

文章编号: 1000-0550(2012)04-0755-06

若尔盖高原湖沼沉积剖面饱和烃组分特征 及地球化学意义^①

贾继红¹ 白益军² 王晓锋² 张平中² 桑文翠¹ 张德忠³
张虹⁴ 王永莉⁴ 孟仟祥⁴

(1. 兰州大学西部环境教育部重点实验室 兰州 730000; 2. 兰州大学地质科学与矿产资源学院, 兰州 730000;
3. 兰州大学资源环境学院, 兰州 730000; 4. 中国科学院地质与地球物理研究所气体地球化学重点实验室 兰州 730000)

摘要 利用 GC-MS 技术对若尔盖高原一湖沼沉积剖面(深 346 cm) 沉积有机质的饱和烃馏分进行了分析, 结合已有的 AMS ¹⁴C 年代、剖面岩性和 TOC 资料, 探讨了该剖面分子化石分布特征及其相关参数对有机物来源、微生物活动和气候变化等环境信息的指示意义。分析表明, 中高碳数占绝对优势的正构烷烃反映了有机物主要来源于高等植物, 且草本高等植物输入丰富; 岩相、TOC 和 Pr/Ph 比值很好地指示了该剖面沉积物从早全新世(约 11.4~7.3 cal ka BP, 深度 346~203 cm) 强还原深湖条件到中全新世(约 7.3~4.5 cal ka BP, >203 cm) 弱还原沼泽条件的演化过程, 正构烷烃参数奇偶优势(OEP₁ 和 OEP₂)、C₂₅/C₃₁ 和轻烃/重烃比值($\sum C_{21}^- / \sum C_{22}^+$) 详细反映了这种水文演变过程中生物源的变化, 尤其剖面 120 cm 以上很可能有泥炭藓(*Sphagnum*) 的重要输入, 而且敏感地指示了剖面 120 cm 以上有机物遭受了明显的微生物改造作用, 从而引起正构烷烃组分的改变。另外, 在约 9.8~8.6 cal ka BP(深度 286~240 cm) 期间剖面岩性及其以上各项代用指标发生明显快速变化, 说明早全新世若尔盖高原气候相对暖湿阶段具有不稳定性。

关键词 若尔盖高原 湖沼沉积物 饱和烃 生物源 微生物改造 古气候

第一作者简介 贾继红 女 1980 年出生 博士研究生 地球化学与环境应用 E-mail: jiajh2009@gmail.com

中图分类号 P593 文献标识码 A

0 前言

随着分析技术的发展, 分子化石成为沉积有机物来源研究的新热点, 并可以进一步应用于古环境重建研究领域, 且已在海洋^[1]、湖泊^[2-4]、泥炭^[5-8]、黄土^[9, 10]和石笋^[11]等多种载体中得到有效应用。若尔盖高原地处青藏高原东部, 位于四川、甘肃和青海三省接壤带, 受亚洲季风影响, 该地区成为我国最大的高原泥炭沼泽区, 因此早已成为我国第四纪古环境研究良好载体之一^[12-16]。近年来, 一些学者在若尔盖高原也开展了分子化石相关研究。比如, Duan 等^[17]对玛曲现代沼泽沉积物中正构烷烃、脂肪酸、脂肪醇等有机化合物组分、来源和成岩过程进行了研究, 并且得到单体碳同位素证据的支持^[18, 19]。Zheng 等^[20]利用红原泥炭剖面分子化石组分进行了全新世古环境重建应用研究, 以上这些研究成果证实, 分子化石在若尔盖泥炭沉积古环境研究中是可行的, 该区域具

有从分子水平上研究环境变化的潜力。

本文在 AMS¹⁴C 定年的基础上, 对若尔盖高原北部一早中全新世湖沼连续沉积剖面中正构烷烃和类异戊二烯烷烃化合物进行了分析研究, 结合剖面岩性和总有机碳含量变化特征, 探讨了该剖面分子化石分布特征及相关参数对有机质生物源和沉积环境的指示意义, 可为若尔盖高原有机质保存和古环境演变认识提供有意义的资料。

