秦安中新世风尘堆积正构烷烃的分布特征及古环境意义

沈佳恒^{1,2*}, 肖国桥³, 王治祥³, 孙青⁴, 吴海斌^{1,2}, 张春霞^{1,5}, 郭正堂^{1,2,5}

1. 中国科学院地质与地球物理研究所新生代地质与环境重点实验室, 北京 100029;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国地质大学地球科学学院, 生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074;

4. 中国地质科学院国家地质实验测试中心, 北京 100037;

5. 中国科学院青藏高原地球科学卓越创新中心, 北京 100101

* E-mail: shenjiaheng@mail.iggcas.ac.cn

收稿日期: 2016-06-21; 接受日期: 2017-02-15; 网络版发表日期: 2017-03-20

国家自然科学基金项目(批准号: 41430531、41202249、41125011)和中国地质调查局项目(编号: 1212011121261)资助

摘要 甘肃秦安的新近纪风成红土堆积是东亚大陆古环境演化的重要载体之一, 但相对第四纪黄土而言, 对其记录的古环境信息仍缺乏生物标志化合物方面的研究. 本文对秦安QA-I剖面早-中中新世代表性黄土和古土壤层样品开展了初步的正构烷烃分析, 并前人发表的不同时期的风成沉积和水成沉积代表性样品进行对比. 结果显示: (1) QA-I剖面中的正构烷烃碳数分布范围为 C_{14} ~ C_{35} , 其中来源于微生物的低碳数部分(C_{14} ~ C_{20})的含量明显高于来自高等植物叶蜡的高碳数部分(C_{26} ~ C_{35}), 主峰碳处于 C_{16} ~ C_{18} , 中碳数部分(C_{21} ~ C_{25})的相对含量最低, 这些特征与第四纪黄土及晚中新世-上新世三趾马红土中一些强发育的古土壤层类似, 但与弱风化的黄土和三趾马红土及水成沉积明显不同; (2) QA-I剖面样品的高碳数部分虽具有一定的奇偶优势, 但碳优势指数(CPI)明显较各类风化较弱的样品低. 上述结果显示, 秦安中新世风尘红土堆积经历了较强烈的风化成壤和微生物作用, 导致其中的长链正构烷烃较显著的氧化和降解, 并以微生物贡献的短链正构烷烃为主. 微生物对全岩有机质(TOC)的贡献以及对TOC碳同位素的影响需在古环境重建中予以充分考虑.

关键词 中新世, 风尘堆积, 正构烷烃, 古环境, 秦安

1. 引言

中国独有的长序列连续风尘堆积是大陆古环境演化的重要载体之一(Liu和Ding, 1998; 刘东生, 2009). 自20世纪80年代以来, 国内外学者已通过土壤学、环

境磁学、沉积学、地球化学和古生物学等多指标对晚中新世-上新世的三趾马红土和第四纪黄土蕴含的古环境信息进行了系统重建, 取得了一系列重要进展(刘东生, 1997, 2009; An, 2014). 近年来, 在黄土高原西部地区的新近纪沉积物中发现了覆盖22~3.5Ma近乎

中文引用格式: 沈佳恒, 肖国桥, 王治祥, 孙青, 吴海斌, 张春霞, 郭正堂. 2017. 秦安中新世风尘堆积正构烷烃的分布特征及古环境意义. 中国科学: 地球科学, 47: 485–493, doi: 10.1360/N072016-00214
英文引用格式: Shen J H, Xiao G Q, Wang Z X, Sun Q, Wu H B, Zhang C X, Guo Z T. 2017. Distribution of *n*-alkanes in Miocene loess in Qinan, western Chinese Loess Plateau, and its palaeoenvironmental implications. Science China Earth Sciences, 60: 921–928, doi: 10.1007/s11430-016-9013-6

连续的风尘堆积(Guo等, 2002, 2008; Hao和Guo, 2004, 2007; 詹涛等, 2010; 强小科等, 2010; Ge等, 2012), 将东亚现代季风系统和亚洲内陆荒漠化起源的时间追溯到至少22Ma之前. 对于这套重要的沉积, 目前已对其风成成因(Guo等, 2002, 2010; Li等, 2006a)、地层年代格架(Guo等, 2002; Hao和Guo, 2004, 2007; 强小科等, 2010)、空间分布特征(袁宝印等, 2007; Guo等, 2008, 2010; 詹涛等, 2010; Ge等, 2012)、沉积学特征(Liu等, 2006; Qiao等, 2006)、地球化学组成(Guo等, 2002; Liang等, 2009)、粉尘物质来源(梁美艳等, 2013; 王治祥等, 2016)、岩石磁学特征(Hao等, 2008; Oldfield等, 2009)、蜗牛化石组合(Li等, 2006a, 2006b)、土壤微形态特征(Guo等, 2002)等方面进行了系统研究. 由于这套沉积发现较晚, 相对第四纪黄土和三趾马红土, 对其中蕴含的古气候和生态信息的研究仍显不足, 亟待从多个角度进一步研究.

