮保存于沥青中,包括吡咯、吡啶和咪唑等中性吡咯族化合物和吡啶、喹啉等碱性吡啶族化合物<sup>[24-25]</sup>。无机氮则主要保存于含铵硅酸盐矿物之中,较为常见的有铵云母 $((NH_4, K)Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2)$ 、水铵长石 $(NH_4AlSi_3O_8)$ 和铵白榴石 $((NH_4)AlSi_2O_6)$ 等<sup>[26]</sup>。

## 2 沉积岩中不同形态氮的提取方法

在经过生物地球化学循环和地质过程的改变后,氮在沉积岩中以多种形态存在。将不同形态氮进行分离和提取,不仅有助于获得更为准确的古海洋信号,同时也有助于认识岩石中氮的演化历程。目前,常用的氮指标可按照所含的氮组分种类分为含有全部形态氮的全岩氮、只含不溶性有机氮的干酪根结合氮、可特异性提取的可溶性有机氮和仅包含无机氮的固定铵 4 类。其主要提取方法的优缺点见表 1。

### 2.1 全岩氮的提取

全岩氮的提取过程主要是利用酸消解岩石中的碳酸盐,比较重要的方法为冲洗法和胶囊法。大部分沉积岩中氮含量较低,去除碳酸盐后可以提高产物中氮的比例,在测试时获得较高的氮信号强度;而



图件引自文献[24]和[27],有所修改

图 2 沉积岩中氮的主要赋存形式

Fig. 2 Main Occurrence Forms of Nitrogen in Sedimentary Rocks

含有较多碳酸盐的样品更需要利用酸进行充分消解,避免仪器高温裂解过程产生大量 CO<sub>2</sub> 对测试造成干扰。冲洗法是指在反应器中利用盐酸消解碳酸盐,用去离子水反复冲洗至上清液为中性,并用倾倒的方式去除废液<sup>[28]</sup>。大部分岩石样品中常含有较多碳酸盐,在利用冲洗法进行消解时一般使用较高浓度的盐酸(比如 3 mol·L<sup>-1</sup>),并通过搅拌、震荡或超声的方式使盐酸与岩石粉末充分接触,从而保证全岩氮提取过程中完全去除碳酸盐。胶囊法是指用盐酸处理置于银胶囊中的样品,并在热板上蒸发产生的废液,处理完成的样品连同银胶囊一起进行同位素测试<sup>[29]</sup>。

全岩氮的提取过程可能会导致氮同位素组成的改变。部分研究表明:未处理样品和冲洗法处理样品的氮同位素组成存在1‰~2‰的差异,可能的原

因是倾倒入上清液的过程中损失了黏土结合氮、碳酸盐结合氮或可溶性有机氮<sup>[28,30]</sup>。胶囊法避免了含氮物质在倾倒过程中的损失,但在酸处理和干燥过程中可能会发生挥发性有机质的分解或对空气来源铵的吸附,对氮含量和氮同位素组成产生一定的影响<sup>[31]</sup>。因此,一些研究者认为:对沉积岩中氮同位素组成的测试并不需要进行全岩氮的提取,未经处理的原岩样品更能反映原始信息<sup>[28,31]</sup>。目前,全岩氮的提取依旧被应用于大量古环境研究中,冲洗法相比于容易产生较大误差的胶囊法而应用更广泛,前人也对提取过程中所用酸的类型<sup>[32]</sup>和浓度<sup>[33]</sup>、干燥方式<sup>[34]</sup>以及胶囊法中所用的胶囊类型<sup>[28]</sup>等条件进行了分析和讨论。未来对全岩氮提取的主要研究方向是明确提取过程中损失氮的形态以及导致氮同位素分馏的原因,这有助于从沉积岩中分离出更准确的古环境信息。

2.2 干酪根结合氮的提取

不溶性有机氮保存于干酪根中,但干酪根化学结构和化学组成较为复杂,难以将含氮物质进行单独分离。干酪根的提取过程中,常利用多种化学试剂(如氢氟酸、盐酸、二氯甲烷等)充分去除其他形态的含氮物质,因此,干酪根结合氮可以代表沉积岩中的不溶性有机氮。干酪根是指分散于沉积岩中固体的、不溶的和挥发的有机部分<sup>[35]</sup>。显生宙干酪根的主要物质来源为藻类和陆生高等植物,利用光学显微镜对其进行观察可发现藻类体、植物碎屑、孢子以及大量“无定形”有机部分的存在<sup>[23]</sup>。这些不同

表 1 沉积岩中不同氮组分的主要提取方法

Table 1 Main Extraction Methods of Different Nitrogen Proxies in Sedimentary Rocks

氮的不同形态	提取方法	优点	缺点	文献来源
全岩氮	冲洗法	步骤较为简单,可以实现对碳酸盐的高效去除	利用蒸馏水冲洗的过程容易导致含氮物质损失	[28]、[31]
	胶囊法	原位消解去除碳酸盐,减少了含氮物质的损失	需要较高的烘干温度,容易导致有机氮的分解	[28]、[31]
干酪根结合氮	HF-HCl 法	流程较为成熟,提取过程较为安全	提取过程中会产生新的不溶性氟化物	[35]
	HF-BF <sub>3</sub> 法	实现了对氟化物沉淀的有效去除	提取过程中生成的 BF <sub>3</sub> 具有较大毒性	[36]
可溶性有机氮	索氏提取法	样品的回收率较高,提取设备的价格较低	提取时间较长,所需样品量和有机溶剂较多	[25]、[37]
	超声波辅助提取法	提取效率高,提取时间较短	提取过程会使温度升高,使含氮有机物分解	[38]
	微波辅助萃取法	提取效率高,对环境更友好	提取过程会使温度升高,使含氮有机物分解	[39]
固定铵	蒸馏法	操作便捷,流程简单	需要较高的温度,容易导致固定铵的损失和氮同位素分馏	[40]
	扩散法	提取过程中氮同位素的分馏较小	需要较长的提取时间	[41]
	离子交换法	方法的准确性较高,稳定性较好	需要较高的铵浓度或是需要处理较多溶液	[42]
	化学转化法	由固定铵转化成的 N <sub>2</sub> O 性质稳定,可直接进行氮同位素测试	部分常用的氧化剂(如叠氮化物)具有较强的毒性和挥发性	[43]、[44]

类型的有机物质与无机矿物紧密混合,如何在破坏有机质的原始化学组成和物理微观结构的前提下充分去除矿物质至关重要。干酪根的提取方法包括已逐渐淘汰的物理提取方法和应用广泛的化学提取方法两类。

