

文章编号:1672-6561(2014)02-0110-11

投稿网址<http://jese.chd.edu.cn/>

东北地区向海湖泊沉积物正构烷烃单体碳 同位素特征及其古环境意义

孟 培^{1,2}, 王永莉¹, 王自翔^{1,2}, 汪 亘^{1,2}, 王有孝¹

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所 中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:以松嫩平原西部向海 1 420 cm 湖泊沉积物剖面为研究对象, 根据 AMS ^{14}C 年代信息建立末次冰消期以来的年代序列; 结合沉积物类型、有机质丰度, 重点对样品中正构烷烃及长链正构烷烃碳同位素等分子有机地球化学特征进行研究; 通过综合对比各气候指标, 重建该地区末次冰消期以来的古植被、古气候变化。结果表明: 向海湖泊沉积物中正构烷烃的分布特征表明其主要来源于低等菌藻类生物和高等植物; 正构烷烃的高碳数部分呈现明显的奇碳优势, 高碳数部分主峰碳主要为 $n\text{C}_{31}$, 指示有机质主要来源于陆生高等植物, 且草本高等植物输入丰富; 长链正构烷烃($n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$ 、 $n\text{C}_{31}$)稳定碳同位素整体呈偏正的趋势, 并利用二元模式估算出湖区主要高等植被类型以 C_3 植物占绝对优势, 末次冰消期到全新世大暖期 C_4 植物相对生物量增加; 末次冰消期以来, 研究区气候环境变化较不稳定, 可分为 5 个阶段, 分别为气候冷干的末次冰消期, 气候冷湿的早全新世, 气候暖干的中全新世大暖期前期, 气候温暖湿润的中全新世大暖期后期以及气候温凉变干的晚全新世。
关键词:湖泊沉积物; 正构烷烃; 碳同位素; 末次冰消期; 全新世; 古环境; 古气候; 东北地区

中图分类号: P593

文献标志码: A

Compound-specific Carbon Isotopic Characteristics of *n*-alkanes in Xianghai Lake Sediments of Northeast China and Their Paleoenvironmental Implications

MENG Pei^{1,2}, WANG Yong-li¹, WANG Zi-xiang^{1,2}, WANG Gen^{1,2}, WANG You-xiao¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research of Chinese Academy of Sciences, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The section of 1 420 cm lake sediment from Xianghai in the western of Songnen Plain was investigated. According to the AMS ^{14}C dating, the chronology of lake sediment since Last Deglaciation was established; combined with the types of sediment and the abundance of organic matter, molecular organic geochemical characteristics including carbon isotopic compositions of *n*-alkanes and long-chain *n*-alkanes in the samples were analyzed; compared with the climatic indicators of sediment core, the changes of paleovegetation and paleoclimate since Last

收稿日期: 2013-11-06

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项项目(XDB03020405, XDA05120204); 国家自然科学基金项目(41172169); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-104); 中国科学院“西部之光”联合学者项目; 国家重点基础研究发展计划(“九七三”计划)项目(2012CB214701-05)

作者简介: 孟 培(1988-), 女, 河北邢台人, 中国科学院大学理学硕士研究生, E-mail: mengpei11@mails.ucas.ac.cn。

Deglaciation were evaluated. The results show that the organic matters in lake sediment are mainly derived from algae and higher plant according to the distribution of *n*-alkanes from lake sediment in Xianghai; the *n*-alkanes exhibit strong odd-carbon number predominance, and the main peak of high carbon number of *n*-alkanes is nC_{31} , so that the organic matters are mainly derived from terrestrial higher plants, especially herbaceous higher plants; the carbon isotopic compositions of long-chain *n*-alkanes (nC_{27} , nC_{29} and nC_{31}) are positive in whole, and the main higher vegetation type in the lake is C_3 plant dominantly by the means of binary pattern, and the relative biomass of C_4 plant increases from Last Deglaciation to the megathermal of Holocene; the change of climate fluctuates since Last Deglaciation, and the climatic and environmental changes in the study area can be divided into five stages including cold and dry in Last Deglaciation, cold and wet in Early Holocene, warm and dry in the early megathermal of Holocene, warm and wet in the late megathermal of Holocene, and warm-cool and drying in Late Holocene.