1 样品分布与仪器条件

样品采自若尔盖高原北部一个山间小盆地中 0~346 cm 深的湖沼连续沉积剖面(图 1), 样品运回实验室按 1 cm 厚度切割, 分袋低温保存。

选其中 12 块做全样 AMS¹⁴C 测年(见图 1)。首先在兰州大学西部环境教育部重点实验室对样品去除杂物及植物根系等后完成石墨制靶工作, 后送至北京大学核物理与核技术国家重点实验室 1.5SDH-1

^①国家自然科学基金项目(批准号: 40973007 40772110) 和教育部博士点基金(批准号: 200807300030) 联合资助。
收稿日期: 2011-04-21; 收修改稿日期: 2011-11-22

型¹⁴C加速器质谱仪进行测年。所测年代采用 CALIB rev 5.01 程序^[21]和 INTCAL04 模型^[22]进行校正,采用线性内插法建立该剖面的深度—年代模型。

选其中 173(间隔取样)块样品,粉碎至 100 目,并用酸解除去无机碳酸盐,最后用 LECO CS—344 碳硫分析仪测定总有机碳含量(TOC)。

根据剖面岩性和 TOC 变化分布特征,选 36 块样品自然风干后粉碎至 100 目,用三氯甲烷和甲醇(2:1, v/v)混合溶剂进行索氏抽提 72 h 得沥青“A”,用正己烷沉淀出沥青质,可溶有机质经硅胶—氧化铝(3:1)柱层分离,依次采用正己烷、二氯甲烷和甲醇进行冲洗,分别得到饱和烃、芳烃和非烃三个馏分,其中饱和烃用气相色谱—质谱联用仪(6890N/5973 N GC—MS)分析。

色谱条件:DB—5 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),起始温 80°C,以 3°C/min 程序升温至 280°C,后恒温 20 min,进样口温度 300°C,载气为 99.999% 高纯氮,载气流量 1.2 ml/min。质谱条件:离子源 EI,离子源电离能 70 eV,离子源温度 230°C,四级杆温度 150°C,GC—MS 接口温度 280°C。化合物的鉴定是对照美国 NIST02L 谱库标准图谱和保留时间。

2 结果与讨论

2.1 岩性和 TOC

根据岩性和 TOC 值的变化特征,该剖面主要分为上下 2 个沉积单元(图 1),即以湖相粘土沉积物为主的剖面下部(302 ~ 203 cm)和褐色—棕褐色连续沼泽泥炭沉积物的剖面上部(<203 cm)。

整个剖面 TOC 值在 0.93% ~ 43.3% 之间(图 1a)。剖面下部粘土沉积物 TOC 值整体比较低(<5%),但在 286 ~ 240 cm 之间剖面出现湖沼交互层,TOC 值随之发生高频大幅度的变化,介于 3.02% ~ 29%。剖面上部 TOC 值在 11.6% ~ 43.3% 之间,平均值为 29.4%,首先 TOC 值在 203 ~ 120 cm 之间呈现递增趋势,伴随有植物残体含量的增加,残体也变大,在 134 cm 处达到最大值(43.31%)。120 cm 之上 TOC 值波动式减小,植物残体也逐渐变小,最后剖面顶部 TOC 值保持在 12% 左右,且含有现代植物根系。

2.2 姥植比指示氧化还原程度的地质意义

样品中检测出姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)^[23]两个类异戊二烯烷烃。通常认为地质沉积物中它们主要源自光合植物中叶绿素植醇基侧链的降解产物,由于 Pr 和 Ph 形成于不同的沉积环境,其 Pr/Ph 比值常被作为沉积环境的氧化—还原程度的参数^[24~26]。