物理提取方法主要利用有机质与矿物之间的比重差或水和碳氢化合物之间的不同润湿性,旨在避免提取过程中有机质原始化学成分的改变<sup>[23]</sup>。其中,密度梯度离心法利用不同组分之间的比重差,实现对多种显微组分的有效分离。Stankiewicz 等发现在进行密度梯度离心前对样品进行微粉化和液氮处理,有效去除了黄铁矿微晶<sup>[45]</sup>。但物理提取方法对样品的粒度要求较高,细磨过程常导致有机质的氧化和损失,同时提取产率会受到干酪根类型和初始浓度的明显影响<sup>[23]</sup>。由于这些局限性的存在,物理提取方法逐渐被化学提取方法代替。

干酪根的化学提取方法是指通过多种试剂的连续处理,去除混合的杂质,同时避免对有机质的组成和性质产生明显影响。Durand 等建立了一套利用 HF-HCl 体系提取干酪根的经典方法——HF-HCl 法<sup>[35]</sup>。该方法经过几十年的发展而不断被完善,目前广泛应用于氮同位素的研究中。改进的 HF-HCl 法,首先利用二氯甲烷<sup>[46]</sup>、氯仿<sup>[47]</sup>等有机溶剂在索氏提取器中对样品进行清洗,以去除可溶的含氮有机物,如简单的吡咯类化合物或吡啶类化合物。沉积岩中常含有较多的硅酸盐矿物,需要利用氢氟酸对其进行消解,该过程也使得赋存于黏土矿物中的固定铵被释放到溶液中而被去除。其他的无机杂质(如碳酸盐、硫酸盐以及氢氧化物)可以充分溶解于盐酸之中。该方法可以较为完全地去除矿物质和固定铵,但可能会残余少量黄铁矿、锆石、金红石等重矿物<sup>[23]</sup>。此外,消解过程中可能会产生新的杂质,在不同酸处理步骤间利用热蒸馏水对沉淀进行多次冲洗,可以最大限度地去除释放的阳离子(例如  $\text{Ca}^{2+}$ ),减少不溶性氟化物的生成<sup>[35]</sup>。岩石样品在酸处理过程中释放的少量可溶性有机氮可能会附着于干酪根表面,因此需要利用二氯甲烷等有机溶剂再次进行抽提<sup>[48]</sup>。Robl 等建立了另一套利用 HF-BF<sub>3</sub> 体系提取干酪根的方法——HF-BF<sub>3</sub> 法<sup>[36]</sup>,其优势在于对氟化物沉淀的有效去除。硼酸在氢氟酸溶液中生成的 BF<sub>3</sub> 可与氟化物发生反应,生成可溶于水的氟硼酸盐。该方法的再现性较好,同一样品提取的干酪根之间的氮同位素组成差异可以达到 0.1‰ 左右<sup>[49]</sup>。目前这两种干酪根的化学提取方法

都实现了对无机氮和可溶性有机氮的高效去除,实现了对干酪根结合氮较好的提取和分离效果。对比来看, HF-HCl 法应用范围更广、提取流程更为安全,而 HF-BF<sub>3</sub> 法虽然不易生成新的氟化物沉淀,但提取流程中生成的 BF<sub>3</sub> 具有较大的毒性,限制了应用范围。

### 2.3 可溶性有机氮的提取

可溶性有机氮是指可以利用有机溶剂提取出来的含氮有机物,一般存在于岩石沥青中。这部分含氮物质主要包括中性吡咯族化合物和碱性吡啶族化合物,分子结构相对较为简单,可以进行高效的特异性分离。可溶性有机氮的提取一般分为两个步骤,包括沥青的提取和含氮化合物的提取。

沥青的提取是指利用极性溶剂从干燥的粉末样品中分离可溶性有机物。一般采用的极性溶剂包括二氯甲烷<sup>[50]</sup>、氯仿<sup>[51]</sup>或是二氯甲烷与甲醇的共沸混合物。其中,二氯甲烷与甲醇的共沸混合物一般多采用体积比为 93 : 7<sup>[52]</sup> 或 95 : 5<sup>[53]</sup> 的混合物,以达到较高的提取效率。提取沥青过程需要对温度进行控制,一般在中等温度(80 ℃ 以下)的条件下进行<sup>[25]</sup>。

利用制备的沥青进一步提取可溶性的含氮化合物。传统的提取技术是索氏提取法,所使用的索氏提取器由弗兰兹·里特·冯·索格利特(Franz Ritter Von Soxhlet)教授最先提出和发明。该方法可以实现较为高效的固液萃取,从不溶组分中提取或去除特定的化合物<sup>[54]</sup>。索氏提取法具有明显的优缺点:一方面,样品的回收率较高,提取设备的价格较低<sup>[37]</sup>;另一方面,该方法需要较长的提取时间以及较多的有机溶剂和样品<sup>[25]</sup>。目前,超声波辅助提取法<sup>[38]</sup>、微波辅助萃取法<sup>[39]</sup>等新型的提取方法高速发展,可能会逐渐代替索氏提取法。可溶性有机氮的特定组分在古环境重建工作中已经得到了研究者的关注,比如卟啉类化合物<sup>[55]</sup>。一方面,其物质来源明确,容易分离;另一方面,其结构较为稳定,在复杂的地质作用中氮同位素组成并未发生明显的改变。因此,其可能记录了更为原始的古海水信号,这也使可溶性有机氮具有广阔的应用前景。

### 2.4 固定铵的提取

固定铵是岩石中最主要的无机氮存在形式,赋存于多种类型的硅酸盐矿物中。在一些有机质匮乏的样品中,固定铵可能是最主要的氮存在形式,其含量可达到总氮的 90%<sup>[56]</sup>。目前,关于从岩石中分离固定铵的研究较少,现有的提取方法主要包括有机

