

文章编号: 1000-0550(2018)05-1049-10

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2018.073

加拿大阿萨巴斯卡地区泥炭正构烷烃与正烷酮地球化学特征

何大双^{1,2}, 侯读杰², 黄海平²

1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000

2. 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083

摘要 通过对泥炭正构烷烃和正烷酮的地球化学特征的系统分析,以探讨阿萨巴斯卡地区 Mildred 泥炭沼泽的物源输入特征,以及正构烷烃和正烷酮的内在成因关系,从而揭示研究区泥炭记录的生物信息和植被演化特征。结果表明:Mildred 泥炭正构烷烃和正烷酮均以高分子量 $C_{23} \sim C_{33}$ 为主,呈后峰型分布,奇碳优势明显,物源以原地堆积的陆源高等植物为主,少量苔藓类、水生植物也有一定程度的贡献。根据主成分分析和正构烷烃指标,Mildred 泥炭分子指示物源输入具有分段性,上段(地表至-17 cm)成炭植物以锈色泥炭藓为主,中段(-17 cm 至-41 cm)沉积有机质主要来源于木质树根、杜鹃花科、黑云杉和莎草科等,下段(-41 cm至底部)莎草科类富集,少量松柏、杜鹃花科等木质植物发育。正构烷烃和正烷酮的分布极具相似性,同奇碳数正构烷烃与正烷酮极高的相关性论证了两者的内在成因联系。泥炭中正烷酮类化合物主要来源于相应正构烷烃的微生物氧化作用,剖面上部锈色泥炭藓的富集对正烷酮有一定程度的贡献;结合 FT-MS 资料,脂肪酸的微生物 β -氧化和脱羧基作用是形成正烷酮的另一种有效路径,但不是主要的成因路径。

关键词 泥炭;正构烷烃;正烷酮;物源输入;地球化学

第一作者简介 何大双,女,1989年出生,博士,石油地质和地球化学,E-mail: hds_0625@126.com

通信作者 侯读杰,男,教授,E-mail: hdj@cugb.edu.cn

中图分类号 P59 **文献标志码** A

0 引言

泥炭沼泽在饱和水或欠饱和水环境下由于成炭植物体在缺氧条件下不完全降解而导致植物残体堆积而形成。泥炭的分布具广泛性和不均匀性,主要分布在北半球温带和寒冷地区^[1]。我国的泥炭主要集中在西部和东北部区域,如若尔盖高原、云贵高原、大小兴安岭、三江平原等地均发现有丰富的泥炭资源^[2]。近几十年来,国内外地学、生物学、生态学和生物化学学者都十分重视泥炭沼泽有机地球化学的研究,特别是脂类化合物、稳定同位素等生物标志物及其与古植被、古环境的相关性研究^[3-8]。在北美、欧洲等地区早已开展泥炭沼泽有机地球化学研究且备受重视,并取得了一系列成果,而我国的泥炭研究仍处于发展阶段,很多泥炭相关的科学研究需要借鉴和参考国外的研究成果。我国近年来也加强了以泥炭为信息载体的生物环境变迁等方面的研究工作,泥炭有机地球化学的理论基础研究也得到了越来越多的

学者重视。

脂类分子化合物中正构烷烃主要以键能高的碳—碳键相连,因而在一定程度上能保持它原有的结构特征,相对含氧分子化石(酸和醇)而言,正构烷烃是最不易遭受沉积后改造作用的一类分子化石,特别是正构烷烃的中—高碳数($C_{23}, C_{25}, C_{27}, C_{29}, C_{31}$)分子对原始信息的获取和解释具有重要意义^[4,9]。泥炭的成炭植物类型多样,包括木本植物、草本植物以及苔藓植物(泥炭藓最为显著)等。在不同的沉积历史时期,随着环境气候变化,泥炭沼泽具有不同的植物组合;当环境发生变化时,泥炭中有机质分布也会随之发生变化,使得泥炭有机质可以用来记录古植被演化信息^[1,3]。泥炭脂类分子化石中特别是正构烷烃类化合物的原地保存特点为恢复当地生物变化提供了可靠的科学依据。

正烷酮也是泥炭脂类化合物中重点研究的一类化合物类型,目前国外学者对泥炭正烷酮的研究多集中在其分布特征和来源分析上,认为正构烷烃的微生物

收稿日期: 2017-04-21; 收修改稿日期: 2017-11-08

基金项目: 物化探所中央财政科研项目结余资金项目(JY201705); 国家自然科学基金项目(41472108) [Foundation: IGGE Central Finance Research Project Surplus Funds Project, No. JY201705; National Natural Science Foundation of China, No. 41472108]

物氧化作用是正烷酮最主要的来源,正构烷烃和正烷酮分布上具有较好的一致性为两者成因上的相关性提供了证据^[10-11],国内学者在这方面的研究并不多。本文详细探讨了正烷酮类化合物的来源和成因路径,并首次运用数学方法定量分析正构烷烃和正烷酮的内在成因关系。

本文选择具有代表性的加拿大阿尔伯塔东北部现代泥炭沉积地区,运用分子化石这样一个有效工具充实该区泥炭记录的生物植被演替信息,这对后续进一步研究泥炭生态系统脂类分子化合物精细地球化学特征及其对气候环境变化的响应具有十分重要的科学意义。

1 样品和测试方法

本研究的泥炭柱取自加拿大阿尔伯塔省东北部阿萨巴斯卡地区的 Mildred 泥炭地(56°55′50.4″N, 111°28′30.3″W)。采用荷兰 Wardenar 泥炭取样器钻取的 Mildred 泥炭柱总厚约为 48 cm。泥炭柱每 1.0~1.5 cm 进行切割,共分出 36 块泥炭样品;随后将样品密封并冷藏处理,待测。