近年来, 随着有机地球化学在全球变化领域的深入应用, 利用沉积物中来源于生物体的正构烷烃、脂肪酸、脂肪醇、脂肪酮、长链烯酮和GDGTs等化合物及一些化合物的单体碳、氢同位素等分子化石指标来恢复古环境, 已引起古环境研究的较多重视(Eglinton和Eglinton, 2008). 在众多分子化石指标中, 正构烷烃具有相对较强的抗风化能力, 在各类沉积物中普遍存在, 且不同链长的正构烷烃具有明确的生物源, 因而常被用于探讨地质历史时期的气候和植被特征. 一些学者利用长链正构烷烃的碳优势指数(CPI)、平均碳链长度(ACL)、 C_{29}/C_{31} (或 C_{27}/C_{31})比值、 C_{29} 或 C_{31} 的单体碳/氢同位素等指标对第四纪黄土(谢树成等, 2002; Xie等, 2003; Zhang等, 2003, 2006; Liu和Huang, 2005; 张虎才等, 2007; 周斌等, 2016)和三趾马红土(Bai等, 2009)发育时期的植被组成、干旱度、温度等方面进行了较深入探讨, 并取得了良好的效果. 但目前, 对于早-中中新世时期风尘堆积分子化石的研究仍相对较少(Peng等, 2012, 2016).

本文选取甘肃秦安QA-I剖面(Guo等, 2002)早-中中新世典型的黄土和古土壤层样品开展正构烷烃方面的初步研究, 并与不同时期、不同气候条件下的风尘堆积(三趾马红土、第四纪黄土和黄土高原现代表土等), 以及不同时代的湖相、泥炭、沼泽等代表性水成沉积样品的结果进行对比, 以期对早-中中新世时期的古环境研究提供新的证据.

2. 材料与方法

甘肃秦安QA-I剖面(105°27'E, 35°02'N)为中中新世风尘堆积代表性剖面(图1), 该剖面总厚度约253m, 其中包含230余层野外可识别的红褐色古土壤层, 详细的磁性地层和小哺乳动物化石年代研究揭示出该剖面跨越22~6.2Ma(Guo等, 2002). 针对早中新世风尘堆积分子化石研究不足的现状, 我们根据Guo等(2002)对QA-I剖面的描述和年代标尺, 在该剖面早-中中新世的地层中选取了7个代表性黄土和古土壤层样品开展正构烷烃的分析, 样品信息详见表1.

由于分子化石的研究在采样、前处理、测试等环节易遭受污染而导致实验结果不可信, 特别是对于此类经历强烈风化成壤作用而分子化石含量很低的样品, 各种污染的影响更加显著. 我们在野外采样时, 首先清除了露头表面0.5~1m的风化层, 之后对出露的原生地层层深挖, 采集未受后期流水或植物根系影响的块状样品, 并严密包裹. 为确保能够重复实验, 每个样品的样品量不少于300g. 待样品在实验室自然风干后, 用小刀刮去样品表层后将样品研磨至100目左右并用锡箔纸包裹以待分析.

为确保实验结果可信性, 这些样品被分成两份, 分别在中国地质科学院国家地质实验测试中心(测试II)和中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室(测试I)进行独立分析, 所采用的有机物提取方法分别为索氏萃取和ASE100快速萃取(Willers等, 2015). 索氏萃取时样品用量为20g, 用索氏提取器连续萃取72h; ASE100萃取时样品用量为80g, 分两次萃取后合并. 萃取剂均为二氯甲烷和甲醇的混合试剂

图1 研究剖面的位置(据Guo等, 2008修改)

表 1 QA-I剖面分子化石样品信息及正构烷烃参数^{a)}

样品号	深度(m)	年代(Ma)	层位	L(%)		CPI ₂₇₋₃₁	
				测试I	测试II	测试I	测试II
20ZW-36.25	75.00	~11.5	古土壤	59.2	42.9	1.83	1.45
20QW-7.5	113.00	~13.7	古土壤	64.	58.2	2.32	1.64
99QW-177.25	167.25	~16.5	古土壤	75.8	58.2	2.05	1.58
99QW-196	183.00	~17.1	黄土	81.1	62.4	2.31	1.74
99QW-230.5	217.50	~20.0	古土壤	76.5	57.1	2.30	2.04
99QW-340	240.00	~21.2	黄土	78.6	67.0	2.39	1.77
99QW-348.5	248.50	~22.0	古土壤	57.6	34.9	1.68	1.70

a) 测试 I 和测试 II 分别是在中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室和中国地质科学院国家地质实验测试中心的测试结果. L表示低碳数正构烷烃的相对含量

(9:1, v/v). 完成萃取后将萃取物用旋转蒸发仪浓缩至 1~2mL, 并转移至细胞瓶中. 待样品干后, 在硅胶柱上用正己烷分离出烷烃组分.