Key words: lake sediment; *n*-alkanes; carbon isotope; Last Deglaciation; Holocene; paleoenvironment; paleoclimate; Northeast China

0 引言

陆地生态系统对全球气候变化的响应是全球气候变化的研究热点,而湖泊沉积物的研究是陆地生态系统研究的重要内容。相对于海洋沉积记录所揭示的大时间尺度、大区域背景古气候、古环境演变而言,湖泊沉积是反映区域高分辨率古环境、古气候重建的最佳载体^[1-4]。湖泊沉积记录的分子有机地球化学信息是恢复和重建湖泊及其周围流域古气候、古环境研究的重要内容^[5-7]。

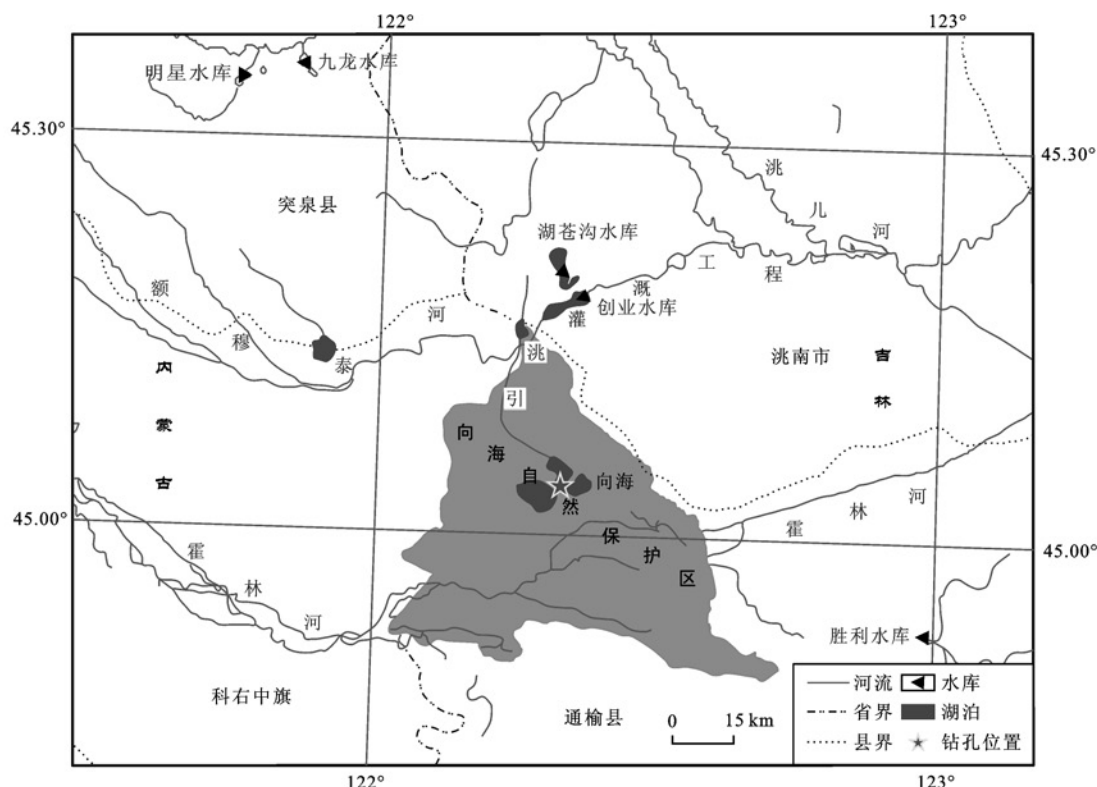
近年来,正构烷烃作为一种重要的生物标志物在湖泊沉积物的古气候、古环境重建中得到广泛应用^[8-11]。正构烷烃分布特征为沉积物中有机质来源、古植被历史恢复、沉积环境、源区的气候条件分布信息提供了良好依据^[12]。随着气相色谱-燃烧-同位素比值质谱联用仪(GC/C/IRMS)新技术的成功应用,单体分子标志物碳同位素的研究得到很大发展。应用长链正构烷烃碳同位素可以对地质历史时期 C_3/C_4 植物相对丰度变化进行恢复,这一方法已被广泛运用于黄土/古土壤序列^[13]、湖泊^[14-16]、泥炭^[17]和海洋沉积物^[18-20]的古气候、古环境重建中。湖泊沉积物中正构烷烃分布特征及其碳同位素组成的联合应用,大大增强了恢复和重建古环境、古气候的能力。