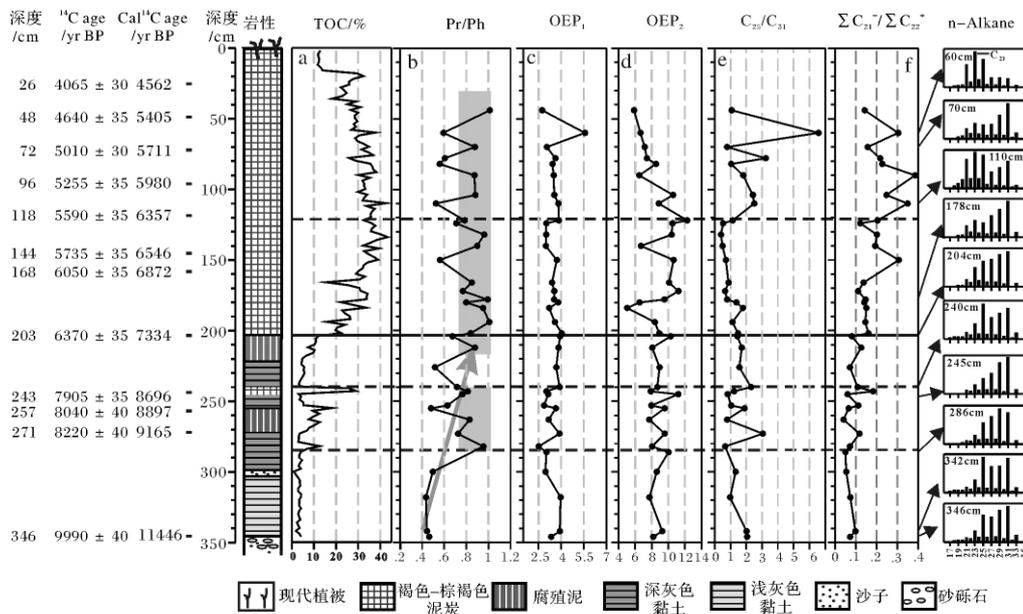


图 1 研究剖面岩性、总有机碳含量、饱和烃代用指标随深度变化图

a: 总有机碳(TOC); b: 姥鲛烷和植烷比值(Pr/Ph); c: 奇偶优势(OEP₁) = (C₂₁ + 6C₂₃ + C₂₅) / (4C₂₂ + 4C₂₄); d: 奇偶优势(OEP₂) = (C₂₇ + 6C₂₉ + C₃₁) / (4C₂₈ + 4C₃₀); e: C₂₅与C₃₁的比值(C₂₅/C₃₁); f: 轻烃/重烃比值(ΣC₂₁- / ΣC₂₂+); 灰色阴影区域代表 Pr/Ph 值大于平均值(0.73)的范围

Fig. 1 Lithology, total organic carbon and selected proxies for saturated hydrocarbon from the studied profile

根据 Didyk 等的研究^[24], Pr/Ph 值小于 1 时代表还原沉积环境, 大于 1 时代表弱氧化和氧化沉积环境。当然, 我们也不能排除 Pr 和 Ph 有其它来源如菌类等的可能性, 所以 Pr/Ph 比值在描述古环境氧化还原状况时, 需要慎重。

研究剖面的 Pr/Ph 比值在 0.35 ~ 1.01 (平均值 0.73) 区间波动 (图 1b), 表明整个剖面沉积有机质是在还原—弱氧化条件下沉积形成的, 表现为深湖—浅湖(或沼泽)相沉积环境。剖面下部(203 cm 以下)湖相粘土沉积物的 Pr/Ph 值 < 0.73, 且从剖面底部的 0.45 左右往上总体呈递增趋势(如图 1b 灰色箭头所示)表明剖面底部为较深湖相强还原沉积环境, 但随时间的推移湖泊水位有明显降低趋势。其中 286 ~ 240 cm 之间腐殖泥和泥炭沉积物的 Pr/Ph 都大于平均值, 反映出水位降低还原条件减弱的特征。剖面上部(203 cm 以上)泥炭沉积物中 Pr/Ph 值主要集中在 0.71 ~ 1.01 区间, 显示为弱还原—弱氧化环境, 是沼泽沉积环境较浅水体的特征。而且剖面上部 Pr/Ph 比值波动较大, 在深度 150 cm、110 cm、82 cm、78 cm、60 cm 和 38 cm 层位 Pr/Ph 值相对较低, 在 0.35 ~ 0.61 之间, 可能指示了还原性较强、水位较深的沉积环境, 说明沼泽地表存在偏干—偏湿交替变化, 且潮湿持续时间相对较短, 是降水量短暂增加的表现。