为防止实验过程中的污染, 所有玻璃器皿均在马弗炉中经500℃烘烤6h, 使用前再用纯化的试剂润洗, 同时, 在样品的提取和测试过程中, 插入一个相同条件下处理的空白样品进行对照. 对分离后的烷烃组分在岛津气相色谱仪(GC 2010)上进行测试. 两个实验室所采用的色谱柱分别为DB-1和Rtx-5毛细管柱, 载气为氦气, 1.7mL min⁻¹. 样品中正构烷烃的识别依据与不同碳数正构烷烃混合标样的保留时间对比, 相对含量的确定根据各组分谱峰的积分面积并通过标样的校正因子计算获得. 本文所采用的长链正构烷烃碳优势指数(CPI₂₇₋₃₁)计算公式参照Peng等(2012):

$$CPI_{27-31} = 0.5 \times [(C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30}) + (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{28} + C_{30} + C_{32})]. \quad (1)$$

3. 结果与讨论

3.1 正构烷烃的分布特征

QA-I剖面样品的正构烷烃分布如图2和3所示. 对比两个不同实验室独立测试的结果发现(图3), 除样品99QW-348.5外, 两个实验室所获得的正构烷烃分布特征较为一致, 尽管部分样品的短链烷烃含量与长链烷烃含量的比值仍存在一定差异, 但在总体上两个实验室的实验结果基本一致. 这两种实验方法均为成熟的正构烷烃萃取方法, 不会造成正构烷烃分布特征的差异(Willers等, 2015). 对于部分样品测试结果存在一定差异的原因, 一方面可能是由于不同实验者在整个实验过程存在一定的操作差别, 而最主要的原因可能是由于样品中的正构烷烃含量非常低, 而两个实验室的样品用量差异较大造成的. 在索氏萃取时, 样品用量只有20g, 远少于ASE萃取的样品用量(80g), 这会造成索氏萃取得到的正构烷烃总量很少, 致使测试过程的

图 2 QA-I剖面代表性样品的正构烷烃GC谱图

图3 QA-I剖面样品的正构烷烃相对含量分布特征

A和B分别为在中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室和中国地质科学院国家地质实验测试中心的测试结果

误差影响相对更加显著。表1中测试I和测试II两组CPI₂₇₋₃₁数据也体现了样品用量对测试结果的影响: 测试I组实验所用样品量相对较大, 所得到的CPI₂₇₋₃₁值也整体偏高。这表明在开展类似的低含量样品分子化石研究时, 需通过较大的样品量分析才能获得更加可

靠的数据。

尽管存在一定差异, 两个实验室的测试结果揭示出QA-I剖面样品的正构烷烃分布具有以下四方面的共同特征(图3): (1) 大部分样品的正构烷烃碳数分布范围为C₁₄~C₃₅; (2) 所有样品均以低碳数部分(C₁₄~C₂₀)的含量(L)占主导地位(表1), 主峰碳处于C₁₆~C₁₈, 且低碳数部分无明显奇偶优势或偶奇优势; (3) 高碳数正构烷烃的分布虽具有一定的奇偶优势, 但碳优势指数(CPI)整体非常低, 两个实验室所获得的CPI₂₇₋₃₁值分别变化于1.68~2.39和1.45~2.04, 平均值分别为2.13和1.70(表1); (4) 在相对含量方面, 大部分样品显示低碳数部分(C₁₄~C₂₀)含量最高, 其次为高碳数部分(C₂₆~C₃₅), 而中碳数(C₂₁~C₂₅)部分含量最低。本文在两个独立实验室的分析结果与Peng等(2012, 2016)报道的中碳数(C₂₁~C₂₅)部分相对含量较高甚至占主导地位的结果有较大差别。

3.2 古环境指示意义

为揭示QA-I剖面样品的正构烷烃分布所蕴含的古环境信息, 我们将其与前人发表的朝那三趾马红土剖面中的强发育和弱发育土壤层(Bai等, 2009)、兰州九州台第四纪黄土剖面中的S₁古土壤层和L₁黄土层(Xie等, 2003)、黄土高原北部干旱草原的现代表土(罗攀等, 2012)等不同时期、不同气候条件下的风尘堆积样品, 以及青海湖现代湖泊沉积(Duan等, 2011)、西宁盆地始新世湖相沉积(肖国桥, 2013)、临夏盆地早中新世湖相沉积(Wang等, 2012)、湖北神农架大九湖全新世泥炭沉积(Huang等, 2014a)、秦安大地湾全新世沼泽沉积(钟艳霞等, 2007)等代表性水成沉积样品进行了对比(图4)。

如图4所示, QA-I剖面样品的正构烷烃分布特征与三趾马红土成壤最强的层段RC-3(Bai等, 2009)及第四纪黄土中的强发育古土壤层S₁(Xie等, 2003)较为类似, 均表现为以低碳数正构烷烃占主导, 而高碳数和中碳数正构烷烃的相对含量较低。这种特征与三趾马红土中成壤相对较弱的层段RC-5(Bai等, 2009)、第四纪黄土L₁(Xie等, 2003)以及黄土高原北部干旱草原区的表层黄土(罗攀等, 2012)的正构烷烃分布存在显著不同。这些成壤相对较弱的风尘堆积中的低碳数和高碳数正构烷烃的相对含量均较高, 表现出明显的双峰