中国东北地区是 C_3/C_4 植物的混合分布区,是研究植被变迁与气候变化响应的敏感地带。相对中国其他地区湖泊而言,该地区湖泊分子有机地球化学记录的研究实例较少。笔者以中国东北地区连续沉积的向海岩芯湖泊沉积物为研究对象,在 AMS

^{14}C 年代的基础上,通过对沉积物中正构烷烃及其单体碳同位素的研究,结合沉积物类型和有机质丰度,探讨了末次冰消期以来向海湖区的古气候、古植被演变,揭示了全新世大暖期全球温度普遍增长时期中国东北地区植被分布特征,为未来全球变暖趋势下的区域植被分布格局提供重要信息。

1 研究区概况

向海位于吉林省通榆县西北部(图1),现为一封闭性湖泊,湖泊最大深度为10 m,平均水深为3.5 m,湖面海拔169 m,属于向海湿地($122^{\circ}05'E \sim 122^{\circ}35'E$, $44^{\circ}50'N \sim 45^{\circ}19'N$)的重要组成部分。湿地地处大兴安岭南段东侧、松辽平原西部边缘地带、科尔沁沙地(草原)中部,为温带稀树砂丘藁沼泽草原生态类型。该地区为温带大陆性季风气候,四季分明,光照充足,雨热同步,年平均气温 $6.6^{\circ}C$,年平均降水量 332.4 mm,集中在7、8月份,年平均蒸发量为 1 945 mm,地表径流量小于 10 mm,年平均日照时数约 3 000 h。全年盛行西南风。由于地处内蒙古高原和东北平原的过渡地带,该地貌类型为湖河相冲积地貌,地势低洼平坦。发源于大兴安岭东部的3条河流分布情况为:南部的霍林河贯穿东西,中部的额穆泰河形成草原沼泽,北部的洮儿河为引水灌溉系统。这些河流进入吉林西部后由于地势平坦,河道消失,形成大面积湿地。地势由西向东微微倾斜,海拔为 156~192 m,垄状沙丘和垄间洼地交错相间排列,呈 NW—SE 向延伸,表现为沙丘榆林→茫茫草原→蒲草苇荡→湖泊水域自然景色^[21-22]。向海湿地流域内没有大的河流输



图件引自文献[23]

图 1 研究区地质概况和钻孔位置

Fig. 1 Geological Map of the Study Area and Position of Core

入,霍林河、额穆泰河和洮儿河 3 条水系已基本干涸,均无明显河床,只有在雨季水量丰富的条件下,才能形成季节性河流,因此,湖水补给主要靠大气降水。近年来,由于降水量下降、蒸发量上升、气温不断升高等自然因素和人为因素的影响,向海水位逐渐降低,湖泊退化严重,湖面萎缩,已露出湖床。

2 材料与方法

向海钻孔点(122°19′34.32″E,45°04′27.12″N)位于向海湿地中心位置已裸露的湖床上。钻孔深 1 420 cm,主要为湖相沉积。沉积物主要为细砂与淤泥交互层,上部泥层较多,下部主要为细砂。根据年代和沉积特征,间隔取样 30 个,对其进行分子有机地球化学研究。¹⁴C 测年是在美国 AMS¹⁴C 放射性碳测年 BETA 实验室测得的,测年样品为炭屑,测得 1 396 cm 处日历年龄为 13.4 ka BP,根据线性内插法建立岩芯 0~1 420 cm 深度的年龄序列。

样品的分子有机地球化学试验分析是在中国科学院地质与地球物理研究所油气资源研究重点实验室完成的。将经自然风干的样品粉碎至大于 80 目(粒径为 0.180 mm),用氯仿在索氏抽提器中连续

抽提 72 h,在抽提物中加入活性铜粉脱硫后浓缩称重得到总有机抽提物。为防止抽提物在分离过程中进一步流失,将样品用二氯甲烷稀释后直接进行全组分 GC-MS 分析。对总有机抽提物经硅胶-氧化铝色谱柱分离,分离后一些样品饱和烃含量很低,仅对 25 个样品的饱和烃馏分进行了正构烷烃单体烃碳同位素分析。