2.3 正构烷烃分布特征和生物源指示

湖沼沉积物汇集有湖中的菌藻类、水生植物和湖周陆生植物的输入, 它们具有显著不同的分子化石碳数分布特征。其中, 菌类、藻类等低等生物的正构烷烃一般以低碳链($C_{13} \sim C_{21}$)为主, 通常以 C_{17} 、 C_{18} 或 C_{19} 为主峰, 无明显的奇偶优势^[27, 28]; 陆生高等植物的表皮叶腊含有碳链较长的正构烷烃($C_{23} \sim C_{35}$), 通常以 C_{27} 、 C_{29} 或 C_{31} 为主峰, 具有显著的奇偶优势^[2-4, 29]; 沉水和漂浮水生植物的正构烷烃分布特征同泥炭藓(*Sphagnum*)相似, 主要集中在中碳链 $C_{21} \sim C_{25}$ 之间, 以 C_{23} 或 C_{25} 为主峰^[3, 30, 31], 而挺水植物具有与陆生高等植物相类似的正构烷烃分布特征^[3]。

本文正构烷烃碳数分布范围为 $C_{16} \sim C_{35}$, 呈双峰型分布, 前峰群($< nC_{26}$)以 C_{23} 或 C_{25} 为主峰碳, 后峰群($> nC_{26}$)主峰碳为 C_{31} , 并且存在明显的奇偶优势(图 1)。前峰群奇偶优势 $OEP_1 = (C_{21} + 6C_{23} + C_{25}) / (4C_{22} + 4C_{24})$ 值为 2.53 ~ 6.71 (图 1c), 后峰群奇偶优势 $OEP_2 = (C_{27} + 6C_{29} + C_{31}) / (4C_{28} + 4C_{30})$ 值为 5.04 ~ 12.29 (图 1d), 这些都显示出未成熟有机质特

征, 说明有机物主要源自高等植物^[29]。 C_{25}/C_{31} 比值为 0.20 ~ 3.29 (图 1e)。轻烃/重烃($\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$)比值为 0.03 ~ 0.31 (图 1f), 说明低碳链($C_{16} \sim C_{21}$)正构烷烃含量很少, 低等菌藻类生物对沉积有机物的贡献比较有限^[2, 26 ~ 28]。

从整体看正构烷烃碳分布及其各项参数随深度明显呈阶段性变化(图 1)。其中, 在剖面下部 346 ~ 286 cm 和 240 ~ 203 cm 湖相沉积物中, OEP_1 和 C_{25}/C_{31} 比值整体较高, OEP_2 相对比较小, $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 比值集中在 0.1 以下, 说明这两个时期正构烷烃来源主要是沉水/漂浮植物; 在 286 ~ 240 cm 之间出现湖沼沉积物频繁交互变化, OEP_1 和 C_{25}/C_{31} 值整体变小, OEP_2 值同 TOC 则明显增大, 说明此阶段沉水/漂浮植物输入量减少, 而陆生和挺水植物输入量增加。剖面上部深度 203 ~ 120 cm 的泥炭沉积物中, C_{25}/C_{31} 比值逐渐减小, OEP_2 值和 TOC 值波动式增加, C_{31} 组分含量一直最高, 这些特征都说明草本高等植物输入量增加, 这同沉积物中莎草为主的植物残体含量递增且分解程度递降变化趋势相一致。深度 120 cm 以上, C_{25}/C_{31} 比值异常变大(0.39 ~ 3.28), 处于整个剖面最高值区且波动剧烈, 根据红原泥炭植物残纤维素碳同位素记录证实这一时期(约 6.4 ~ 4.5 cal ka BP)印度季风强度较之前减弱, 气候相对较干冷^[14], 由此可以推测 $C_{21} \sim C_{25}$ 正构烷烃不可能来自沉水/漂浮植物输入, 相反这很可能是泥炭藓输入量增加的表现, 从而导致 C_{25}/C_{31} 的低值。但是沉积物中没有明显的泥炭藓残体含量增多现象, 这大概是若尔盖高原气候条件不适宜泥炭藓保存的原因。此外, 该时段 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 比值在 0.15 ~ 0.39 之间, 处于剖面的最高值阶段, OEP_2 值显著下降, 这些现象反映了这一时期沉积有机物受到较强的微生物降解影响, 所以 $C_{21} \sim C_{25}$ 正构烷烃可能也有较高碳链降解产物的输入(详见下文讨论)。