氮的去除和固定铵的转移这两个步骤。

有机氮的去除主要依靠化学试剂的氧化。前人曾使用的方法包括  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化法<sup>[57]</sup>、 $\text{NaClO}$  氧化法<sup>[58]</sup>等,目前  $\text{KOBBr-KOH}$  氧化法较为常用<sup>[59]</sup>。 $\text{KOBBr}$  需要临时制取,制备方法是將液态溴缓慢滴入到用冰冷却的  $\text{KOH}$  溶液中,较低的温度和较强的碱性减缓了  $\text{KOBBr}$  的分解。岩石粉末和  $\text{KOBBr-KOH}$  溶液混合后经过搅拌、静置和煮沸过程,使有机氮化合物分解为  $\text{NH}_4^+$ ,再被氧化为  $\text{N}_2$  而去除。体系中较高的  $\text{K}^+$  浓度,阻止了新的固定铵的生成<sup>[59]</sup>。Freudenthal 等发现样品经过  $\text{KOBBr-KOH}$  氧化处理后,其中的有机碳组分仅剩 10% 左右,证明了该方法对有机质的高效去除<sup>[60]</sup>。Jo 等利用铵云母评估了  $\text{KOBBr-KOH}$  氧化法对固定铵的影响,结果显示处理后铵云母中的氮含量从  $7.7 \times 10^{-3}$  降至  $6.5 \times 10^{-3}$ ,而氮同位素组成仅从 0.3‰ 升至 0.5‰<sup>[61]</sup>。因为  $\text{KOBBr-KOH}$  氧化法能够比较完全地去除有机氮,处理后剩余的氮被认为代表固定铵,所以被广泛应用于现代河流<sup>[62]</sup>或海洋沉积物<sup>[63]</sup>以及岩石样品<sup>[27]</sup>的研究中。但是,由于沉积岩中含氮有机物结构和组成的复杂性,尤其是含有较多稳定的芳香族含氮化合物或是含氮杂环化合物,如何在减少对固定铵影响的前提下充分氧化去除更多种类的有机氮需要深入的研究。

固定铵的转移是指先将岩石中的固定铵释放到溶液中,再将其转化为固态的铵盐或含氮气体。氧化处理完成后的样品需要利用盐酸和氢氟酸进行消解,并用  $\text{KOH}$ <sup>[64]</sup>或者  $\text{MgCO}_3$ <sup>[65]</sup>等碱性物质进行中和。Keeney 等建立了一套完整的蒸馏法提取流程,即利用凯氏烧瓶对消解液进行蒸汽蒸馏,并在含有  $\text{NH}_4^+$  的蒸馏液中加入足量硫酸,蒸干溶液使  $\text{NH}_4^+$  全部以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的形式析出<sup>[40]</sup>。由于蒸馏操作需要较高的温度,这可能会使  $\text{NH}_4^+$  向  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  转化时发生氮同位素的分馏。而扩散法是在较低温度下使液相中的  $\text{NH}_4^+$  以铵盐的形式固定在滤纸上,不会造成转移过程的分馏,是代替蒸汽蒸馏的一种可行方法<sup>[41,66]</sup>。此外,利用离子树脂对溶液中的  $\text{NH}_4^+$  进行萃取,并将吸附  $\text{NH}_4^+$  的树脂充分干燥后可以进行氮同位素测试<sup>[42]</sup>。将  $\text{NH}_4^+$  转化为稳定的含氮气体也是一种重要的提取方式,比较经典的方法是化学转化法。化学转化法一般先利用碱性的次溴酸盐溶液将  $\text{NH}_4^+$  氧化为  $\text{NO}_2^-$ ,再利用叠氮化物、盐酸羟胺等氧化物进一步氧化为  $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[43-44]</sup>。沉积岩中固定铵的含量一般较低,因此常需要对大量

的样品进行重复提取以使得到的产物足够进行氮同位素分析。固定铵转移过程的损失是难以避免的,但可以利用土壤学、地下水科学等领域对铵态氮的新型提取方法,提高固定铵的提取效率,减少提取过程中的氮同位素分馏。

### 3 不同形态氮的古环境意义

#### 3.1 不同形态氮同位素的古环境应用

海洋的氮循环在不同氧化-还原状态下存在着差异,这也导致海水的氮同位素组成发生变化。利用沉积记录中全岩的氮同位素组成( $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ )或干酪根的氮同位素组成( $\delta^{15}\text{N}_{\text{kerogen}}$ )可以对氮循环过程进行反演。现代的氧化海洋环境中,在反硝化作用、固氮作用等一系列氮循环过程的控制下,海水中硝酸盐的氮同位素组成维持在  $5\text{‰} \pm 0.5\text{‰}$  左右<sup>[67]</sup>。含氮物质在沉降过程中没有发生明显的同位素分馏,观测的数据表明海底沉积物中的氮同位素组成平均值为 6.7‰,与海水的信号较为接近<sup>[68]</sup>。在缺氧或亚缺氧环境中,硝化作用受到明显的抑制,同时较强的反硝化作用和厌氧氨氧化作用促进了固定氮以  $\text{N}_2$  或  $\text{N}_2\text{O}$  的形式流失,这通常会导致蓝藻等微生物的固氮作用增强<sup>[69]</sup>。微生物的固氮作用是海洋系统中氮的主要输入方式,一般表现出较低的氮同位素分馏(氮同位素组成低于  $2.5\text{‰}$ )<sup>[2]</sup>。因此,在海水中,固氮作用较强的环境形成的沉积岩具有较低的氮同位素组成,一般在  $-2\text{‰} \sim 1\text{‰}$  内<sup>[69]</sup>。在最小含氧带(Oxygen Minimum Zone, OMZ)中,由于缺少氧气而使硝酸盐成为主要的电子受体,常导致较强的反硝化作用。在水柱中的反硝化作用中, $^{14}\text{N}$  会优先发生反应,导致在剩余氮库中重氮的富集和氮同位素组成的升高,这种显著的同位素分馏现象也会被记录在沉积岩中。异常的氮同位素组成也常具有重要的古环境意义,比如在缺氧的碱性湖泊中常伴随着高 pH 值条件下较强的  $\text{NH}_3$  挥发,这会导致岩石中的氮同位素组成高达  $44\text{‰}$ <sup>[70]</sup>。

对现代海洋沉积物中的氮同位素研究有助于显生宙古海洋的研究,但其是否适用于前寒武纪需要进行评价。一方面,前寒武纪较多为氧化-还原分层的海洋或完全缺氧的海洋,与富氧的现代海洋存在着差异,氧化-还原状态的差异会导致氮循环过程的变化<sup>[71]</sup>;另一方面,前寒武纪的岩石大多经过不同程度变质作用的改造,这个过程会导致氮的损失和氮同位素组成的改变<sup>[72]</sup>。近年来,随着研究者对前寒武纪不同氧化-还原结构的海洋进行建模分析<sup>[12]</sup>