气相色谱-质谱联用仪型号为 HP6890GC/5973MS,是美国惠普公司产品。色谱条件为:HP-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),柱始温为 80 °C,以 3 °C·min⁻¹程序升温至 300 °C,终温恒定 30 min,进样口温度 300 °C,载气为氦气。质谱条件有:离子源为 EI,电离能量为 70 eV,离子源温度为 230 °C,GC-MS 接口温度为 280 °C。气相色谱-燃烧-同位素比值质谱联用仪分析条件为:Trace GC, MAT 253 质谱仪,HP-5MS 毛细管色谱柱(60 m×0.32 mm×0.25 μm),氦气作载气。分馏进样,柱头压为 124 kPa,色谱与质谱的接口温度为 850 °C。柱始温为 80 °C,恒温 3 min,以 3 °C·min⁻¹程序升温至 300 °C,恒温 30 min。单体化合物的碳同位素组成 δ(¹³C)按 PDB 标准进行计算,仪器分析的误差为 ±0.5×10⁻³。

3 结果与讨论

3.1 向海湖泊沉积物有机质丰度

湖泊沉积物总有机碳(TOC)是湖泊沉积物中有机质含量最基本的反映,受湖泊初始生产力、陆源有机碎屑输入及沉积后生物降解作用的共同影响,因而是判别湖泊环境、恢复古气候的重要指标之一^[8-9]。一般来说,气候温暖湿润时,湖泊初始生产力和生物量较大,且流域内植被茂盛,可以提供丰富的有机质来源;湖泊水位较高,湖底易形成还原环境,有机质可以较好保存,沉积物中 TOC 值高。在寒冷干燥时期,植被生长受抑制,湖水退缩,易形成氧化环境,有机质保存条件差,氧化分解严重,TOC 值较低。由图 2 可以看出,岩性和 TOC 值均随深度表现出阶段性变化,两者在整个剖面呈现明显的相关性。该钻孔剖面沉积物主要为砂泥交互层,TOC 值整体较低,为 0.04%~1.11%,均值为 0.22%。岩性为细砂时(主要为剖面下部 1 080~1 420 cm 和中部 600~890 cm),TOC 值较小(<0.3%),均值为 0.08%,表明湖泊水位较低,气候较干燥;粉砂质泥或淤泥沉积时(主要为上部 600 cm 以上和中下部 890~1 080 cm 深度),TOC 值较大,大部分大于 0.3%,表明湖泊水位较高,气候温暖湿润。

3.2 向海湖泊沉积物中正构烷烃的分布特征

正构烷烃广泛存在于植物及其他生物体内,不同生物源的正构烷烃具有不同的分布特征,利用湖泊沉积物中正构烷烃的碳数分布特征可以示踪有机

质来源。湖泊沉积物有机质主要有两大来源:一是来自内源的水生生物,包括菌藻类低等生物和水生植物(挺水、漂浮和沉水植物);二是外源的由河流流经带入的陆生高等植物^[24]。一般而言,菌藻类低等生物正构烷烃碳数分布范围为 $nC_{15} \sim nC_{20}$,多以 nC_{17} 为主峰的单峰型分布,无明显的奇偶优势;沉水/漂浮水生大型植物 nC_{21} 、 nC_{23} 或 nC_{25} 相对丰度较高;陆生高等植物碳数分布范围为 $nC_{15} \sim nC_{33}$,其表皮蜡中含有大量 nC_{27} 、 nC_{29} 及 nC_{31} 正构烷烃,呈明显的奇碳优势,其碳优势指数(CPI)一般大于 5^[25-28]。正构烷烃轻烃/重烃比可用来估算低等菌藻类和高等植物的相对丰度变化^[29];而水生大型植物中的挺水植物正构烷烃分布与陆生高等植物类似。因此,前人也给出了一个区分沉水/漂浮水生大型植物源相对挺水植物与陆生高等植物源的贡献值(Paq)。当 Paq 值小于 0.1 时,表示陆源类脂物较多;当 Paq 值为 0.1~0.4 时,主要是挺水植物输入;当 Paq 值为 0.4~1.0 时,沉水/漂浮水生大型植物是主要的生物来源^[16,26]。

从图 3、4 可看出,向海湖泊沉积物中正构烷烃碳数分布主要为 $nC_{13} \sim nC_{33}$,具有单峰型、双峰型和三峰型 3 种分布特征。单峰型主峰主要为 nC_{29} 或 nC_{31} ,高碳数正构烷烃($nC_{25} \sim nC_{33}$)具有明显的奇碳优势,指示有机质来源以陆生高等植物为主。双峰型分布前峰群($nC_{13} \sim nC_{22}$)以 nC_{16} 或 nC_{17} 为主峰碳,无明显奇偶优势;后峰群($nC_{23} \sim nC_{33}$)主峰碳主要为 nC_{31} ,存在明显的奇碳优势,指示有机质为水生