图4 QA-I剖面样品与不同时期风成沉积和水成沉积代表性样品的正构烷烃相对含量分布特征对比

(a) 中新世黄土; (b)~(c) 朝那剖面三趾马红土(Bai等, 2009); (d)~(e) 兰州九州台第四纪黄土(Xie等, 2004a); (f) 黄土高原表层黄土(罗攀等, 2012); (g) 青海湖现代湖相沉积(Duan等, 2011); (h) 西宁盆地始新世湖相沉积(肖国桥, 2013); (i) 临夏盆地早中新世湖相沉积(Wang等, 2012); (j) 神农架大九湖全新世泥炭沉积(Huang等, 2014a); (k) 秦安大地湾全新世湖沼沉积(钟艳霞等, 2007). 纵坐标为样品中不同碳数正构烷烃的相对含量

分布特征(图4c、e和f). 同时, QA-I剖面的正构烷烃分布特征与各类水成沉积物也存在明显差异. 如图4g~k所示, 包括始新世和早中新世的湖相沉积在内, 各类水成沉积物样品中的高碳数正构烷烃的相对含量均较高, 甚至占主导地位, 并且高碳数部分存在明显的奇偶优势(CPI_{25-33} 平均值>4.5).

已有研究表明, 微生物产生的正构烷烃碳数分布以 C_{15} ~ C_{20} 占主导, 主峰碳处于 C_{17} ~ C_{19} , 无明显的奇偶优势(Han和Calvin, 1969); 沉水/漂浮水生大型植物和泥炭藓产生的中碳数正构烷烃(C_{21} ~ C_{25})相对含量最高, 多以 C_{23} 或 C_{25} 为主峰(Baas等, 2000; Ficken等, 2000; Huang等, 2014b); 而陆生高等植物叶蜡中的正构烷烃以 C_{27} 、 C_{29} 、 C_{31} 、 C_{33} 占主导, 且高碳数部分(C_{26} ~ C_{35})具有明显的奇偶优势, CPI值一般大于5(Eglinton和Hamilton, 1967; Rielley等, 1991).

对于包括QA-I剖面在内不同时期的风尘堆积(图4a~f)而言, 很显然其中的低碳数部分主要来自微生物, 高碳数部分主要来自陆生高等植物. 而对于其中的中碳数部分, 由于其相对含量最低, 其很可能来自高等植物和微生物的混合, 因为高等植物和微生物除分别可以产生大量高碳数和低碳数的正构烷烃外, 也能同时产生少量的中碳数正构烷烃(Han和Calvin, 1969; Eglinton和Hamilton, 1967; Rielley等, 1991). 而对于不同类型的水成沉积样品, 中碳数正构烷烃(C_{21} ~ C_{25})的相对含量存在较大差异(图4g~k). 其中, 值得注意的是, 青海湖现代湖相沉积以 C_{23} 和 C_{25} 为主峰, 体现出相对较高的源自水生植物的正构烷烃的贡献.

从上述不同成壤程度风尘堆积样品的对比来看, 成壤相对较强的样品(强发育三趾马红土和第四纪黄土 S_1)反而比成壤相对较弱的样品(弱发育三趾马红

土、第四纪黄土 L_1 、黄土高原北部表土)的高碳数正构烷烃相对含量更低(图4b~f), 而微生物贡献的低碳数正构烷烃所占比例更高. QA-I剖面样品相对三趾马红土和第四纪黄土经历了更强的成壤作用(Liang等, 2009), 其高碳数正构烷烃的相对比例更低, 也符合这一规律. 需要指出的是, 样品中保存的正构烷烃是经历长期风化成壤和微生物作用改造后残留下来的, 其分布特征会因为这些作用而发生不同程度的改变. 这些改造作用主要包括氧化作用导致的有机质含量降低和微生物作用导致的长链正构烷烃CPI的降低(Freeman和Colarusso, 2001; Xie等, 2004a; 罗攀等, 2012; 周斌等, 2016). 基于QA-I剖面样品的正构烷烃分布特征, 我们认为, QA-I剖面样品的正构烷烃分布遭受了强烈的风化成壤和微生物改造, 理由如下.

首先, 风尘堆积的孢粉研究表明, 无论是在构造还是轨道时间尺度上, 暖湿时期黄土高原地区的植被覆盖比冷干时期好(Sun等, 1997; Wang等, 2006; Hui等, 2011; 周斌等, 2016). 理论上讲, 更好的植被覆盖会向土壤中输入更多的长链正构烷烃, 然而我们的测试结果显示QA-I剖面样品中长链正构烷烃的含量均非常低, 与晚中新世-上新世的朝那剖面(Bai等, 2009)类似, 这表明这些暖湿时期高等植物产生的大量长链正构烷烃并没有被保存下来, 而很可能被强烈的风化和土壤微生物作用所降解. 与之相比, 对于没有经历成壤作用的水成沉积物(图4g~k), 即便是始新世的湖相沉积, 其中的长链正构烷烃仍保存较好(肖国桥, 2013). 由此可见, 导致QA-I剖面样品高碳数正构烷烃相对含量较低的主要因素是风化和微生物作用, 而非埋藏时间的长短.