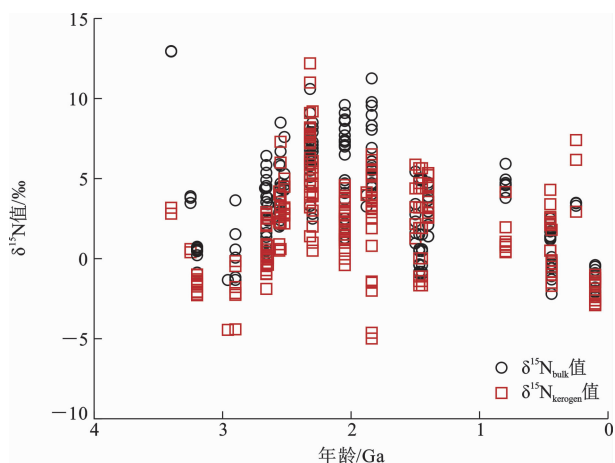
以及对经历不同变质程度的岩石进行氮同位素研究<sup>[73]</sup>,指示氮同位素在前寒武纪古环境研究中具有一定的潜力。此外,随着氮同位素测试技术的快速发展,氮含量较低的前寒武纪岩石样品也可以测得可靠的信号<sup>[12,49]</sup>。

除  $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  和  $\delta^{15}\text{N}_{\text{kerogen}}$  外,其他形态的含氮物质也存在着重要的古环境信息。固定铵在部分岩石中是氮主要的存在形式,其可来自于含氮有机质降解过程中释放的  $\text{NH}_4^+$  固定,这使得其可以应用于表征有机质热演化期间非常规系统中的成因变化<sup>[27,64]</sup>。近年来,对赋存于硅酸盐矿物中固定铵的研究逐渐增加,有助于对古海洋中氮循环的重建<sup>[74-75]</sup>。沉积岩中的有机氮不仅蕴含着早期生命演化的重要信息<sup>[76]</sup>,也是古环境重建的重要工具。其中,可溶性有机氮尤其是卟啉单体化合物逐渐得到重视。卟啉主要存在于叶绿素中,在生物化学过程和地质作用中发生分解时不会导致氮同位素组成发生明显变化,可以较好地记录原始的环境信号,因此逐渐被应用到古环境研究中<sup>[77]</sup>。目前,虽然不同形态氮同位素组成均得到应用,但在古环境重建工作中仍以单一指标为主,不同形态氮之间是否存在同位素组成的差异等问题仍需要进一步讨论与研究。

### 3.2 不同形态氮在古环境研究中的比较

$\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  和  $\delta^{15}\text{N}_{\text{kerogen}}$  是目前重建古海洋氮循环的主要指标,而岩石中固定铵和可溶性有机氮存在含量较少、分离难度较大等问题,目前还未得到广泛应用。在前寒武纪和显生宙的研究数据中均可以发现同一样品的  $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  和  $\delta^{15}\text{N}_{\text{kerogen}}$  不完全相同(图3),这意味着不同形态氮同位素组成在生物作用和地质过程的影响下发生了改变。因此,在进行古环境研究时需要分析  $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  和  $\delta^{15}\text{N}_{\text{kerogen}}$  受后期成岩作用影响的程度<sup>[71]</sup>。

全岩氮包括岩石中所有形态的氮,而来源难以确定的无机氮使  $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  的可信度存疑。一方面,有机质分解时优先释放的  $^{14}\text{NH}_4^+$  在一个相对封闭的系统中大部分都会被黏土矿物所固定,这抵消了一部分氮同位素的分馏效应,使  $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  更接近原始的古海水信号<sup>[19]</sup>。另一方面,外来无机氮的输入可能会使全岩氮的含量升高,比如交代作用中含有  $\text{NH}_4^+$  的流体与矿物中的  $\text{K}^+$  发生置换<sup>[78]</sup>或陆源碎屑携带的含铵矿物进入沉积物<sup>[70]</sup>;这些外来无机氮的氮同位素组成可能与  $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  存在较大的差异,可能会对原始信号产生影响,比如在氨化作用增强的沉积物中新释放的  $\text{NH}_4^+$  会冲淡碎屑中外来铵的影



氮同位素组成引自文献[8]、[9]、[69]、[73]、[79]和[80]及其引用文献

图3 不同地质时期沉积岩全岩和干酪根的氮同位素组成分布

Fig. 3 Distribution of Nitrogen Isotope Composition of Bulk and Kerogen in Sedimentary Rocks Through Different Geological Time

响<sup>[70]</sup>。因此,需要利用  $\text{K}^+$  浓度或指示陆源碎屑的  $\text{Al}^{3+}$  浓度等地球化学指标对无机氮的来源进行评估,以确定  $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  能否记录原始的古海水信号。

$\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  还会受到沉积环境中有机质沉积速率和氧化-还原状态的影响,在古环境重建时需要进行综合考虑。在有机质快速堆积的环境中,表层沉积物与下沉粒子之间没有明显的氮同位素组成差异<sup>[19]</sup>。虽然存在着有机质的部分降解,但快速的沉积物积累速率使有机物的含量保持在较高水平,这有助于原始氮同位素信号的保存,使早期成岩作用对  $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  的影响小于  $1\text{‰}$ <sup>[60,81]</sup>。而有机质较为匮乏的沉积环境中可能发生了特定含氮化合物的优先分解,使  $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  降低<sup>[82]</sup>。沉积环境中氧化-还原状态的差异会对氮循环产生影响,并导致  $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  发生明显的变化。在早期成岩作用中,沉降的有机质在微生物作用的主导下发生分解,优先产生的  $^{14}\text{NH}_4^+$  在有氧环境中会被完全氧化为  $\text{NO}_3^-$ ,这使沉积物中剩余氮库的氮同位素组成( $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ )升高。当沉积环境处于缺氧状态时,从有机质中释放的  $\text{NH}_4^+$  可以大量保存并被固定在矿物质之中,不会使  $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  发生明显的改变。但在部分缺氧环境中,沉积物表层存在部分微生物将  $\text{NO}_3^-$  迁移至缺氧沉积物中,将其还原为  $\text{NO}_2^-$  后与  $\text{NH}_4^+$  发生厌氧氨氧化反应,在这个过程中  $^{14}\text{NH}_4^+$  会优先发生反应,并主要以  $\text{N}_2$  的形式从海洋中释放,这个过程会导致区域性  $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  的升高<sup>[79]</sup>。鉴于此,在利用  $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  进行古