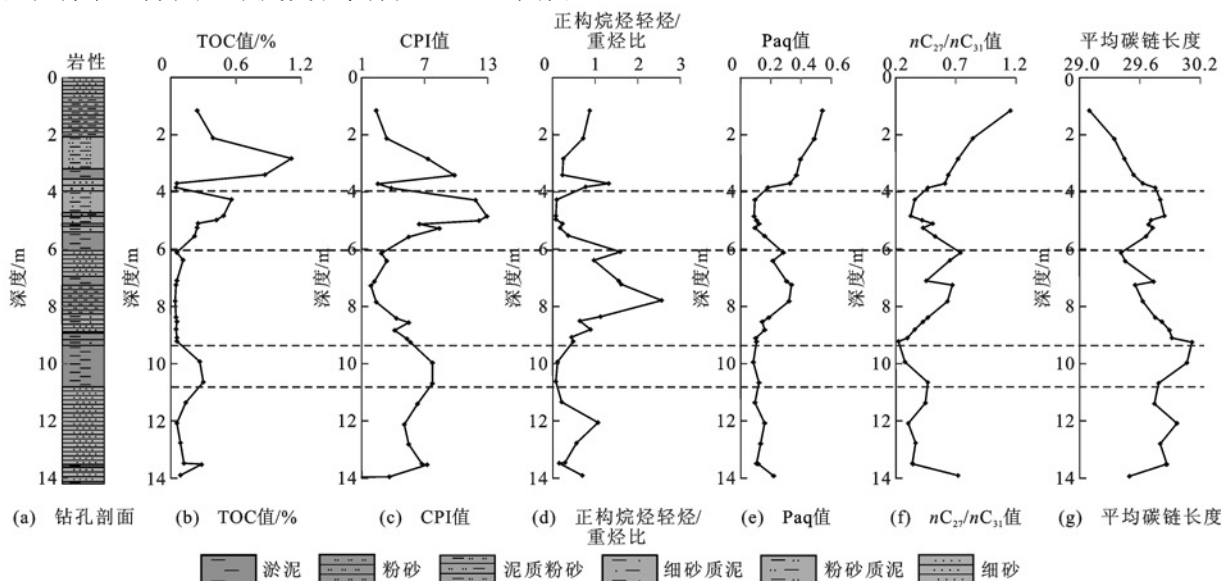


图 2 向海钻孔剖面岩性、总有机碳含量和正构烷烃参数

Fig. 2 Lithology, Total Organic Carbon and *n*-alkane Parameters from Xianghai Core