2.4 微生物活动

$\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 常被用作反映低等生物与高等植物相对变化的代用指标。一般, 深湖相样品中, 沉积有机质以水生生物为主, 所以 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 比值一般比较大; 而浅湖或沼泽沉积有机质中陆生高等植物含量比较多, 所以其比值相对小。依此类推, 本文所研究剖面也应该出现这种类似现象, 而且本剖面其它分子化合物(本文未展示)已有明显体现, 但正构烷烃却出现异常分布, 即剖面下部湖相为主的环境中该值整体较小, 而剖面上部泥炭沼泽环境中该值则为剖

面的最大值。与此同时,深度120~44 cm层位OEP₂值较前阶段减小,呈递减趋势。针对上述这些异常情况,我们推断该期沉积有机物很可能遭受了外力作用(热或微生物作用)的影响。根据3.3分析可知,该剖面为未成熟有机物,可以排除沉积历史过程中热力为主的降解影响,所以这种异常分布特征应该是微生物降解作用所致。

研究发现,在沉积物早期微生物发育,微生物首先会对正构烷烃高碳链降解,且奇碳数优先降解,造成低碳链化合物含量增加,和偶高碳含量较奇高碳数的相对增加。所以深度120~44 cm阶段中出现 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 比值异常增加,OEP₂值逐渐减小,这些现象都充分反映出该阶段微生物发育、降解作用强烈,正构烷烃组分遭受明显的微生物改造。丁安娜等^[32]通过甘南泥炭原始样品和发酵后正构烷烃组分对比研究中也证实,细菌微生物会对奇数高碳正构烷烃优先降解。

2.5 气候响应

由于该湖沼剖面位于一个小山间盆地,所以该沉积物往往能够快速响应环境的变化,从而提供更好的古环境信息^[33]。

根据岩性、TOC、Pr/Ph及正构烷烃各项参数指示,该盆地在早全新世(11.4~7.3 cal ka BP)主要为湖泊环境,表现为沉积物粘土为主,TOC和Pr/Ph值整体比较低, C_{25}/C_{31} 值整体较大,这些都是水位较高、沉积还原条件很强、沉水/漂浮植物生长较多的表现。然而在9.8~8.6 cal ka BP之间出现湖沼交替沉积物,其中在9.6~9.4 cal ka BP、9.2~8.86 cal ka BP和8.7~8.6 cal ka BP期间,沉积物为腐殖泥或棕褐色泥炭,TOC值明显变大, C_{25}/C_{31} 值减小和Pr/Ph值增加,这些是盆地水位降低、有机质积累和陆生/挺水植物增加的表现,说明这三个期间季风强度很可能发生短暂变弱、降水量减小,导致采样点位置水位降低,变成浅湖或沼泽相沉积环境,挺水植物和陆生植物生长量大,从而引起TOC值的增加。这些现象充分说明若尔盖高原地区早全新世气候存在不稳定性 and 突变性特点。

在约8.6~6.4 cal ka BP期间,TOC呈现递增趋势,且沉积速度越来越大,Pr/Ph保持较高的值,这些都表明水位在逐渐变浅、还原条件变弱和有机质越积越厚,其中在约7.3 cal ka BP沉积环境彻底转变为沼泽泥炭连续沉积,这些都表明该期间该地区季风强度还很强,这同Hong等^[14]和Zhou等^[16]记录保持一

致。约6.4~4.5 cal ka BP期间,TOC值递减, C_{25}/C_{31} 比值异常变大,这些应该是因为该阶段季风强度减弱^[14],引起研究点水位继续降低,泥炭表面出现泥炭藓的生长的结果。另外,在约6.4~4.5 cal ka BP期间,Pr/Ph值较前一阶段变化幅度较大,说明该时段气候波动比较大,且存在多次气候短暂好转期。4.50 cal ka BP之后的晚全新世,泥炭停止堆积,这可能是由于气候继续恶化^[14,16],导致该研究点水变干而无法沉积物继续堆积积累的原因。