环境研究时,还需要充分考虑到氧化-还原状态等因素,并评估成岩作用对原始古海水信号是否造成明显影响。

干酪根结合氮的主要优势在于不溶性有机氮来源明确、结构稳定,而局限性主要体现在提取过程对氮同位素组成的影响。干酪根中的含氮物质为沉积过程中积累的有机质,其氮同位素组成在有机质演化的过程中没有明显改变。在有机质快速积累且含量较高的海岸沉积物中,有机质和孔隙水中铵的氮同位素组成相差低于 1‰,这表明在早期成岩作用中没有发生明显的氮同位素分馏<sup>[83]</sup>。在埋藏成岩作用期间,有机质的热成熟过程不会显著改变干酪根中的氮同位素组成<sup>[84]</sup>。低级变质作用开始后,干酪根开始向石墨转化并伴随着热脱氮的发生,但是到低绿片岩相阶段,干酪根中氮同位素组成变化可能不超过 1‰<sup>[22,85-86]</sup>。但值得注意的是,在水合热解和长期水加热的实验中发现,  $\text{NH}_4^+$  和干酪根之间会产生相互作用<sup>[21]</sup>,这个过程可能发生在埋藏作用和变质作用过程中,并对干酪根的氮同位素组成产生影响。目前,干酪根结合氮的提取方法较为成熟,但再提取和存储过程中导致的氮同位素分馏难以避免。一方面,矿物中的固定铵和吸附的大气来源氮(氨气或铵)可能会在提取过程中形成不溶性的含氟铵盐;另一方面,提取过程产生的氟化物在存储时也可能捕获空气中的氮,由于岩石样品中氮含量一般较低,微量氮的增加都可能会造成明显的影响<sup>[12]</sup>。利用  $\text{HF-BF}_3$  法提取干酪根,是避免不溶性氟化物在提取过程中大量形成的解决方案。该方法减小了含氟铵盐对干酪根结合氮同位素组成的影响,在古环境研究中具有较好的应用前景。有关干酪根氮同位素的研究还有待进一步深入,一方面需要对干酪根演化过程中导致氮同位素发生分馏的因素进行探索,并量化其导致的分馏程度;另一方面,干酪根的提取过程需要优化,在充分去除无机氮和可溶性有机氮的前提下充分提取出干酪根(尤其是对于氮含量较低的岩石样品),并减少提取过程所带来的误差影响。

## 4 结 语

氮在沉积岩中以多种形态赋存,其同位素组成能够保留原始的古海水信息,在重建古环境工作中可以发挥重要作用。沉积岩中不同形态氮同位素组成之间( $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{kerogen}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$ )可能会存在明显的差异<sup>[9,73,80]</sup>,而导致这种分馏情况的复杂原因

还未探明,因此,将不同形态的含氮物质进行选择性提取和分析测试十分必要。目前,沉积岩中不同形态氮的提取方法都已经较为成熟,但也存在着一些问题。对于全岩氮,提取过程中导致氮同位素分馏的原因尚不明确;对于干酪根结合氮,常用的提取方法难以完全去除重矿物,还可能会导致新的含氟杂质的产生;对于可溶性有机氮和固定铵,限制提取方法应用的主要原因是氮含量较少、提取流程较为复杂。基于以上研究现状,目前获得的氮同位素组成可能会偏离原始古海洋信号,对古环境重建工作产生负面影响。此外,由于技术的限制,对沉积岩中氮的演化历程和同位素变化情况的认识依旧不充分。

为此,沉积岩中不同形态氮的研究方向应包括 4 个方面:①大力开发新技术,对不同类型沉积岩中含氮物质的具体形态和丰度展开研究,有助于探明含氮物质的演化历程;②进一步优化现有的提取方法,减小提取流程对氮同位素组成的影响,并使其能够实现氮含量较低的沉积岩中不同形态氮的特异性提取;③加大对固定铵等丰度较低的含氮物质的研究,扩充氮同位素的数据库,有助于探究不同形态氮之间氮同位素组成差异的原因;④探明何种氮指标能代表原始的古海水信号,并综合沉积岩中不同形态氮的数据对以往的研究结果重新进行审视。

## 参 考 文 献 :

## References :

- [1] HOEFS J. Stable Isotope Geochemistry[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2009.
- [2] SIGMAN D M, FRIPIAT F. Nitrogen Isotopes in the Ocean[M]// COCHRAN J K, BOKUNIEWICZ H J, YAGER P L. Encyclopedia of Ocean Sciences. Amsterdam: Elsevier, 2019: 263-278.
- [3] NAAFS B D A, MONTEIRO F M, PEARSON A, et al. Fundamentally Different Global Marine Nitrogen Cycling in Response to Severe Ocean Deoxygenation[J]. PNAS, 2019, 116(50): 24979-24984.
- [4] HODGSKISS M S W, SANSJOFRE P, KUNZMANN M, et al. A High-TOC Shale in a Low Productivity World: The Late Mesoproterozoic Arctic Bay Formation, Nunavut[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2020, 544: 116384.
- [5] DU Y, SONG H Y, GRASBY S E, et al. Recovery from Persistent Nutrient-N Limitation Following the Permian-Triassic Mass Extinction [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2023, 602: 117944.
- [6] XIA L W, CAO J, STÜEKEN E E, et al. Linkages Be-