其次, 从QA-I剖面样品的 CPI_{27-33} 值(表1中测试I数据平均值约2.1)来看, 其明显比第四纪黄土(CPI_{23-33} 平均值>3)(Xie等, 2004a; Bai等, 2009)和黄土高原现代表土(CPI_{23-35} 平均值>10)(罗攀等, 2012)低. 研究表明, CPI值的低值与地质历史时期的暖湿气候有很好的对应关系, 这主要与暖湿气候条件下强烈的风化和旺盛的微生物作用对CPI的影响有关(罗攀等, 2012). 例如, 在第四纪黄土序列中, 暖湿时期发育的古土壤层的CPI值明显比冷干时期发育的黄土层低(Xie等, 2003; Xie等, 2004b; Liu和Huang, 2005; Zhang等, 2006); 在晚中新世-上新世三趾马红土序列中, CPI值在气候最暖湿的3.8~5.6Ma期间最低(Bai等, 2009). 对不同气候区表

土长链正构烷烃CPI值的系统研究也发现, CPI值与年均温和年均降水量有较好的负相关关系(Rao等, 2009; 罗攀等, 2012). 由此可见, QA-I剖面相对第四纪黄土和现代表土更低的CPI值指示着早-中中新世黄土高原气候更加暖湿. 这与土壤微型态和地球化学的研究结果相符(Guo等, 2002; Liang等, 2009), 也与早中新世以来东亚大陆风化(Wei等, 2006)和全球深海氧同位素(Zachos等, 2008)所显示的气候逐渐变干、变冷的总体趋势一致.

第三, 大量研究表明, 长链正构烷烃CPI值的降低与成土过程中微生物的降解作用有关. 一方面, 虽然微生物贡献的正构烷烃以短链为主, 但同时也能贡献一定量的缺乏奇偶优势的长链正构烷烃(Han和Calvin, 1969; Volkman等, 1998; Ladygina等, 2006), 如果这些微生物来源的长链正构烷烃所占比率较大, 就可造成CPI值显著降低. 另一方面, 大量微生物以长链正构烷烃为基质进行新陈代谢并使其发生降解(Wentzel等, 2007), 这种降解作用可引起相对含量较高的奇碳数正构烷烃比偶碳数正构烷烃的消耗率更大, 也会造成CPI值的降低(罗攀等, 2012). 在湿润气候区或暖湿气候期, 微生物作用更加强烈, 上述两方面作用表现更为显著(Freeman和Colarusso, 2001; Xie等, 2004a; 罗攀等, 2012). 因此, 我们推断, 在早-中中新世的暖湿气候条件下, 繁盛的微生物一方面会对QA-I剖面样品中低碳数正构烷烃的含量有较大贡献, 同时该时期相对旺盛的微生物作用可直接输入无奇偶优势的长链正构烷烃并造成高等植物产生的长链正构烷烃的部分降解, 引起CPI值的降低.

3.3 对碳同位素研究的启示

风尘沉积中的全岩有机质(TOC)碳同位素常被用于重建黄土高原古气候和古植被类型(Xie等, 2004a; Liu等, 2007). 但风尘堆积中全岩有机质的来源较为复杂, 主要包括三个部分(Xie等, 2004a; Liu等, 2007): (1) 当地生物(主要是植物)生长过程中形成的有机质; (2) 成壤过程中由当地微生物产生的有机质; (3) 从粉尘源区搬运来的异地有机质. 显然, 只有第一部分有机质的碳同位素才能反映当地的植被类型. 对于微生物产生的有机质, 由于其碳同位素变化范围十分宽泛(Pancost和Sinninghe Damsté, 2003), 有时可明显影响TOC碳同位素值(Huang等, 1996; Zhang等, 2003). 而对

于异地源有机质,其既包括原始母质中继承的“老有机质”,也包含源区高等植物和微生物产生的“新有机质”,显然也有可能对TOC碳同位素结果造成一定影响(Xie等, 2004a; Liu等, 2007). 在多数情况下,如现代表土及晚第四纪黄土,源自后两部分的有机质相对第一部分所占比例极小,基本不会对TOC碳同位素的测试结果及植被类型的解译产生明显影响(Zhang等, 2003; 饶志国等, 2008; 周斌等, 2016).

本文的研究结果显示,QA-I剖面样品中的低碳数正构烷烃的相对含量(L)超过50%(表1),指示着来源于微生物的有机质可能对TOC有较大贡献,进而影响碳同位素组成所反映的植被信息. 最近的研究显示,TOC碳同位素与火成碳(pyrogenic carbon)碳同位素存在较明显的差别(周斌等, 2016),可能与微生物作用有一定关系. 但对于不同样品中微生物有机质对TOC的贡献及其对TOC碳同位素的影响目前仍无法定量. 另外,由于QA-I剖面样品中正构烷烃的总含量较低,土壤母质中继承的成熟度较高(CPI值接近于1)的异地源正构烷烃所占的比重可能也不容忽视(Xie等, 2004a). 高成熟度的正构烷烃具有相对较高的中碳数部分(Freeman和Colarusso, 2001),可能会对C₂₅和C₂₆的相对含量造成一定影响. 因此,异地源有机质对全岩有机质碳同位素的影响也需要评估.