3 结论

若尔盖高原的一湖沼沉积剖面,其岩性、TOC、分子化石组成及其参数,很好地揭示了该研究点早中全新世生物来源、微生物活动和气候等古环境信息。Pr/Ph比值(0.35~1.01)很好地指示了本文剖面样品从强还原深湖相到弱还原沼泽相沉积环境演变过程,而且敏感地记录下气候快速变化引起的水位波动。正构烷烃的分布特征表明该湖沼沉积有机质主要来自高等植物,其参数OEP₁、OEP₂、 C_{25}/C_{31} 和 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 比值不仅很好地反映了研究剖面湖沼演化过程中生物源的变化,尤其剖面120 cm以上沉积物中很可能有泥炭藓的重要输入,而且敏锐地反映出剖面120 cm以上正构烷烃组分遭遇了较强的微生物改造,从而引起以上分子化石参数的异常分布。因此这些常见的分子化石在一定条件下可以保存古生物岩体以及古气候的双重信息。另外,本研究发现,在9.8~8.6 cal ka BP期间气候发生多频快速变化,说明若尔盖高原地区早全新世气候存在不稳定性 and 突变性特点。

通过本文研究再次证实,分子化石在若尔盖盆地古环境应用研究中有着不可替代的重要作用,它能够弥补常规指标在古气候与古环境信息重建中的不足。当然,今后还需要对该剖面继续深入的研究,鉴定出更多的分子化合物,以便更准确判识它们的环境指示意义,从而获得更多可靠地古环境生物信息。

参考文献 (References)

- 1 Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I, et al. Allkenones in gyphrocapsa oceanica: implications for studies of paleoclimate [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 513-520
- 2 Cranwell P A. Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change [J]. *Freshwater Biology*, 1973, 3: 259-265
- 3 Ficken K J, Li B, Swain D L, et al. An *n*-alkane proxy for the sedi-

- mentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 745-749
- 4 Rieley G, Collier R J, Jones D M, *et al.* The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U. K. - I: Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record [J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17: 901-912
- 5 Baas M, Pancost R, van Geel B, *et al.* A comparative study of lipids in Sphagnum species [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 535-541
- 6 Nichols J, Booth R, Jackson S, *et al.* Paleohydrologic reconstruction based on *n*-alkane distributions in ombrotrophic peat [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37: 1505-1513
- 7 Xie S, Nott C J, Avsejs L A, *et al.* Molecular and isotopic stratigraphy in an ombrotrophic mire for palaeoclimate reconstruction [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 2849-2862
- 8 Zhou W, Zheng Y, Meyers P A, *et al.* Postglacial climate-change record in biomarker lipid compositions of the Hani peat sequence, North-eastern China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 294: 37-46
- 9 张虎才, 杨明生, 张文祥, 等. 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 [J]. *中国科学: D 辑*, 2007, 12: 1634-1642 [Zhang Hucai, Yang Mingsheng, Zhang Wenxiang, *et al.* Molecular fossil and paleovegetation records of paleosol S₄ and adjacent loess layers in the Luochuan loess section, NW China [J]. *Science in China: Series D*, 2008, 51: 321-330]
- 10 Bai Y, Fang X M, Nie J S, *et al.* A preliminary reconstruction of the paleoecologic and paleoclimatic history of the Chinese Loess Plateau from the application of biomarkers [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2009, 271: 161-169
- 11 Xie S C, Yi Y, Huang J H, *et al.* Lipid distribution in a subtropical southern China stalagmite as a record of soil ecosystem response to paleoclimate change [J]. *Quaternary Research*, 2003, 60(3): 340-347
- 12 王富葆, 韩辉友, 阎革, 等. 青藏高原东北部 30ka 以来的古植被与古气候演变序列 [J]. *中国科学: D 辑*, 1996, 2: 111-117 [Wang Fubao, Yan Ge, Han Huiyou, *et al.* Paleovegetational and paleoclimatic evolution series on northeastern Qinghai-Xizang Plateau in the last 30 ka [J]. *Science in China: Series D*, 1996, 39(6): 640-649]
- 13 周卫建, 卢雪峰, 武振坤, 等. 若尔盖高原全新世气候变化的泥炭记录与加速器放射性碳测年 [J]. *科学通报*, 2001, 46(12): 1040-1044 [Zhou Weijian, Lu Xuefeng, Wu Zhenkun, *et al.* Peat record reflecting Holocene climatic change in the Zoig plateau and AMS radiocarbon dating [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47: 66-70]
- 14 Hong Y, Hong B, Lin Q, *et al.* Correlation between Indian Ocean summer monsoon and North Atlantic climate during the Holocene [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 211: 371-380
- 15 Large D J, Spiro B, Ferrat M, *et al.* The influence of climate, hydrology and permafrost on Holocene peat accumulation at 3500 m on the eastern Qinghai Tibetan Plateau [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2009, 28: 3303-3314
- 16 Zhou W, Yu S.-Y, Burr G S, *et al.* Postglacial changes in the Asian summer monsoon system: a pollen record from the eastern margin of the Tibetan Plateau [J]. *Boreas*, 2010, 39: 52-539
- 17 Duan Y, Ma L. Lipid geochemistry in a sediment core from Ruergai Marsh deposit (Eastern Qinghai-Tibet plateau, China) [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32: 1429-1442
- 18 Duan Y, Wen Q B, Luo B J. The carbon isotopic composition of individual *n*-alkanes in marsh environment [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1996, 41(1): 55-59
- 19 Duan Y, Wen Q B, Luo B J. Isotopic composition and probable origin of individual fatty acids in modern sediments from Ruergai Marsh and Nansha Sea, China [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27: 583-589
- 20 Zheng Y H, Zhou W J, Meyers P A, *et al.* Lipid biomarkers in the Zoig-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China [J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38: 1927-1940
- 21 Stuiver M, Reimer P J. Extended ¹⁴C database and revised CALIB radiocarbon calibration program [J]. *Radiocarbon*, 1993, 35: 215-230
- 22 Reimer P J, Baillie M G L, Bard E, *et al.* IntCal104 Terrestrial radiocarbon age calibration, 26 - 0 ka BP [J]. *Radiocarbon*, 2004, 46: 1029-1058
- 23 周静, 张平中, 贾继红, 等. 甘南郎木寺中全新世泥炭总有机碳和脂类分子化合物的组合特征 [J]. *第四纪研究*, 2008, 28: 754-761 [Zhou Jing, Zhang Pingzhong, Jia Jihong, *et al.* Combined characteristic of total organic carbon and lipid compounds from middle Holocene peat in Langmusi, Southern Gansu [J]. *Quaternary Sciences*, 2008, 28: 754-761]
- 24 Didyk B M, Simoneit B R T, Brassell S C, *et al.* Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation [J]. *Nature*, 1978, 272: 216-222
- 25 Powell T G, McKirdy D M. Relationship between the ratio of pristane to phytane, crude-oil composition and geological environment in Australia [J]. *Nature*, 1973, 243: 37-39
- 26 Gonzalez-Vila F J, Polvillo O, Boski T, *et al.* Biomarker patterns in a time-resolved Holocene/terminal Pleistocene sedimentary sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/Spain border) [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34: 1601-1613
- 27 Han J, Calvin M. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. *PNAS*, 1969, 64: 436-437
- 28 Gelpi E, Scheider H, Mann J, *et al.* Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae [J]. *Phytochemistry*, 1970, 9: 603-612
- 29 Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes [J]. *Science*, 1967, 156: 1322-1334
- 30 Baas M, Pancost R, van Geel B, *et al.* A comparative study of lipids in Sphagnum species [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 535-541
- 31 Nichols J, Booth R, Jackson S, *et al.* Paleohydrologic reconstruction based on *n*-alkane distributions in ombrotrophic peat [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37: 1505-1513
- 32 丁安娜, 黄第藩, 惠荣耀, 等. 未熟有机质发酵后饱和烃中主要生物标志化合物的变化 [J]. *地球化学*, 2001, 30(5): 407-415 [Ding Anna, Huang Difan, Hui Rongyao, *et al.* Changes of main biomarkers in saturated hydrocarbon fractions after fermentation of immature organic matter [J]. *Geochimica*, 2001, 30(5): 407-415]
- 33 Huang Y, Street-Perrott F A, Perrott R A, *et al.* Glacial-interglacial environmental changes inferred from molecular and compound-specific