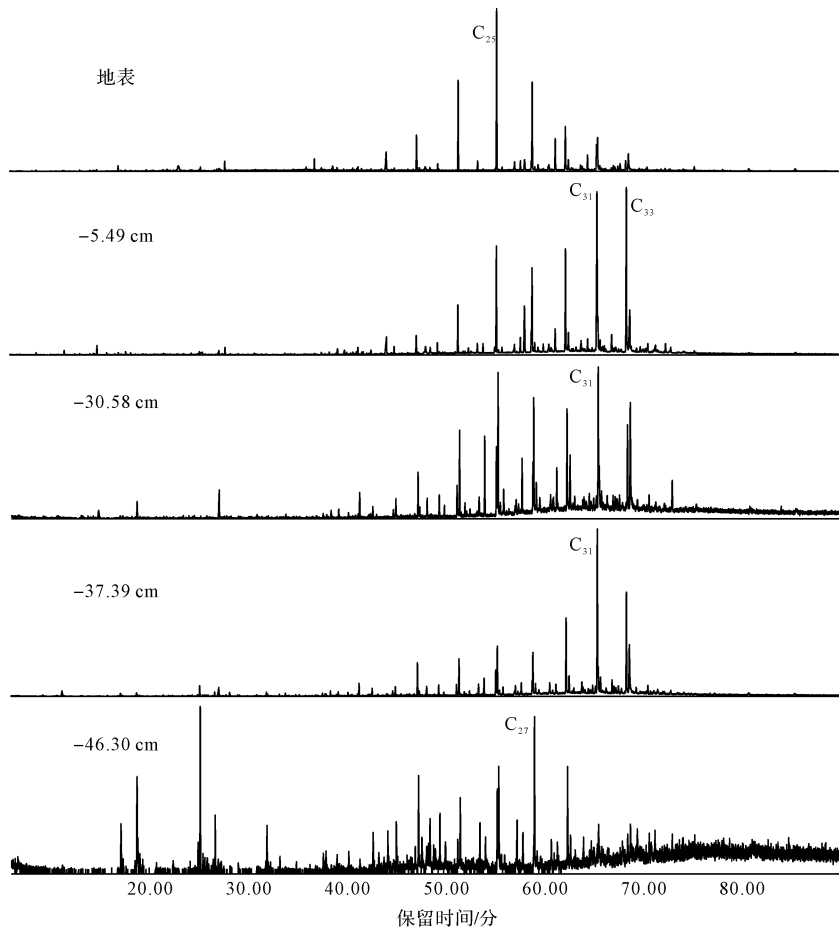
泥炭样品风干后进行研磨并过筛子(50 目),除去样品中肉眼可分辨的树枝和根茎类,收集混和均匀的粒径小于 0.3 mm 的样品约 5 g 用于抽提。抽提方法上,索氏抽提会导致抽提物受热,蜡质组分损失;加速溶剂抽提 ASE(Accelerated Solvent Extraction)能有效的节省时间并除去抽提液中的颗粒物质,但其 GC-MS 谱图中存在较多污染峰,且谱图显示异常,可信度不高;最后采用实验结果相对最佳的超声抽提方法提取泥炭有机质,抽提溶液为二氯甲烷(DCM)和甲醇(MeOH)的混合溶液(DCM:MeOH=90:10, v/v);将溶有泥炭有机质的溶液在超声器中萃取 30 分钟之后静置 24 小时,然后用玻璃棉和无水硫酸铜过滤,对有机质进行抽提;连续超声后抽提 3 次直至抽提物无色。将抽提液浓缩(小于 10 mL),取其等份的 1 mL 干燥后称重,剩余的抽提液移至进样小瓶进行 GC-MS 实验。值得注意的是,超声抽提过程中一些细颗粒物能渗过玻璃棉,尤其是泥炭柱下部的样品,这样会导致一些细颗粒物渗入锥形烧瓶中,对后面定量分析造成影响。为了除去溶液中的细颗粒物,我们采用高速台式离心机(Centrifuge),将溶有样品的溶液移至离心管,然后将离心管置于台式离心机中进行离心运动,颗粒物质会沉降于离心管底部,离心管上部为较纯净的溶液用于抽提。

GC-MS 分析采用美国安捷伦色谱—质谱联用仪(Agilent 7890A-GC/5975C-MSD),色谱柱为 HP-5 熔融石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样口温度为 300 °C,柱起始温度 50 °C,保持 5 min,以 4 °C/min 升温至 220 °C,以 2 °C/min 升至 320 °C,保持 25 min;载气为氦气,流速为 1 cm³/min,扫描方式为全扫描和选择离子扫描。化合物鉴定依据保留时间和 GC-MS 质谱数据库,正构烷烃和正烷酮的浓度(μg/g)根据内标角鲨烷计算得到。SPSS 19.0 软件用于数据处理,其中主成分分析(PCA)用于泥炭剖面的划分,相关系数矩阵用于研究奇碳数正构烷烃和正烷酮之间的相关性以及它们在成因上的联系。

2 正构烷烃的分布

Mildred 泥炭样品中正构烷烃的碳数分布在 C₁₇~C₃₅之间,具明显的奇碳优势,呈后峰型分布,低碳数正构烷烃含量较低(小于 C₂₁),高分子量的正构烷烃居多(图 1),说明高等植物是泥炭地主要的物源,细菌、藻类等低等生物的贡献不明显^[9,12-13]。泥炭柱正构烷烃分布随深度发生变化,剖面上部(地表~-3.93 cm),正构烷烃以 C₂₅为主峰,C₂₇为次主峰,随着深度增加至-18.15 cm,C₂₅或 C₃₁均表现出明显的主峰碳优势,随后 C₃₁含量显著增加,至剖面底部(-41.81~-48.02 cm),C₂₇正构烷烃为主峰化合物。碳优势指数 CPI-alk=(ΣC₂₃₋₃₁(odd)+ΣC₂₅₋₃₃(odd)/2×ΣC₂₄₋₃₂(even))值介于 2.04~14.03 之间,由上至下整体呈降低趋势,剖面上部表现出十分明显的奇偶优势,随着深度的增加,奇偶优势程度降低。Mildred 泥炭柱中 CPI 值的明显降低可能是由深部微生物降解作用的增强导致,植物来源的脂类有机质经微生物改造后,奇偶优势变得不明显^[12]。

据内标角鲨烷得到正构烷烃的浓度,Mildred 正构烷烃总浓度范围为 24.02~321.65 μg/g,地表处总正烷烃浓度达最大值 321.65 μg/g,且随深度整体呈降低趋势,剖面下部总浓度最低,多小于 100 μg/g。对于奇碳数正构烷烃,地表处 C₂₃、C₂₅、C₂₇和 C₂₉浓度均最大,分别为 59.52、100.65、53.83 和 29.17 μg/g,近地表处至-17 cm 段,C₂₃~C₂₉正构烷烃分布占主导,总浓度主要取决于奇碳数 C₂₃、C₂₅、C₂₇和 C₂₉;而-17 cm 以下,正烷烃总浓度与 C₂₉和 C₃₁的浓度分布变得相似,这种分布模式的异同说明了剖面上部和下部沉积的植被类型不同,剖面上部成炭植被中有机质以中链正构烷烃为主,而下部则以长链正构烷烃为主。