4 结论

本文对甘肃秦安QA-I剖面中部分代表性黄土和古土壤层样品开展了正构烷烃的初步分析,并与前人发表的不同类型的陆相沉积正构烷烃分布进行了对比,得到的主要认识如下:

(1) QA-I剖面样品的正构烷烃碳数分布范围为C₁₄~C₃₅,其中以来源于微生物的低碳数部分(C₁₄~C₂₀)的含量最高,其次为高碳数部分(C₂₆~C₃₅)的含量,而中碳数部分(C₂₁~C₂₅)的含量最低,主峰碳处于C₁₆~C₁₈,这种正构烷烃分布特征与第四纪黄土及三趾马红土中强发育的古土壤层十分类似,但与弱风化的风成沉积及水成沉积样品显著不同.

(2) QA-I剖面样品中的正构烷烃含量和长链正构烷烃的碳优势指数(CPI)明显比始新世湖相沉积、第四纪黄土、现代表土低,指示着中新世风尘堆积相对第四纪黄土经历了更强烈的风化成壤作用和微生物改造,导致其中的长链正构烷烃较为严重的氧化和降

解,并以来源于微生物的短链正构烷烃为主. 本文的研究结果暗示着来源于微生物的有机质可能对风成红土全岩有机质(TOC)有较大贡献,有可能影响用TOC碳同位素对古气候和古植被类型的解译. 对于此类受微生物强烈改造的沉积和成壤记录,需慎重评估微生物贡献的有机质对TOC碳同位素的影响.

致谢 黄咸雨副教授对实验和数据分析进行了指导,并对本文提出了宝贵意见.

参考文献

- 梁美艳, 王治祥, 周森, 宗克清, 胡兆初. 2013. 陇西地区甘肃群的物质来源及其构造和古气候指示. 中国科学: 地球科学, 43: 2007–2015
- 刘东生. 2009. 黄土与干旱环境. 合肥: 安徽科学技术出版社. 537
- 刘东生, 编译. 1997. 第四纪环境. 北京: 科学出版社. 189–239
- 罗攀, 彭平安, 吕厚远, 郑卓, 王旭. 2012. 表土长链正构烷烃CPI值的纬向变化: CPI作为气候干旱程度替代指标的证据. 中国科学: 地球科学, 42: 1729–1741
- 强小科, 安芷生, 宋友桂, 常宏, 孙有斌, 刘卫国, 敖红, 董吉宝, 符超峰, 吴枫, 卢凤艳, 蔡演军, 周卫健, 曹军骥, 徐新文, 艾莉. 2010. 晚渐新世以来中国黄土高原风成红粘土序列的发现: 亚洲内陆干旱化起源的新记录. 中国科学: 地球科学, 40: 1469–1488
- 饶志国, 贾国东, 朱照宇, 吴翼, 张家武. 2008. 中国东部表土总有机质碳同位素和长链正构烷烃碳同位素对比研究及其意义. 科学通报, 53: 2077–2084
- 王治祥, 梁美艳, 孙宇奇, 戴高文. 2016. 天水-秦安地区新生代构造和地貌演化的碎屑锆石证据. 中国科学: 地球科学, 46: 1633–1644
- 肖国桥. 2013. 西宁盆地始新世/渐新世气候转变的分子化石记录. 博士后出站报告. 武汉: 中国地质大学
- 谢树成, 王志远, 王红梅, 陈发虎, 安成邦. 2002. 末次间冰期以来黄土高原的草原植被景观: 来自分子化石的证据. 中国科学D辑: 地球科学, 32: 28–35
- 袁宝印, 郭正堂, 郝青振, 彭淑贞, 乔彦松, 吴海斌, 肖国桥, 葛俊逸, 孙斌, 周鑫, 尹秋珍, 梁美艳, 秦利, 刘恋, 姚政权, 刘东生. 2007. 天水-秦安一带中新世黄土堆积区沉积-地貌演化. 第四纪研究, 27: 161–171
- 詹涛, 郭正堂, 吴海斌, 葛俊逸, 周鑫, 武春林, 曾方明. 2010. 华家岭山地中新世风成红土堆积与西部黄土高原地貌演化. 中国科学: 地球科学, 40: 1040–1047
- 张虎才, 杨明生, 张文翔, 雷国良, 常凤琴, 蒲阳, 樊红芳. 2007. 洛川黄土剖面S₄古土壤及相邻黄土层分子化石与植被变化. 中国科学D辑: 地球科学, 37: 1634–1642
- 钟艳霞, 陈发虎, 安成邦, 谢树成, 黄咸雨. 2007. 陇西黄土高原秦安