Geochemical Significance of the Saturated Hydrocarbons of Limnological Sediments from Ruergai Plateau

JIA Ji-hong¹ BAI Yi-jun² WANG Xiao-feng² ZHANG Ping-zhong² SANG Wen-cui¹
ZHANG De-zhong³ ZHANG Hong⁴ WANG Yong-li⁴ MENG Qian-xiang⁴

(1. Key Laboratory of Western China's Environmental Systems, Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000;

2. College of Geology Sciences and Mineral Resources, Lanzhou University, Lanzhou 730000;

3. College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000;

4. State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: Biomarker *n*-alkanes have been demonstrated as a useful tool in paleolimnological reconstruction since different types of plants have distinctive carbon chain lengths of *n*-alkanes. Peat deposits from Ruergai Plateau are excellent archives for Holocene paleoenvironmental records. For example, Hong *et al.* (2003) successfully reconstructed paleoclimatic changes over the last 12 ka based on $\delta^{13}\text{C}$ series of both *Carex mulieensis* (*Carex m.*) remains cellulose and peat cellulose from Hongyuan peat sequence. Zheng *et al.* (2007a) and Yamamoto *et al.* (2010) investigated the lipid compositions and *n*-alkane $\delta^{13}\text{C}$ values of another Hongyuan peat profile over the 13 ka, respectively. However, Holocene paleoenvironmental information has been not obtained from lacustrine sediments there. Therefore, there is a need for additional records of environmental change to improve the accuracy of organic geochemical tools in paleoecological reconstruction. In this work, we carry out preliminary research on the saturated hydrocarbons of a 346-cm-long limnological profile from Northern Ruergai Plateau by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS), together with ^{14}C dating, lithology and total organic carbon content (TOC) to evaluate the paleoenvironmental information of molecular fossil compositions and their parameters to organic sources, microbial activity and paleoclimate changes. The *n*-alkanes ($\text{C}_{16} \sim \text{C}_{35}$) dominated by the middle-long chain homologues and high OEP₁ and OEP₂ values indicate that the organic matter of the sedimentary section are mainly derived from higher plants, especially herbaceous plants. Lithology, TOC and pristane/phytane (Pr/Ph) ratios indicate the basin sedimentary evolution process from strong reducing deep lake conditions in the early Holocene (ca. 11.3 ~ 7.3 cal ka BP, 346 ~ 203cm) to weak reducing swamp environments during the mid-Holocene (ca. 7.3 ~ 4.5 cal ka BP, >203cm). In the sedimentary period, variations in the proportions of algal, land-plant, and aquatic macrophyte inputs of organic matter delivered to the sedimentary profile is well recorded through four *n*-alkanes proxies including middle-chain and long-chain odd over even carbon number predominance (OEP₁ and OEP₂, respectively), $\text{C}_{25}/\text{C}_{31}$ and $\sum \text{C}_{21}^- / \sum \text{C}_{22}^+$ *n*-alkane ratios. In particular, there is likely important input of Sphagnum to the organic matter in the 120cm depth upwards resulting in the exceptional distribution of these above proxies. In the same sedimentary period, there also is relatively strong microbial degradation resulting to alter the *n*-alkane compositions. Furthermore, the records of the section confirm that Ruergai Plateau have apparent climatic instability during the period from 9.8 to 8.6 cal ka BP. Of course, there is a clear need to do more work not only on the profile but also on modern vegetation lipid compositions from Ruergai Plateau in the future exploitation of molecular proxies as tools for the generation of palaeoenvironmental information from the wealth of limnological profiles available.

Key words: Ruergai Plateau; limnological sediments; *n*-alkanes; organic sources; microbial degradation; paleoclimate