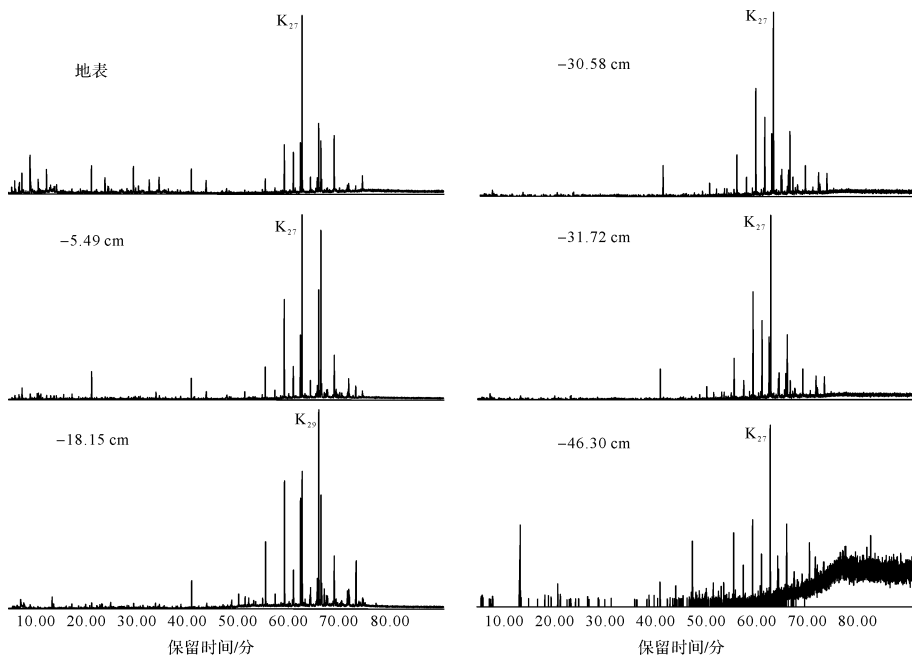
图1 Mildred 泥炭剖面正构烷烃的分布 (m/z 85)Fig.1 *n*-alkanes distribution in the Mildred peat profile

3 正烷酮的分布

本文中研究的正烷酮指的是正烷基-2-酮, 英文名为 *n*-alkan-2-one, 或 ketone, 为了与正构烷烃区分开, 本文用 K_n 代表不同碳数的正烷酮。Mildred 正烷酮分布在 K_{21} 至 K_{33} 之间 (图 2), 单峰分布为主, 具明显的奇碳优势, K_{27} 为主峰正烷酮, $-18.15 \sim -24.42$ cm 及 -27.32 cm 处以 K_{29} 为主峰, $-40.7 \sim -41.81$ cm 段以 K_{25} 为主峰。底部 -46.3 cm 检测到的正烷酮类丰度明显降低。Mildred 正烷酮碳优势指数 $CPI-ket = (\sum K_{23-31}(\text{odd}) + \sum K_{25-33}(\text{odd}) / 2 \times \sum K_{24-32}(\text{even}))$ 值介于 $1.88 \sim 7.01$ 之间, 且随深度呈明显降低的趋势, 这种分布趋势与正构烷烃十分相似, 可能指示正烷酮和正构烷烃之间存在某种联系。正烷酮的总浓度 ($5.03 \sim 59.52 \mu\text{g/g}$) 明显低于正构烷烃 ($24.02 \sim 321.65 \mu\text{g/g}$), 正烷酮总浓度整体随深度增加而降低, 与剖面底部检测到的低丰度的正烷酮是相吻合的。

4 研究区物源输入特征

泥炭有机质主要来自植物体的类脂化合物, 不同植物来源的正构烷烃其组成特征存在较大差异。泥炭正构烷烃的分布一般呈明显的长链奇碳优势, 通常分布在 $C_{20} \sim C_{35}$ 之间, 且主峰碳一般为 C_{27} 、 C_{29} 或 C_{31} 正构烷烃的分布特征表明成炭植物以高等植物为主; 当泥炭中藓类植物居多时, 主峰碳则以 C_{23} 或 C_{25} 为主^[12-15], 部分藓类植物也会出现 C_{31} 主峰正构烷烃的特征。藓类植物一般生长在阴湿的沼泽或湿地中^[5, 13]。湖相沉积环境中, 挺水植物正构烷烃的分布特征与高等植物类似, 而沉水或漂浮的水生植物正构烷烃的分布与泥炭藓类似, 主要集中在 $C_{20} \sim C_{28}$ 之间。 C_{31} 主峰正构烷烃的分布多表明高等植物以草本植物占优势, 而 C_{27} 或 C_{29} 主峰正构烷烃分布则多表明木本植物或落叶树木的优势输入^[3], 即 C_{31} 与 C_{27} 或 C_{29} 正构烷烃的相对含量可能表示了环境中草本植物

图2 Mildred 泥炭剖面正烷酮的分布(m/z 59)Fig.2 *n*-alkan-2-ones distribution in the Mildred peat profile表1 正构烷烃指标指示意义^[3,12-17]Table 1 *n*-alkane indexes and their indications^[3,12-17]

代用指标	指示意义	参考文献
C_{23}/C_{29}	泥炭藓(潮湿) vs. 陆生植物(干燥)	Nichols <i>et al.</i> , 2006; Volkman <i>et al.</i> , 1987
ACL 平均链长	温暖干旱条件下长链烃发育	Zhou <i>et al.</i> , 2010
P_{aq}	水生或苔藓植物输入	Ficken <i>et al.</i> , 2000
P_{wax}	陆生植物输入	Ficken <i>et al.</i> , 2000
C_{27}/C_{31}	木本植物 vs. 草本植物	Cranwell <i>et al.</i> , 1987
C_{23}/C_{31}	潮湿条件下沼类植物、泥炭藓 vs. 干旱条件下的陆源植物	Andersson <i>et al.</i> , 2012
C_{25}/C_{31}	水生植物 vs. 陆生植物	Bingham <i>et al.</i> , 2010

与木本植物的相对生物输入量(表1)。

Mildred 正构烷烃主峰碳的变化在一定程度上反映了成炭植物输入程度的变化,根据主峰碳分布可以初步判断近地表处 C_{25} 含量较高归因于泥炭藓植物的大量堆积;剖面中部高含量的 C_{31} 正构烷烃表明草本植物是主要的成炭植物;剖面底部 C_{27} 为主峰碳说明木本植物输入显著增加。为了进一步分析成炭植物输入种类贡献大小,我们结合主成分分析和正构烷烃参数对 Mildred 泥炭物源进行探讨。

16 个地化参数用于主成分分析^[5,18],包括正构烷烃 C_{25} 、 C_{27} 、 C_{31} 相对含量(%)、 C_{27}/C_{31} 、 C_{23}/C_{31} 、 C_{23}/C_{29} 、CPI-alk、ACL-alk、 P_{wax} 、 P_{aq} 、脂肪酸 C_{14} 和 C_{16} 的相对含量(%)、正烷酮 K_{27} 、 K_{29} 的相对含量(%)、CPI-ket 和 ACL-ket。主成分1(PCA1)占比46.4%,主成分2(PCA2)占比26.1%,主成分3占比为8.0%,前

两个主成分所占比例达到72.5%。根据 PCA1 和 PCA2 作图(图3),发现 M1、M2 和 M3 这3个剖面段的点区域性分布非常明显。M1、M2 和 M3 分别代表地表至-17.0 cm、-17.0 至-41.0 cm、-41.0 至底部-48.0 cm 深度段的样品点。M1 中 PCA1 变化较大,而 PCA2 变化小,正构烷烃以 C_{23} 和 C_{25} 占主导,正烷酮以 K_{27} 占优势,脂肪酸以 C_{16} 为主;M2 中 PCA2 变化较大,而 PCA1 变化相对较小,正构烷烃以 C_{31} 占主导,正烷酮以 K_{27} 和 K_{29} 占优势,脂肪酸以 C_{14} 为主;M3 中 PCA1 变化相对明显,正构烷烃以 C_{27} 占主导,正烷酮以 K_{27} 占优势,脂肪酸以 C_{14} 为主。