- 地区全新世植被的讨论. 科学通报, 52: 318–323
- 周斌, 古再丽努尔·外力, Peterse F, Bird M I. 2016. 黄土高原中部 450ka以来植被演化的有机碳同位素与分子化石记录. 中国科学: 地球科学, 46: 509–518
- An Z S. 2014. Late Cenozoic Climate Change in Asia: Loess, Monsoon and Monsoon-Arid Environment Evolution. Netherlands: Springer. 582
- Baas M, Pancost R, van Geel B, Sinninghe Damsté J S. 2000. A comparative study of lipids in Sphagnum species. *Org Geochem*, 31: 535–541
- Bai Y, Fang X, Nie J, Wang Y, Wu F. 2009. A preliminary reconstruction of the paleoecological and paleoclimatic history of the Chinese Loess Plateau from the application of biomarkers. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleocol*, 271: 161–169
- Duan Y, Wu B, Xu L, He J, Sun T. 2011. Characterisation of *n*-alkanes and their hydrogen isotopic composition in sediments from Lake Qinghai, China. *Org Geochem*, 42: 720–726
- Eglinton G, Hamilton R J. 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156: 1322–1335
- Eglinton T I, Eglinton G. 2008. Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth Planet Sci Lett*, 275: 1–16
- Ficken K J, Li B, Swain D L, Eglinton G. 2000. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Org Geochem*, 31: 745–749
- Freeman K H, Colarusso L A. 2001. Molecular and isotopic records of C₄ grassland expansion in the late miocene. *Geochim Cosmochim Acta*, 65: 1439–1454
- Ge J, Guo Z, Zhan T, Yao Z, Deng C, Oldfield F. 2012. Magnetostratigraphy of the Xihe loess-soil sequence and implication for late Neogene deformation of the West Qinling Mountains. *Geophys J Int*, 189: 1399–1408
- Guo Z T, Ge J Y, Xiao G Q, Hao Q Z, Wu H B, Zhan T, Liu L, Qin L, Zeng F M, Yuan B Y. 2010. Comment on “Mudflat/distal fan and shallow lake sedimentation (upper Vallesian-Turolian) in the Tianshui Basin, Central China: Evidence against the late Miocene eolian loess” by A. M. Alonso-Zarza, Z. Zhao, C. H. Song, J. J. Li, J. Zhang, A. Martín-Pérez, R. Martín-García, X. X. Wang, Y. Zhang and M. H. Zhang [Sedimentary Geology 222 (2009) 42–51]. *Sediment Geol*, 230: 86–89
- Guo Z T, Ruddiman W F, Hao Q Z, Wu H B, Qiao Y S, Zhu R X, Peng S Z, Wei J J, Yuan B Y, Liu T S. 2002. Onset of Asian desertification by 22 Myr ago inferred from loess deposits in China. *Nature*, 416: 159–163
- Guo Z T, Sun B, Zhang Z S, Peng S Z, Xiao G Q, Ge J Y, Hao Q Z, Qiao Y S, Liang M Y, Liu J F, Yin Q Z, Wei J J. 2008. A major reorganization of Asian climate by the early Miocene. *Clim Past*, 4: 153–174
- Han J, Calvin M. 1969. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. *Proc Natl Acad Sci USA*, 64: 436–443
- Hao Q, Guo Z. 2004. Magnetostratigraphy of a late Miocene-Pliocene loess-soil sequence in the western Loess Plateau in China. *Geophys Res Lett*, 31: L09209
- Hao Q, Guo Z. 2007. Magnetostratigraphy of an early-middle Miocene loess-soil sequence in the western Loess Plateau of China. *Geophys Res Lett*, 34: L18305
- Hao Q, Oldfield F, Bloemendal J, Guo Z. 2008. The magnetic properties of loess and paleosol samples from the Chinese Loess Plateau spanning the last 22 million years. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleocol*, 260: 389–404
- Huang X, Meyers P A, Xue J, Wang X, Zheng L. 2014a. Cryptic abundance of long-chain iso and anteiso alkanes in the Dajiuhu peat deposit, central China. *Org Geochem*, 66: 137–139
- Huang X, Xue J, Meyers P A, Gong L, Wang X, Liu Q, Qin Y, Wang H. 2014b. Hydrologic influence on the $\delta^{13}\text{C}$ variation in long chain *n*-alkanes in the Dajiuhu peatland, central China. *Org Geochem*, 69: 114–119
- Huang Y, Bol R, Harkness D D, Ineson P, Eglinton G. 1996. Post-glacial variations in distributions, ^{13}C and ^{14}C contents of aliphatic hydrocarbons and bulk organic matter in three types of British acid upland soils. *Org Geochem*, 24: 273–287
- Hui Z, Li J, Xu Q, Song C, Zhang J, Wu F, Zhao Z. 2011. Miocene vegetation and climatic changes reconstructed from a sporopollen record of the Tianshui Basin, NE Tibetan Plateau. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleocol*, 308: 373–382
- Ladygina N, Dedyukhina E G, Vainshtein M B. 2006. A review on microbial synthesis of hydrocarbons. *Process Biochem*, 41: 1001–1014
- Li F, Wu N, Pei Y, Hao Q, Rousseau D D. 2006a. Wind-blown origin of Dongwan late Miocene-Pliocene dust sequence documented by land snail record in western Chinese Loess Plateau. *Geology*, 34: 405–408
- Li F, Wu N, Rousseau D D. 2006b. Preliminary study of mollusk fossils in the Qinan Miocene loess-soil sequence in western Chinese Loess Plateau. *Sci China Ser D-Earth Sci*, 49: 724–730
- Liang M, Guo Z, Kahmann A J, Oldfield F. 2009. Geochemical characteristics of the Miocene eolian deposits in China: Their provenance and climate implications. *Geochem Geophys Geosyst*, 10: Q04004
- Liu J, Guo Z, Qiao Y, Hao Q, Yuan B. 2006. Eolian origin of the Miocene loess-soil sequence at Qin'an, China: Evidence of quartz morphology and quartz grain-size. *Chin Sci Bull*, 51: 117–120
- Liu T, Ding Z. 1998. Chinese loess and the paleomonsoon. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 26: 111–145
- Liu W, Yang H, Ning Y, An Z. 2007. Contribution of inherent organic carbon to the bulk $\delta^{13}\text{C}$ signal in loess deposits from the arid western