- tween Nitrogen Cycling, Nitrogen Isotopes, and Environmental Properties in Paleo-lake Basins[J]. Geological Society of America Bulletin, 2022, 134(9/10): 2359-2372.
- [7] DU Y, SONG H Y, TONG J N, et al. Changes in Productivity Associated with Algal-microbial Shifts During the Early Triassic Recovery of Marine Ecosystems[J]. Geological Society of America Bulletin, 2021, 133(1/2): 362-378.
- [8] WANG Y F, OSSA F O, SPANGENBERG J E, et al. Restricted Oxygen-deficient Basins on the Northern European Epicontinental Shelf Across the Toarcian Carbon Isotope Excursion Interval[J]. Paleocyanography and Paleoclimatology, 2021, 36(6): e2020PA-004207.
- [9] KIPP M A, STÜEKEN E E, YUN M, et al. Pervasive Aerobic Nitrogen Cycling in the Surface Ocean Across the Paleoproterozoic Era[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2018, 500: 117-126.
- [10] TAO J, ZHANG J C, LIU Y, et al. A Stable and Moderate Nitrate Pool in Largely Anoxic Mesoproterozoic Oceans and Implications for Eukaryote Evolution[J]. Precambrian Research, 2022, 381: 106868.
- [11] XU D T, WANG X Q, SHI X Y, et al. Feedback Between Carbon and Nitrogen Cycles During the Ediacaran Shuram Excursion[J]. Frontiers in Earth Science, 2021, 9: 678149.
- [12] ADER M, THOMAZO C, SANSJOFRE P, et al. Interpretation of the Nitrogen Isotopic Composition of Precambrian Sedimentary Rocks: Assumptions and Perspectives[J]. Chemical Geology, 2016, 429: 93-110.
- [13] 李婷婷, 朱光有, 赵 坤, 等. 氮循环及氮同位素在古老烃源岩形成环境重建与油源对比中的应用[J]. 天然气地球科学, 2020, 31(5): 721-734.
- LI Ting-ting, ZHU Guang-you, ZHAO Kun, et al. Nitrogen Cycle and Nitrogen Isotope Application in Paleoenvironment Reconstruction of Ancient Hydrocarbon Source Rocks and Oil-source Correlations[J]. Natural Gas Geoscience, 2020, 31(5): 721-734.
- [14] ADER M, STÜEKEN E, SANSJOFRE P, et al. Editorial: Refining the Interpretation of Nitrogen Isotopes in Deep-time Systems[J]. Frontiers in Earth Science, 2022, 10: 966090.
- [15] HUTCHINS D A, CAPONE D G. The Marine Nitrogen Cycle: New Developments and Global Change[J]. Nature Reviews Microbiology, 2022, 20(7): 401-414.
- [16] PATIENCE R L, BAXBY M, BARTLE K D, et al. The Functionality of Organic Nitrogen in Some Recent Sediments from the Peru Upwelling Region[J]. Organic Geochemistry, 1992, 18(2): 161-169.
- [17] 朱艳宸, 李 丽, 王 鹏, 等. 海洋氮循环中稳定氮同位素变化与地质记录研究进展[J]. 地球科学进展, 2020, 35(2): 167-179.
- ZHU Yan-chen, LI Li, WANG Peng, et al. Progress in the Study of Marine Stable Nitrogen Isotopic Changes and Its Geological Records[J]. Advances in Earth Science, 2020, 35(2): 167-179.
- [18] MYSEN B. Nitrogen in the Earth: Abundance and Transport[J]. Progress in Earth and Planetary Science, 2019, 6(1): 38.
- [19] ROBINSON R S, KIENAST M, LUIZA ALBUQUERQUE A, et al. A Review of Nitrogen Isotopic Alteration in Marine Sediments[J]. Paleocyanography and Paleoclimatology, 2012, 27(4): 2012PA002321.
- [20] IKORO D O, OKEKE O C, ABUBARKAR M T, et al. The Role of Clay Minerals in Hydrocarbon Generation, Migration and Accumulation[J]. International Journal of Scientific & Engineering Research, 2022, DOI: 10.14299/ijser.2022.09.01.
- [21] SCHIMMELMANN A, LIS G P. Nitrogen Isotopic Exchange During Maturation of Organic Matter[J]. Organic Geochemistry, 2010, 41(1): 63-70.
- [22] BOUDOU J P, SCHIMMELMANN A, ADER M, et al. Organic Nitrogen Chemistry During Low-grade Metamorphism[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(4): 1199-1221.
- [23] VANDENBROUCKE M, LARGEAU C. Kerogen Origin, Evolution and Structure[J]. Organic Geochemistry, 2007, 38(5): 719-833.
- [24] 肖七林, 何 生, 李水福. 沉积有机含氮化合物的成因及其分布综述[J]. 地质科技情报, 2005, 24(3): 60-66.
- XIAO Qi-lin, HE Sheng, LI Shui-fu. Review of Distribution and Origin of Organic Nitrogen Compounds in Sediments[J]. Geological Science and Technology Information, 2005, 24(3): 60-66.
- [25] DIAS L C, BAHIA P V B, DO AMARAL D N, et al. Nitrogen Compounds as Molecular Markers: An Overview of Analytical Methodologies for Its Determination in Crude Oils and Source Rock Extracts[J]. Microchemical Journal, 2020, 157: 105039.
- [26] HOLLOWAY J A M, DAHLGREN R A. Nitrogen in Rock: Occurrences and Biogeochemical Implications[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2002, 16(4): 2002-GB001862.