基于主成分分析,结合正构烷烃参数对 Mildred 泥炭剖面进行进一步的物源解析。一般泥炭藓是以 C_{23} 或者 C_{25} 中链为主峰正构烷烃,而研究区广泛分布特殊的泥炭藓类 *Sphagnum sect. Acutifolia*, 它们以 C_{25}

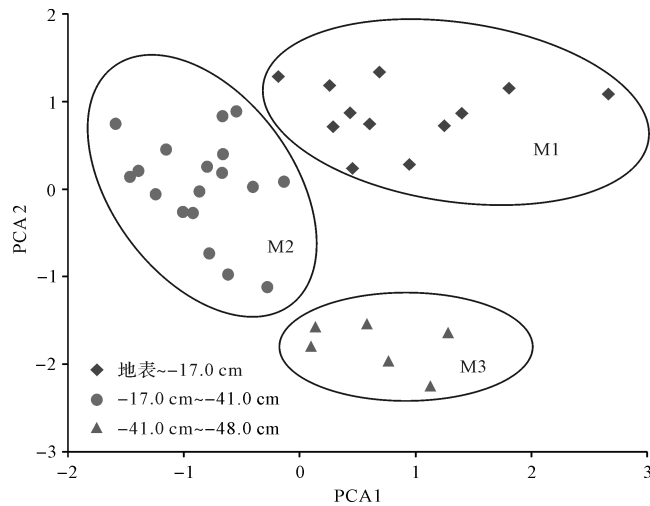


图3 Mildred 泥炭地化参数主成分分析

Fig.3 Principal component analysis of geochemistry indexes in the Mildred peat bog

或者 C_{31} 为主峰碳^[12,18], 故 C_{23}/C_{31} 比值正构烷烃可能不能有效区分泥炭藓和高等植物的输入。本文用 $C_{23}/(C_{27}+C_{31})$ 和 C_{23}/C_{29} 这两个比值来表征泥炭藓的输入程度。图4中正构烷烃参数均具有相似分布特征, 其中 $C_{23}/(C_{27}+C_{31})$ 和 C_{23}/C_{29} 随深度先减小后增大, 以-17 cm 为界, 上部 $C_{23}/(C_{27}+C_{31})$ 和 C_{23}/C_{29} 值较大, 分别介于 0.11~0.72 和 0.38~1.8 之间, -17 cm 以下, 两个比值由小逐渐增大, 比值分布在 0.02~0.38 和 0.03~0.9 之间, 上部和下部呈现出明显不同的分布趋势。 P_{aq} ($=\sum C_{23-25}(\text{odd})/\sum C_{23-31}(\text{odd})$) 和 ACL (平均链长 $=23 \times C_{23} + 25 \times C_{25} + \dots + 33 \times C_{33} / \sum C_{23-33}(\text{odd})$) 则呈现相反的分布趋势, P_{aq} 指示水生植物或苔藓植物的输入^[12,19]; 水生植物或苔藓类以中链正构烷烃为主, 故 ACL 值相对较低, 陆生高等植物以长链正构烷烃为主, 故 ACL 值较高^[4,13-14], 所以剖面上部较高的 P_{aq} 值和较低的 ACL 值指示苔藓类植物的输入, 与前面两个指标吻合。实验过程中, 样品过筛子发现, -17 cm 至地表的样品多为苔藓植物碎屑, 样品干燥后水分损失可达到 93%, 而 -17 cm 以下的样品主要是木质碎屑、根茎等木本植物, 研磨后细颗粒物较多, 水分损失可达到 45.1%~88%。根据上述分析, M1 中成炭植物以泥炭藓输入为主, 而 M2 和 M3 中植物输入以木质碎屑, 根系或木炭为主。

Mildred 植物化石剖面^①指示泥炭藓属 *Sphagnum*

sect. Acutifolia 是 Mildred 泥炭区主要的成炭植物, 其中锈色泥炭藓 (*S. fuscum*) 和尖叶泥炭藓 (*S. Capillifolium*) 含量较高; 锈色泥炭藓多以 C_{25} 为主峰正构烷烃, 且在气候干燥条件下在地表或小丘地形处发育。根据地化分析, 上部 M1 中 C_{25} 主峰正构烷烃是由于成炭植物锈色泥炭藓富集, C_{31} 为主峰是由于尖叶泥炭藓富集。剖面下部 M2 和 M3 中根茎、木质碎片、莎草科 (*Cyperaceae*)、杜鹃花科(叶) (*Ericaceae leaves*)、黑云杉 (*Picea mariana*) 等为主要的成炭植物。M3 中正构烷烃主峰碳由 C_{31} 变为 C_{27} , 可能由于莎草科的含量增多。莎草科中存在以 C_{27} 为主峰正构烷烃的植物类型, 如 *Eriphorum angustifolium*, *Carex petitiata* 或 *Cladonia sp.*^[13,15], 也存在以 C_{27} 为主峰正构烷烃的植株类型, 如 *Carex bigelowii*, *Betula spp.*, *Larix sibirica* 等^[1,6,17], 故 M3 中莎草科类的增加可能导致正构烷烃主峰碳由 C_{31} 向 C_{27} 转变; 但对于剖面底部的泥炭样品 (M3), 随着其泥炭腐殖化程度增加, 正构烷烃 CPI 值由 4.85 降低至 3.09, 最底部的样品其 CPI 为 1.87, M3 中微生物作用也可能会影响正构烷烃主峰碳的分布。将上述结论与该地区的植物大化石资料进行对比, 发现 Mildred 泥炭剖面植物大化石的分布与类脂化合物揭示的物源输入的结论是相吻合的。类脂分子化石可作为恢复植被的有效工具, 与植物大化石资料结合, 能够获取更为全面的植被演化信息。

笔者也尝试用正烷酮、脂肪醇、甾类、萜类等分子化合物研究该地区的植被输入情况。1) 正烷酮: 后文分析到植物来源的正烷酮并不占主导, 正烷酮主要来源于对应正构烷烃的微生物氧化作用, 故运用 $K_{27}/(K_{29}+K_{31})$ 、ACL-ket 正烷酮平均链长等指标指示物源时应当综合考虑其影响因素^[20-22]。2) 脂肪醇: 泥炭中烷醇类的含量相对较少, 其总量随深度发生变化, 但与植被并没有表现出明显的相关关系。沉积物中的醇类化合物成因复杂, 不仅与母源性质有关, 而且受生物化学和地球化学作用的影响^[7,15]。3) 甾、萜类极性化合物: 大多数丰度较高的甾萜类化合物不具有专属性, 广泛存在于多种植物体中, 对植被输入的指示意义并不明确, 加之国内外可供参考的相关文献不多, 对泥炭中极性甾、萜类化合物的研究力度还有待进一步加强。

① University of Alberta. Peatland vegetation and geochemical records from northern Alberta show a shift in the importance of forcing factors since the onset of the Little Ice Age[R]. University of Alberta, Department of Renewable Resources, 2016.