- Chinese Loess Plateau. *Org Geochem*, 38: 1571–1579
- Liu W, Huang Y. 2005. Compound specific D/H ratios and molecular distributions of higher plant leaf waxes as novel paleoenvironmental indicators in the Chinese Loess Plateau. *Org Geochem*, 36: 851–860
- Oldfield F, Hao Q, Bloemendal J, Gibbs-Eggar Z, Patil S, Guo Z. 2009. Links between bulk sediment particle size and magnetic grain-size: General observations and implications for Chinese loess studies. *Sedimentology*, 56: 2091–2106
- Pancost R D, Sinninghe Damsté J S. 2003. Carbon isotopic compositions of prokaryotic lipids as tracers of carbon cycling in diverse settings. *Chem Geol*, 195: 29–58
- Peng T, Li J, Song C, Guo B, Liu J, Zhao Z, Zhang J. 2016. An integrated biomarker perspective on Neogene-Quaternary climatic evolution in NE Tibetan Plateau: Implications for the Asian aridification. *Quat Int*, 399: 174–182
- Peng T, Li J, Song C, Zhao Z, Zhang J, Hui Z, King J W. 2012. Biomarkers challenge early Miocene loess and inferred Asian desertification. *Geophys Res Lett*, 39: L06702
- Qiao Y, Guo Z, Hao Q, Yin Q, Yuan B, Liu T. 2006. Grain-size features of a Miocene loess-soil sequence at Qinan: Implications on its origin. *Sci China Ser D-Earth Sci*, 49: 731–738
- Rao Z, Zhu Z, Wang S, Jia G, Qiang M, Wu Y. 2009. CPI values of terrestrial higher plant-derived long-chain *n*-alkanes: A potential paleoclimatic proxy. *Front Earth Sci China*, 3: 266–272
- Rielley G, Collier R J, Jones D M, Eglinton G. 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.—I: Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Org Geochem*, 17: 901–912
- Sun X, Song C, Wang F, Sun M. 1997. Vegetation history of the Loess Plateau of China during the last 100000 years based on pollen data. *Quat Int*, 37: 25–36
- Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I, Mansour M P, Sikes E L, Gelin F. 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Org Geochem*, 29: 1163–1179
- Wang L, Lü H Y, Wu N Q, Li J, Pei Y P, Tong G B, Peng S Z. 2006. Palynological evidence for Late Miocene-Pliocene vegetation evolution recorded in the red clay sequence of the central Chinese Loess Plateau and implication for palaeoenvironmental change. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 241: 118–128
- Wang Y, Fang X, Zhang T, Li Y, Wu Y, He D, Gao Y, Meng P, Wang Y. 2012. Distribution of biomarkers in lacustrine sediments of the Linxia Basin, NE Tibetan Plateau, NW China: Significance for climate change. *Sediment Geol*, 243–244: 108–116
- Wei G, Li X H, Liu Y, Shao L, Liang X. 2006. Geochemical record of chemical weathering and monsoon climate change since the early Miocene in the South China Sea. *Paleoceanography*, 21: PA4214
- Wentzel A, Ellingsen T E, Kotlar H K, Zotchev S B, Throne-Holst M. 2007. Bacterial metabolism of long-chain *n*-alkanes. *Appl Microbiol Biotechnol*, 76: 1209–1221
- Willers C, Jansen van Rensburg P J, Claassens S. 2015. Microbial signature lipid biomarker analysis—An approach that is still preferred, even amid various method modifications. *J Appl Microbiol*, 118: 1251–1263
- Xie S, Guo J, Huang J, Chen F, Wang H, Farrimond P. 2004a. Restricted utility of $\delta^{13}\text{C}$ of bulk organic matter as a record of paleovegetation in some loess-Paleosol sequences in the Chinese Loess Plateau. *Quat res*, 62: 86–93
- Xie S, Chen F, Wang Z, Wang H, Gu Y, Huang Y. 2003. Lipid distributions in loess-paleosol sequences from northwest China. *Org Geochem*, 34: 1071–1079
- Xie S, Nott C J, Avsejs L A, Maddy D, Chambers F M, Evershed R P. 2004b. Molecular and isotopic stratigraphy in an ombrotrophic mire for paleoclimate reconstruction. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 2849–2862
- Zachos J C, Dickens G R, Zeebe R E. 2008. An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature*, 451: 279–283
- Zhang Z, Zhao M, Eglinton G, Lu H, Huang C Y. 2006. Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr. *Quat Sci Rev*, 25: 575–594
- Zhang Z, Zhao M, Lu H, Faiia A M. 2003. Lower temperature as the main cause of C_4 plant declines during the glacial periods on the Chinese Loess Plateau. *Earth Planet Sci Lett*, 214: 467–481