- [27] OTTO B A, Characterization of Devonian Black Shale Depositional Environments and Diagenetic/Catagenetic Processes Using Nitrogen Isotopes and Other Geochemical Proxies; Ohio Shale, Eastern Kentucky[D]. Stillwater: Oklahoma State University, 2015.
- [28] BRODIE C R, CASFORD J S L, LLOYD J M, et al. Evidence for Bias in C/N,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  Values of Bulk Organic Matter, and on Environmental Interpretation, from a Lake Sedimentary Sequence by Pre-analysis Acid Treatment Methods[J]. Quaternary Science Reviews, 2011, 30(21/22): 3076-3087.
- [29] BRODIE C R, HEATON T H E, LENG M J, et al. Evidence for Bias in Measured  $\delta^{15}\text{N}$  Values of Terrestrial and Aquatic Organic Materials Due to Pre-analysis Acid Treatment Methods[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25(8): 1089-1099.
- [30] WANG X Q, JIANG G Q, SHI X Y, et al. Nitrogen Isotope Constraints on the Early Ediacaran Ocean Redox Structure[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 240: 220-235.
- [31] FUJISAKI W, MATSUI Y, UEDA H, et al. Pre-treatment Methods for Accurate Determination of Total Nitrogen and Organic Carbon Contents and Their Stable Isotopic Compositions: Re-evaluation from Geological Reference Materials [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2022, 46(1): 5-19.
- [32] KOMADA T, ANDERSON M R, DORFMEIER C L. Carbonate Removal from Coastal Sediments for the Determination of Organic Carbon and Its Isotopic Signatures,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\Delta^{14}\text{C}$ : Comparison of Fumigation and Direct Acidification by Hydrochloric Acid[J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2008, 6(6): 254-262.
- [33] KENNEDY P, KENNEDY H, PAPADIMITRIOU S. The Effect of Acidification on the Determination of Organic Carbon, Total Nitrogen and Their Stable Isotopic Composition in Algae and Marine Sediment[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2005, 19(8): 1063-1068.
- [34] KIM M S, LEE W S, SURESH KUMAR K, et al. Effects of HCl Pretreatment, Drying, and Storage on the Stable Isotope Ratios of Soil and Sediment Samples [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2016, 30(13): 1567-1575.
- [35] DURAND B, NICAISE G. Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks[M]. Paris: Technip Editions, 1980.
- [36] ROBL T L, DAVIS B H. Comparison of the HF-HCl and HF-BF<sub>3</sub> Maceration Techniques and the Chemistry of Resultant Organic Concentrates [J]. Organic Geochemistry, 1993, 20(2): 249-255.
- [37] DE CASTRO M D L, GARCIA-AYUSO L E. Soxhlet Extraction of Solid Materials: An Outdated Technique with a Promising Innovative Future [J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 369(1/2): 1-10.
- [38] HUANG H, BOWLER B F J, ZHANG Z, et al. Influence of Biodegradation on Carbazole and Benzocarbazole Distributions in Oil Columns from the Liaohe Basin, NE China[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(7): 951-969.
- [39] AKINLUA A, JOCHMANN M A, LORENZO-PARODI N, et al. A Green Approach for the Extraction of Diamondoids from Petroleum Source Rock [J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1091: 23-29.
- [40] KEENEY D R, NELSON D W. Nitrogen-inorganic Forms[C] // PAGE A L. Methods of Soil Analysis: Part 2 Chemical and Microbiological Properties. Chichester: John Wiley & Sons, 1983: 643-698.
- [41] STARK J M, HART S C. Diffusion Technique for Preparing Salt Solutions, Kjeldahl Digests, and Persulfate Digests for Nitrogen-15 Analysis[J]. Soil Science Society of America Journal, 1996, 60(6): 1846-1855.
- [42] STOCK P, HÖSCH A, BURGHARDT D.  $\delta^{15}\text{N}$  Analysis of Ammonium in Freeze-dried Natural Groundwater Samples by Precipitation with Sodium Tetraphenylborate[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2019, 33(22): 1730-1738.
- [43] KAWASHIMA H, YOSHIDA O, SUTO N. Ion-exchange Resin and Denitrification Pretreatment for Determining  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ ,  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ , and  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  Values[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2021, 35(6): e9027.
- [44] 项妍琨, 曹 芳, 杨笑影, 等. 利用次溴酸盐氧化结合盐酸羟胺还原法测定大气气溶胶样品铵态氮同位素 [J]. 应用生态学报, 2019, 30(6): 1847-1853.
- XIANG Yan-kun, CAO Fang, YANG Xiao-ying, et al. Hypobromite Oxidation Combined with Hydroxylamine Hydrochloride Reduction Method for Analyzing Ammonium Nitrogen Isotope in Atmospheric Samples [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2019, 30(6): 1847-1853.
- [45] STANKIEWICZ B A, KRUGE M A, CRELLING J C, et al. Density Gradient Centrifugation: Application to the Separation of Macerals of Type I, II, and III Sedimentary Organic Matter [J]. Energy & Fuels,

- 1994,8(6):1513-1521.
- [46] CRADDOCK P R,BAKE K D,POMERANTZ A E. Chemical, Molecular, and Microstructural Evolution of Kerogen During Thermal Maturation: Case Study from the Woodford Shale of Oklahoma[J]. *Energy & Fuels*,2018,32(4):4859-4872.
- [47] JAGADISAN A,HEIDARI Z. Experimental Quantification of the Effect of Thermal Maturity of Kerogen on Its Wettability[J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*,2019,22(4):1323-1333.
- [48] VANDENBROUCKE M. Kerogen: From Types to Models of Chemical Structure[J]. *Oil & Gas Science and Technology*,2003,58(2):243-269.
- [49] STÜEKEN E E,PRAVE A R. Diagenetic Nutrient Supplies to the Proterozoic Biosphere Archived in Divergent Nitrogen Isotopic Ratios Between Kerogen and Silicate Minerals[J]. *Geobiology*,2022,20(5):623-633.
- [50] HAN H,LIU P W,DING Z G,et al. The Influence of Extractable Organic Matter on Pore Development in the Late Triassic Chang-7 Lacustrine Shales, Yan-chang Formation, Ordos Basin, China[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*,2018,92(4):1508-1522.
- [51] CHANG Z,CHU M. The Chemical Composition and Pyrolysis Characteristics of Thermal Bitumen Derived from Pyrolyzing Huadian Oil Shale, China[J]. *Oil Shale*,2019,36(1):62-75.
- [52] KOTARBA M J,WIECLAW D,JUREK K,et al. Variations of Bitumen Fraction, Biomarker, Stable Carbon Isotope and Maceral Compositions of Dispersed Organic Matter in the Miocene Strata (Carpathian Foredeep, Poland) During Maturation Simulated by Hydrous Pyrolysis[J]. *Marine and Petroleum Geology*,2022,137:105487.
- [53] SIMNOFSKE D,MOLLENHAUER K. Precision of Iatroscan Method for Assessment of SARA Compounds in Bitumen[M]//POULIKAKOS L D,FALCHETTO A C,WISTUBA M P,et al. RILEM 252-CMB-Symposium on Chemo Mechanical Characterization of Bituminous Materials. Cham: Springer,2018:162-167.
- [54] JENSEN W B. The Origin of the Soxhlet Extractor[J]. *Journal of Chemical Education*,2007,84(12):1913.
- [55] ISAJI Y,YOSHIKAWA C,OGAWA N O,et al. Nitrogen Sources for Phytoplankton in the Eastern Indian Ocean Determined from  $\delta^{15}\text{N}$  of Chlorophyll *a* and Divinylchlorophyll *a* [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*,2022,23(4):e2021GC010057.
- [56] KROOSS B M,JURISCH A,PLESSEN B. Investigation of the Fate of Nitrogen in Palaeozoic Shales of the Central European Basin[J]. *Journal of Geochemical Exploration*,2006,89(1/2/3):191-194.
- [57] SCHACHTSCHABEL P. Bestimmung des Fixierten Ammoniums im Boden[J]. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde*,1961,93(2):125-136.
- [58] ANDERSON J U. An Improved Pretreatment for Mineralogical Analysis of Samples Containing Organic Matter[J]. *Clays and Clay Minerals*,1961,10(1):380-388.
- [59] SILVA J A,BREMNER J M. Determination and Isotope-ratio Analysis of Different Forms of Nitrogen in Soils:5. Fixed Ammonium[J]. *Soil Science Society of America Journal*,1966,30(5):587-594.
- [60] FREUDENTHAL T,WAGNER T,WENZHÖFER F,et al. Early Diagenesis of Organic Matter from Sediments of the Eastern Subtropical Atlantic: Evidence from Stable Nitrogen and Carbon Isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,2001,65(11):1795-1808.
- [61] JO J,YAMANAKA T,KASHIMURA T,et al. Mineral Nitrogen Isotope Signature in Clay Minerals Formed Under High Ammonium Environment Conditions in Sediment Associated with Ammonium-rich Sediment-hosted Hydrothermal System[J]. *Geochemical Journal*,2018,52(4):317-333.
- [62] HONG Y G,WU J P,GUAN F J,et al. Nitrogen Removal in the Sediments of the Pearl River Estuary, China: Evidence from the Distribution and Forms of Nitrogen in the Sediment Cores[J]. *Marine Pollution Bulletin*,2019,138:115-124.
- [63] XIANG H,HONG Y,WU J,et al. Nitrogen Distribution and Forms in Sediment Cores of Daya Bay, China[J]. *Regional Studies in Marine Science*,2022,49:102092.
- [64] WILLIAMS L B,FERRELL JR R E,HUTCHEON I,et al. Nitrogen Isotope Geochemistry of Organic Matter and Minerals During Diagenesis and Hydrocarbon Migration[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,1995,59(4):765-779.
- [65] NUNES V L N,MULVANEY R L,GRIESHEIM K L. Simple Diffusion Methods for Determination of Non-exchangeable Ammonium in Soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*,2019,83(5):1421-