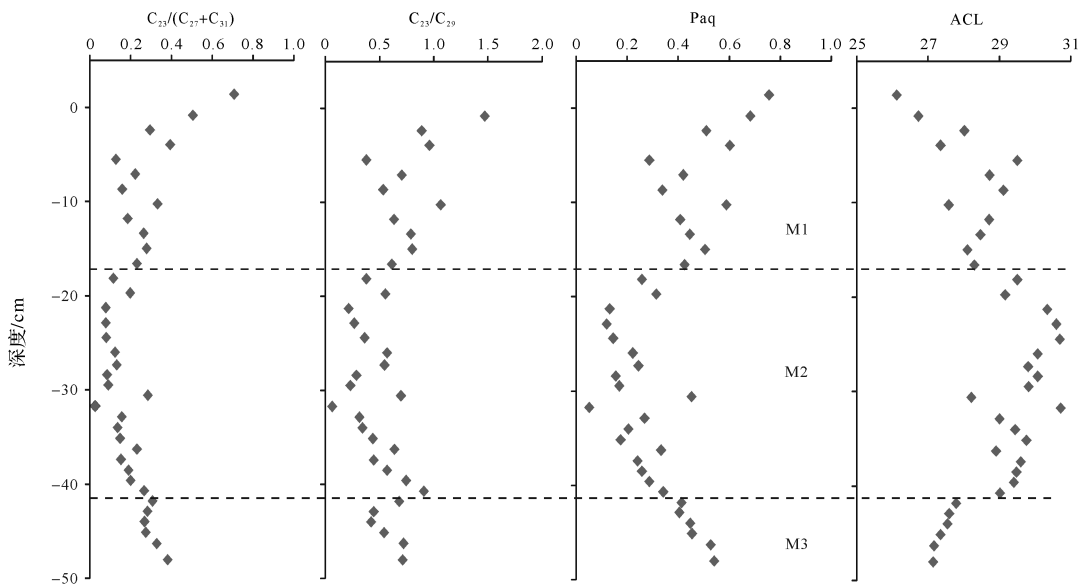


图4 Mildred 泥炭剖面正构烷烃参数分布

Fig.4 Distributions of *n*-alkane proxies in the Mildred peat profile

5 正烷酮的来源

正烷酮是一类具有重要生源和环境意义的生物标志物,也是泥炭中重点研究的一类化合物类型。正烷酮广泛存在于海相和湖相沉积物、泥炭、土壤等有机体中^[3,10]。高分子量正烷酮的分布与正构烷烃相似,也具有明显的奇碳优势,主峰碳多为 K_{27} 或 K_{29} 。在陆生和水生环境中,主峰碳为 K_{25} 或 K_{27} 的正烷酮被认为主要来源于高等植物、苔藓类和浮游植物;而 K_{22} 以下的正烷酮则被认为是来源细菌和藻类等生物^[21-22]。

目前的研究认为正烷酮有三种来源^[11, 20-23]: 1) 成炭植物直接输入,不同种类的植物正烷酮的分布不同;在淡水海藻和泥炭藓类植物中检测到较高含量的 K_{27} 和 K_{25} 正烷酮,且 K_{25} 和 K_{27} 正烷酮同系物被认为是泥炭藓类输入的指示标志;而在某些纤维成炭植物中仅检测到了较低含量的正烷酮系列;现代植物中正烷酮的含量远低于泥炭植物;2) 许多学者提出正构烷烃的微生物氧化作用是正烷酮最可能的形成路径,通过正烷酮和正构烷烃的同链化合物的分布关系可进行论证(图 5I);3) 脂肪酸的氧化和脱羧基作用,*n*-脂肪酸的降解包括脂肪酸的 β -氧化作用和脱羧基作用,可用 *n*+1 脂肪酸和 *n*-正烷酮的分布进行判断(图 5II)。

5.1 植物直接输入

通过对比 Mildred 泥炭剖面正烷酮与正构烷烃

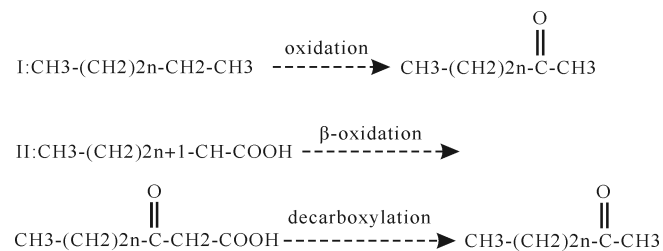


图5 正构烷烃向正烷酮转化路径

Fig.5 Transformation path from *n*-alkane to *n*-alkan-2-one

的分布,发现原地植物的直接输入以及微生物作用共同控制泥炭地正烷酮的形成。正烷酮由植物直接输入的证据如下:1) Mildred 中正烷酮的含量 ($C_{23} \sim C_{31}$, 图 6) 明显高于在某些泥炭藓植物中检测到的^[18,20],剖面上部正烷酮含量较高,而此段属于泥炭藓富集的区域,说明泥炭藓可能对正烷酮有一定的贡献;2) 大多数样品正构烷烃主峰碳为 C_{31} ,而正烷酮主峰碳多为 K_{27} ,正构烷烃和正烷酮主峰碳 4 个碳数的差异(图 6, C_{\max}) 表明正烷酮不仅仅是由正构烷烃微生物氧化作用生成的, C_{31} 正构烷烃微生物氧化作用生成对应的 K_{31} 正烷酮,而 K_{27} 主峰优势可能是由成炭植物(泥炭藓,木本和草本植物)直接贡献;3) 剖面上段(地表 ~ -17 cm) K_{23} 和 K_{25} 正烷酮与对应的正构烷烃分布不同,而剖面下部它们分布的相似程度更高,上部 -17 cm, K_{27} 为主峰正烷酮,而 C_{25} 和 C_{31} 为主峰正构烷烃,故剖面上部泥炭藓植物输入对正烷酮的贡献较大。

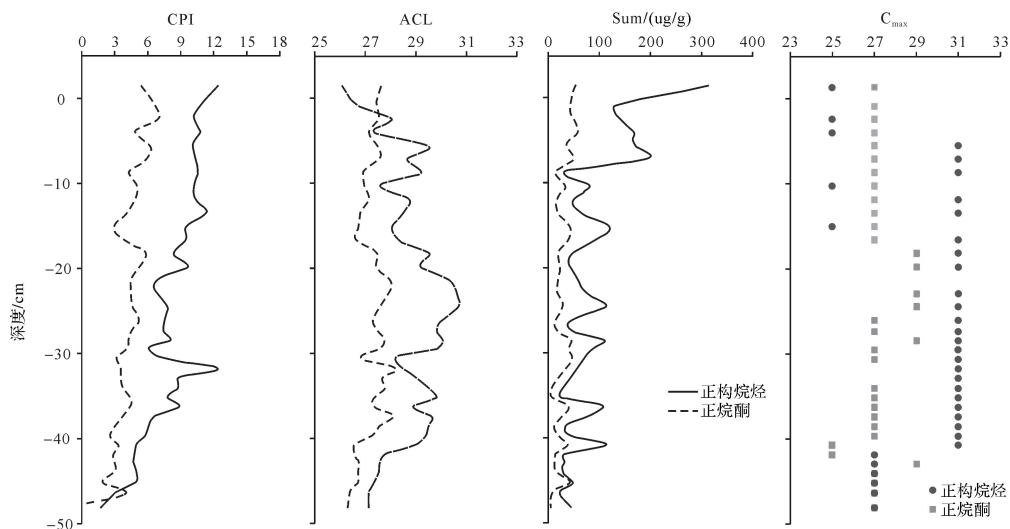


图6 Mildred 泥炭剖面正构烷烃和正烷酮碳优势指数 CPI、平均链长 ACL、总浓度 Sum 和主峰碳 C_{max} 分布

注: $CPI-alk = \sum C_{23-31}(\text{odd}) + \sum C_{25-33}(\text{odd})/2 \times \sum C_{24-32}(\text{even})$, $CPI-ket = \sum K_{23-31}(\text{odd}) + \sum K_{25-33}(\text{odd})/2 \times \sum K_{24-32}(\text{even})$, $ACL-alk = (23 \times C_{23} + 25 \times C_{25} + \dots + 33 \times C_{33}) / \sum C_{23-33}(\text{odd})$, $ACL-ket = (23 \times K_{23} + 25 \times K_{25} + \dots + 33 \times K_{33}) / \sum K_{23-33}(\text{odd})$, Sum-alk = 正构烷烃的总浓度, $\mu\text{g/g}$; Sum-ket = 正烷酮的总浓度, $\mu\text{g/g}$, C_{max} = 主峰碳

Fig.6 Distributions of CPI, ACL, Sum and C_{max} of *n*-alkane and *n*-alkan-2-one in the Mildred peat profile

5.2 正构烷烃的微生物氧化作用

除了来源于植物直接输入,对应正构烷烃的微生物氧化作用也是正烷酮的一个重要来源,正烷酮的这一成因路径也被许多学者认可^[11,21,24]。相同链长的奇碳数正构烷烃与正烷酮浓度呈现相似分布模式(图7),这种相似关系可能说明这两类化合物之间可能存在某种母源关系。图7中 K_{27} 正烷酮浓度接近或略高于对应 C_{27} 正构烷烃,一般植物来源的正烷酮浓度远小于正构烷烃^[5,20],植物直接输入可能不是正烷酮主要的来源,相对高浓度的正烷酮可能是由相应正构烷烃的微生物氧化作用形成,或者是由微生物作用和植物直接输入共同作用导致。正烷酮和正构烷烃浓度的比值($\sum K_n / \sum C_n$)也为正构烷烃微生物氧化作用形成正烷酮提供证据。Ortiz 研究 Roñanzas 现代植物发现^[20], $\sum K_n / \sum C_n$ 比值一般介于 0.01~0.20 之间,其他一些文献中研究的 $\sum K_n / \sum C_n$ 比值同样偏低^[11,24];而 Mildred 泥炭中, $\sum K_n / \sum C_n$ 比值范围为 0.11~0.87,远高于在现代植物检测到的,因此,微生物作用可能导致正烷酮含量明显增高,从而使得 $\sum K_n / \sum C_n$ 高于正常水平。同样地,根据 CPI-alk 和 CPI-ket, ACL-alk 和 ACL-ket, Sum-alk 和 Sum-ket 这三对参数也可以看出正构烷烃和正烷酮有很强的相关性(图6),其中剖面上段部分呈现相关性不强,但整体是正相关的,表明正烷酮主要是由对应正构烷烃

的微生物氧化作用形成。

为了进一步验证正构烷烃和正烷酮的成因关系,我们运用相关系数矩阵,表2中 R 表示相关系数^[5,10]。表2中, K_{21} 和 K_{23} - K_{33} 这些正烷酮之间的相关系数均小于 0.45,而其他的单体正烷酮与 K_{23} - K_{33} 的相关系数普遍大于 0.7, K_{25} - K_{27} 和 K_{27} - K_{29} 之间的相关性更是达到 0.91。同奇碳数正构烷烃和正烷酮的正相关系数为 0.76~0.87,除了 C_{23} - K_{23} ($R=0.33$) 和 C_{25} - K_{25} ($R=0.54$);此外, CPI-alk 和 CPI-ket, ACL-alk 和 ACL-ket, Sum-alk 和 Sum-ket 的相关系数分别为 0.61, 0.67 和 0.79,这些高的相关系数均表明正烷酮与相应正构烷烃之间具有成因相关性。

5.3 脂肪酸的 β -氧化作用和脱羧基作用

脂肪酸的微生物 β -氧化和脱羧基作用被认为是正烷酮的第三个成因路径^[11,24-25]。一般以 K_{27} 为主峰的正烷酮与 C_{28} 主峰脂肪酸有关。泥炭中 C_{14} 和 C_{16} 是丰度最高的脂肪酸,地表至 -19.71 cm 深度段以 C_{16} 脂肪酸为主峰,而 -27.32 至 -48.02 cm 以 C_{14} 脂肪酸为主峰,脂肪酸分布于 C_{12} ~ C_{20} ,而正烷酮分布范围为 K_{21} 至 K_{33} 。由于 GC-MS 实验没有进行衍生化,检测不到长链脂肪酸,故无法根据 $n+1$ 脂肪酸和 n -正烷酮的相关性来判断脂肪酸的微生物 β -氧化和脱羧基作用对正烷酮的贡献。傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-MS)中可以检测到高分子量的含氧化合物,