- 1430.
- [66] CADEAU P, ADER M, JÉZÉQUEL D, et al. Nitrogen Isotope Discrepancy Between Primary Producers and Sediments in an Anoxic and Alkaline Lake[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2021, 9: 787386.
- [67] SIGMAN D M, ALTABET M A, MCCORKLE D C, et al. The  $\delta^{15}\text{N}$  of Nitrate in the Southern Ocean: Nitrogen Cycling and Circulation in the Ocean Interior[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2000, 105(C8): 19599-19614.
- [68] TESDAL J E, GALBRAITH E D, KIENAST M. Nitrogen Isotopes in Bulk Marine Sediment: Linking Seafloor Observations with Subseafloor Records[J]. *Biogeosciences*, 2013, 10(1): 101-118.
- [69] LUO G M, JUNIUM C K, IZON G, et al. Nitrogen Fixation Sustained Productivity in the Wake of the Palaeoproterozoic Great Oxygenation Event[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 978.
- [70] STÜEKEN E E, BUICK R, SCHAUER A J. Nitrogen Isotope Evidence for Alkaline Lakes on Late Archean Continents[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 411: 1-10.
- [71] METTAM C, ZERKLE A L. Nitrogen Isotopes in Deep Time[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2021.
- [72] STÜEKEN E E, BOOCOCK T, SZILAS K, et al. Reconstructing Nitrogen Sources to Earth's Earliest Biosphere at 3.7 Ga[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2021, 9: 675726.
- [73] STÜEKEN E E, ZALOUMIS J, MEIXNEROVÁ J, et al. Differential Metamorphic Effects on Nitrogen Isotopes in Kerogen Extracts and Bulk Rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 217: 80-94.
- [74] STÜEKEN E E, SZILAS K, VAN HINSBERG V J. Evaluating the Biosignature Potential of Nitrogen Concentrations in Graphite and Associated K-silicates[J]. *Chemical Geology*, 2022, 617: 121274.
- [75] LIU Y, STÜEKEN E E, WANG D, et al. A Potential Linkage Between Excess Silicate-bound Nitrogen and  $\text{N}_2$ -rich Natural Gas in Sedimentary Reservoirs[J]. *Chemical Geology*, 2022, 600: 120864.
- [76] STÜEKEN E E, GARDINER N J. The Geological Platform for the Origin of Life on Earth[M]// NEUBECK A, MCMAHON S. Prebiotic Chemistry and the Origin of Life. Cham: Springer, 2021: 63-86.
- [77] ISAJI Y, OGAWA N O, BOREHAM C J, et al. Evaluation of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  Uncertainties Associated with the Compound-specific Isotope Analysis of Geoporphyrins[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(4): 3152-3160.
- [78] STÜEKEN E E, GREGORY D D, MUKHERJEE I, et al. Sedimentary Exhalative Venting of Bioavailable Nitrogen into the Early Ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 565: 116963.
- [79] YANG J, JUNIUM C K, GRASSINEAU N V, et al. Ammonium Availability in the Late Archean Nitrogen Cycle[J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12(7): 553-557.
- [80] ZERKLE A L, POULTON S W, NEWTON R J, et al. Onset of the Aerobic Nitrogen Cycle During the Great Oxidation Event[J]. *Nature*, 2017, 542: 465-467.
- [81] PROKOPENKO M G, HAMMOND D E, BERELSON W M, et al. Nitrogen Cycling in the Sediments of Santa Barbara Basin and Eastern Subtropical North Pacific: Nitrogen Isotopes, Diagenesis and Possible Chemosymbiosis Between Two Lithotrophs (*Thioploca* and *Anammox*)—"Riding on a Glider"[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 242(1/2): 186-204.
- [82] LEHMANN M F, BERNASCONI S M, BARBIERI A, et al. Preservation of Organic Matter and Alteration of Its Carbon and Nitrogen Isotope Composition During Simulated and *In-situ* Early Sedimentary Diagenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(20): 3573-3584.
- [83] PROKOPENKO M G, HAMMOND D E, SPIVACK A, et al. Impact of Longterm Diagenesis on  $\delta^{15}\text{N}$  of Organic Matter in Marine Sediments: Sites 1227 and 1230[C]// Ocean Drilling Program. Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results. Austin: Ocean Drilling Program, 2006, 201: 117.
- [84] QUAN T M, ADEBOYE O O. Interpretation of Nitrogen Isotope Profiles in Petroleum Systems: A Review[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2021, 9: 705691.
- [85] ADER M, CARTIGNY P, BOUDOU J P, et al. Nitrogen Isotopic Evolution of Carbonaceous Matter During Metamorphism: Methodology and Preliminary Results[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(3/4): 152-169.
- [86] GHOSH S, VARMA A K, DAS S K, et al. Metamorphic Transformations of Nitrogen Functionalities: Stabilization of Organic Nitrogen in Anthracite and Its Effect on  $\delta^{15}\text{N}$  Parameter[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 112: 104090.