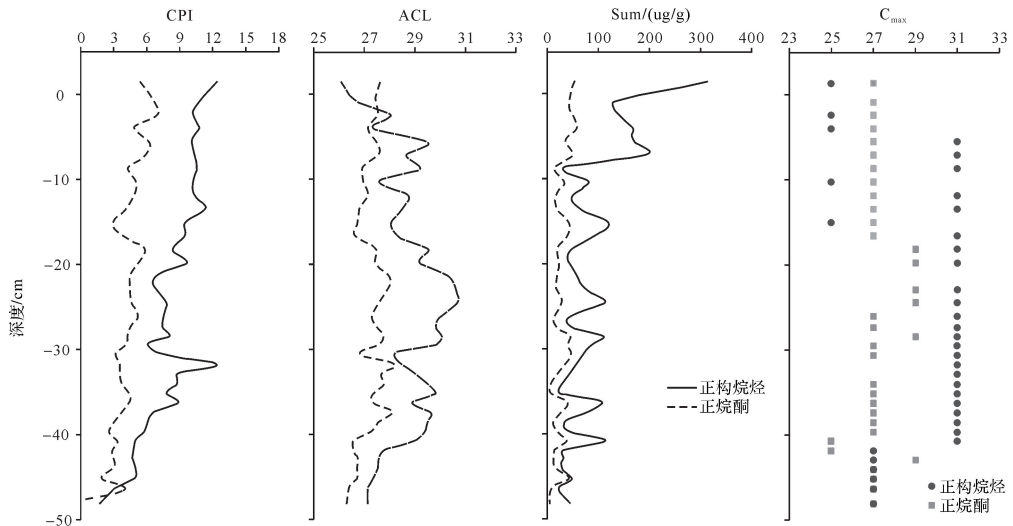


图7 Mildred 泥炭剖面相同链长的正构烷烃和正烷酮浓度对比

Fig.7 Concentration comparison between similar chain length *n*-alkane and *n*-alkan-2-one in the Mildred peat profile表2 Mildred 泥炭正构烷烃 (C_s) 和正烷酮 (K_s) 相关系数矩阵Table 2 Coefficient matrix of *n*-alkane (C_s) to *n*-alkan-2-one (K_s) in the Mildred peat bog

	K_{21}	K_{23}	K_{25}	K_{27}	K_{29}	K_{31}	K_{33}	Sum -ket	CPI -ket	ACL -ket	C_{21}	C_{23}	C_{25}	C_{27}	C_{29}	C_{31}	C_{33}	Sum -alk	CPI -alk	ACL -alk	
K_{21}	1.00																				
K_{23}	0.45	1.00																			
K_{25}	0.26	0.88	1.00																		
K_{27}	0.00	0.76	0.91	1.00																	
K_{29}	0.16	0.77	0.89	0.91	1.00																
K_{31}	0.16	0.71	0.77	0.85	0.90	1.00															
K_{33}	0.14	0.64	0.74	0.75	0.85	0.90	1.00														
Sum-ket	-0.08	0.04	0.22	0.35	0.53	0.57	0.52	1.00													
CPI-ket	-0.12	-0.12	0.14	0.19	0.28	0.10	0.08	0.51	1.00												
ACL-ket	0.15	0.84	0.94	0.97	0.96	0.92	0.85	0.39	0.11	1.00											
C_{21}	-0.01	0.55	0.57	0.74	0.61	0.64	0.31	0.20	0.09	0.66	1.00										
C_{23}	0.00	0.33	0.51	0.69	0.53	0.50	0.25	0.23	0.31	0.56	0.87	1.00									
C_{25}	-0.04	0.31	0.54	0.71	0.55	0.49	0.28	0.24	0.36	0.57	0.81	0.99	1.00								
C_{27}	0.07	0.52	0.71	0.85	0.74	0.70	0.52	0.29	0.26	0.77	0.84	0.94	0.95	1.00							
C_{29}	0.16	0.55	0.66	0.69	0.76	0.90	0.93	0.47	0.00	0.79	0.39	0.34	0.35	0.59	1.00						
C_{31}	0.21	0.42	0.52	0.51	0.63	0.80	0.88	0.48	-0.01	0.64	0.19	0.15	0.17	0.41	0.97	1.00					
C_{33}	0.24	0.39	0.51	0.47	0.62	0.77	0.87	0.50	0.03	0.62	0.14	0.13	0.15	0.38	0.94	0.99	1.00				
Sum-alk	0.06	0.00	-0.04	-0.13	0.12	0.22	0.32	0.61	0.11	0.02	-0.31	-0.46	-0.47	-0.37	0.23	0.36	0.41	1.00			
CPI-alk	-0.15	0.08	0.43	0.44	0.47	0.37	0.38	0.57	0.67	0.40	0.21	0.40	0.47	0.45	0.39	0.37	0.40	0.21	1.00		
ACL-alk	0.19	0.52	0.67	0.71	0.77	0.90	0.89	0.50	0.08	0.79	0.46	0.46	0.47	0.68	0.98	0.95	0.93	0.17	0.45	1.00	

结果表明 C_{24} 为丰度最高的脂肪酸化合物 (Class O₂ DBE1), 仅地表处的样品以 C_{26} 脂肪酸最丰富^①, 对于 Mildred 泥炭剖面, 如果正烷酮来源于相应脂肪酸的微生物 β -氧化和脱羧基作用, K_{27} 正烷酮主峰优势应对应 C_{28} 主峰碳脂肪酸, 从 FT-MS 结果来看这种相关

关系是缺失的, 故脂肪酸的微生物作用对正烷酮的贡献并不是主要的。

由上述分析可知, 正构烷烃的微生物氧化作用是相应正烷酮形成的主要途径, 来源于植物直接输入的正烷酮主要体现在泥炭柱上部, 即泥炭藓十分富集的

①University of Calgary. Molecular characterization of ombrotrophic peat and sediment extracts[R]. University of Calgary, Department of Geoscience, 2016.

区域,植物来源的正烷酮可以解释正构烷烃和正烷酮在剖面上部出现的差异分布;脂肪酸的微生物 β -氧化和脱羧基作用可能对正烷酮的形成也有一定的影响,但其贡献并不是主要的。

6 结论

(1) Mildred 泥炭柱正构烷烃以高分子量 $C_{23} \sim C_{33}$ 为主,呈后峰型分布,具明显的奇碳优势;正烷酮与正构烷烃分布相似, K_{27} 为主峰正烷酮,奇碳优势明显。泥炭沉积有机质主要来源于原地堆积的高等植物,少量苔藓类、水生植物也有一定程度的贡献。

(2) Mildred 泥炭柱物源输入具有分段性,上段(地表至-17 cm)成炭植物以锈色泥炭藓为主,中段(-17 cm 至-41 cm)沉积有机质来源于木质树根、杜鹃花科、黑云杉和莎草科等,下段(-41 cm 至底部)莎草科类富集,少量松柏、杜鹃花科等木本植物类发育。

(3) 泥炭中正烷酮类化合物主要来源相应正构烷烃的微生物氧化作用,剖面上部锈色泥炭藓的富集对正烷酮的形成有一定的贡献,脂肪酸的微生物 β -氧化和脱羧基作用是形成正烷酮的另一种有效路径,但不是其主要成因路径。

参考文献 (References)

[1] Barber K E. Peat Stratigraphy and climatic change: A palaeoecological test of the theory of cyclic peat bog regeneration [M]. Rotterdam; Balkema, 1981: 1-219.

[2] 王铭,刘子刚,马学慧,等. 世界泥炭分布规律 [J]. 湿地科学, 2013, 11(3): 339-346. [Wang Ming, Liu Zigang, Ma Xuehui, et al. Distribution law of peat in the world [J]. Wetland Science, 2013, 11(3): 339-346.]

[3] Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II [J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(6): 513-527.

[4] Duan Y, Ma L H. Lipid geochemistry in a sediment core from Ruobergai Marsh deposit (Eastern Qinghai-Tibet plateau, China) [J]. Organic Geochemistry, 2001, 32(12): 1429-1442.

[5] Andersson R A, Meyers P A. Effect of climate change on delivery and degradation of lipid biomarkers in a Holocene peat sequence in the Eastern European Russian Arctic [J]. Organic Geochemistry, 2012, 53(12): 63-72.

[6] Lehtonen K, Ketola M. Solvent-extractable lipids of *Sphagnum*, *Carex*, *Bryales* and *Carex-Bryales* peats: content and compositional features vs peat humification [J]. Organic Geochemistry, 1993, 20(3): 363-380.

[7] 段毅. 甘南沼泽沉积脂类生物标志化合物的组成特征 [J]. 地球

化学, 2002, 31(6): 525-531. [Duan Yi. Compositional features of lipid compounds in sediments from Gannan marsh, China [J]. Geochimica, 2002, 31(6): 525-531.]

[8] 谢树成, Evershed R P. 泥炭分子化石记录气候变迁和生物演替的信息 [J]. 科学通报, 2001, 46(10): 863-866. [Xie Shucheng, Evershed R P. Peat molecular fossils recording paleoclimatic change and organism replacement [J]. Chinese Science Bulletin, 2001, 46(10): 863-866.]

[9] 郑艳红, 周卫健, 谢树成. 青藏高原东北部全新世泥炭正构烷烃的生物记录 [J]. 沉积学报, 2009, 27(1): 142-146. [Zheng Yanhong, Zhou Weijian, Xie Shucheng. Organism records of holocene peat *n*-Alkanes in the northeastern Qinghai-Xizang Plateau [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2009, 27(1): 142-146.]

[10] Amblès A, Jambu P, Jacquesy J C, et al. Changes in the ketone portion of lipidic components during the decomposition of plant debris in a hydromorphic forest-podzol [J]. Soil Science, 1993, 156(1): 49-56.

[11] Ortiz J E, Diaz-Bautista A, Aldasoro J J, et al. *n*-Alkan-2-ones in peat-forming plants from the Roñanzas ombrotrophic bog (Asturias, northern Spain) [J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(6): 586-592.

[12] Pancost R D, Baas M, van Geel B, et al. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(7): 675-690.

[13] Ficken K J, Li B C, Swain D L, et al. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(7/8): 745-749.

[14] Dembicki H Jr, Meinschein W G, Hattin D E. Possible ecological and environmental significance of the predominance of even-carbon number C_{20} - C_{30} *n*-alkanes [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1976, 40(2): 203-208.

[15] Nichols J E, Booth R K, Jackson S T, et al. Paleohydrologic reconstruction based on *n*-alkane distributions in ombrotrophic peat [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(11): 1505-1513.

[16] Ficken K J, Barber K E, Eglinton G. Lipid biomarker, $\delta^{13}C$ and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia [J]. Organic Geochemistry, 1998, 28(3/4): 217-237.

[17] Volkman J K, Farrington J W, Gagosian R B, et al. Lipid composition of coastal marine sediments from the Peru upwelling region [M]//Bjoroy M. Advances in organic geochemistry: international conference proceedings 1981. Chichester; Wiley, 1983: 228-240.

[18] Bingham E M, McClymont E L, Väiranta M, et al. Conservative composition of *n*-alkane biomarkers in *Sphagnum* species: implications for palaeoclimate reconstruction in ombrotrophic peat bogs [J]. Organic Geochemistry, 2010, 41(2): 214-220.

[19] Zhou W J, Zheng Y H, Meyers P A, et al. Postglacial climate-change record in biomarker lipid compositions of the Hani peat sequence, Northeastern China [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 294(1/2): 37-46.

[20] Nichols J E, Huang Y S. $C_{23} - C_{31}$ *n*-alkane-2-ones are biomarkers

- for the genus *Sphagnum* in freshwater peatlands[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(11): 1972-1976.
- [21] Hernandez M E, Mead R, Peralba M C, et al. Origin and transport of *n*-alkane-2-ones in a subtropical estuary: potential biomarkers for seagrass-derived organic matter [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(1): 21-32.
- [22] Jansen B, Nierop K G J. Methyl ketones in high altitude Ecuadorian Andosols confirm excellent conservation of plant-specific *n*-alkane patterns[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(1): 61-69.
- [23] Zheng Y H, Zhou W J, Liu X M, et al. *n*-Alkan-2-one distributions in a northeastern China peat core spanning the last 16 kyr[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(1): 25-30.
- [24] López-Días V, Blanco C G, Bechtel A, et al. Different source of *n*-alkanes and *n*-alkan-2-ones in a 6000 cal. yr BP *Sphagnum*-rich temperate peat bog (Roñanzas, N Spain) [J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 57: 7-10.
- [25] Cooper J E. Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters[J]. *Nature*, 1962, 193(4817): 744-746.

Geochemical Characteristics of *n*-alkane and *n*-alkan-2-one in Mildred Peat Bog from the Athabasca Region, Canada

HE DaShuang^{1,2}, HOU DuJie², HUANG HaiPing²

1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, CAGS, Langfang, Hebei 065000, China

2. School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: The geochemistry of *n*-alkane and *n*-alkan-2-one in the Mildred peat bog of the Athabasca region is systematically analyzed in order to determine the source material of organic matters in peat, and explore the genetic correlation between *n*-alkane and *n*-alkan-2-one, which reveals some biological information and vegetation evolution characteristics in the study peat bog. The distributions of *n*-alkane and *n*-alkan-2-one are characterized by high molecular weight and post peak pattern, with strong odd over even predominances, which indicates that the peat organic materials are primarily derived from *in situ* terrigenous higher plants, whereas the contribution from *sphagnum* and aquatic plants seems to be small. In accordance with principal component analysis (PCA) and *n*-alkane proxies distributions, the Mildred peat profile is divided into three intervals, the peat-forming plant in the upper interval (living layer to -17 cm) containing mainly *Sphagnum fuscum*; the middle interval (-17 cm to -41 cm) with woody plants, *Ericaceae*, piece needles and minor *Cyperaceous* as the *in situ* accumulated plants; and the deeper interval (-41 cm to the bottom) containing a number of *Cyperaceous* plants increased with some woody debris and *Ericaceae* grow. The similar distribution between *n*-alkane and *n*-alkan-2-one suggests microbial oxidation of related *n*-alkanes as the primary source of *n*-alkan-2-one in the Mildred peat bog. A direct input from peat-forming plants also contributes to *n*-alkan-2-one formation, particularly in the top profile. Microbial β -oxidation and decarboxylation of *n*-fatty acids can be also considered as an alternative origin of *n*-alkan-2-ones but its contribution is not significant.

Key words: peat; *n*-alkane; *n*-alkan-2-one; source input; geochemistry