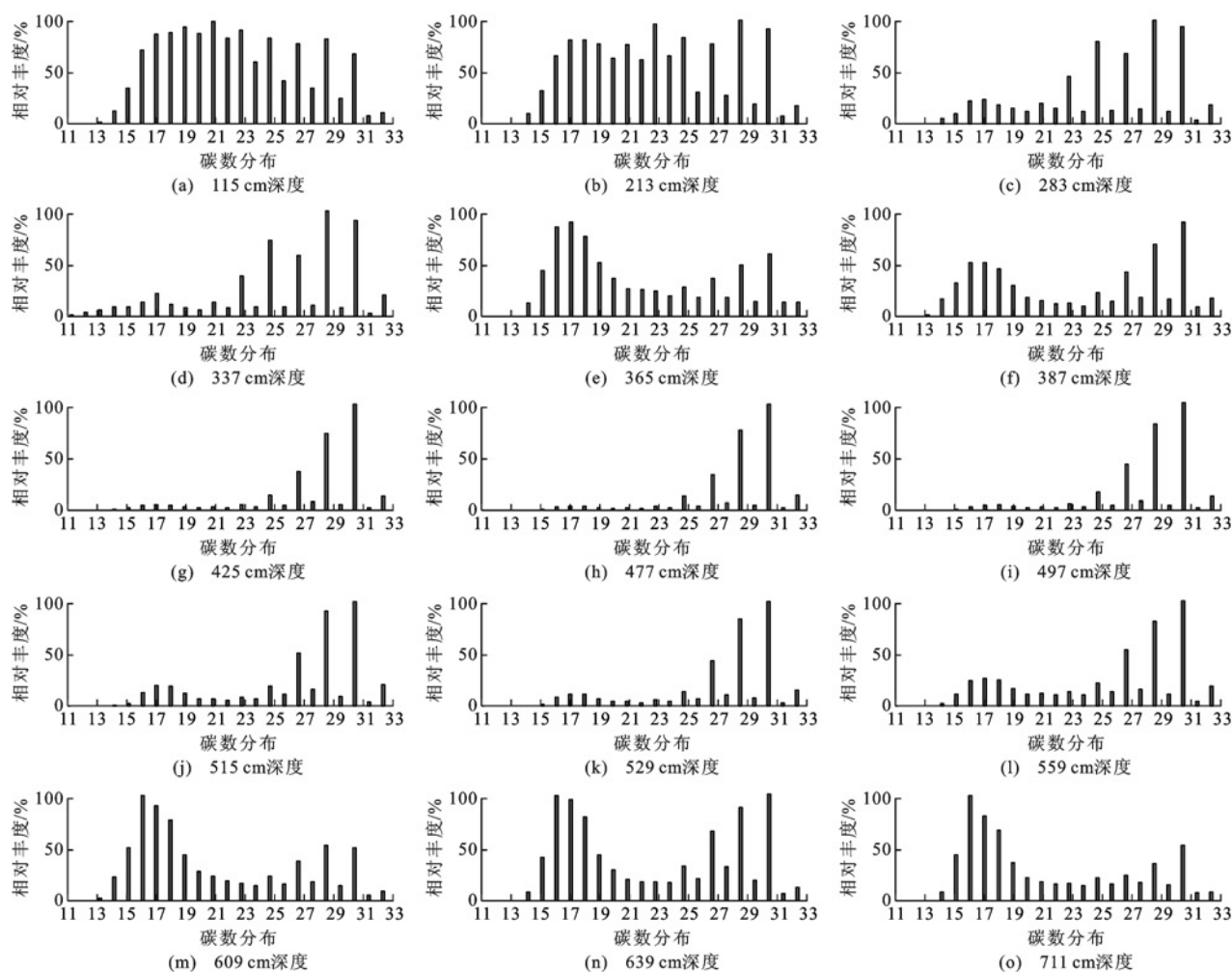


图3 向海钻孔 115~711 cm 深度湖泊沉积物正构烷烃碳数分布

Fig. 3 Carbon Number Distributions of *n*-alkanes from Lake Sediments in the Depth 115-711 cm of Xianghai Core

菌藻类低等生物和高等植物混合来源。深度 605~935 cm 处,正构烷烃轻烃/重烃比为 0.44~2.56,均值达到 1.18,处于整个剖面的最高值阶段,Paq 值为 0.10~0.33,均值 0.21,表明低等菌藻类生物含量相对增加,甚至超过陆生高等植物输入成为沉积物有机质的重要来源。剖面上部深度 115~337 cm 样品中, nC_{23} 和 nC_{25} 相对丰度较高,且高碳数正构烷烃($nC_{22} \sim nC_{33}$)具有明显的奇碳优势,样品呈现前峰群以 nC_{17} 或 nC_{19} 为主峰、中峰群以 nC_{21} 或 nC_{23} 或 nC_{25} 为主峰、后峰群以 nC_{29} 为主峰的三峰型分布模式。Paq 值处于整个剖面的最高值阶段,分布范围为 0.37~0.54,均值 0.44;正构烷烃轻烃/重烃比相对较高,表明沉水/漂浮水生大型植物是主要的生物来源,有机质主要为菌藻类、沉水/漂浮植物和陆生高等植物混合来源。整个剖面上,碳优势指数 CPI 值分布范围为 1.31~12.89,均值为 5.55。这些特征表明沉积物中正构烷烃以陆生高等植物输入占优势。

3.3 正构烷烃分子组成指示的古植被意义

现代分子有机地球化学研究显示:草本植物占优势时, nC_{31} 为主峰碳;木本植物占优势时,以 nC_{27} 或 nC_{29} 为主峰碳^[16,25,30], nC_{27}/nC_{31} 值的变化可反映草本和木本植物相对丰度的变化^[10,16,25]; nC_{27}/nC_{31} 值增加,草本植物向木本植物演化; nC_{27}/nC_{31} 值减小,木本植物向草本植物过渡^[9,12]。不同植物能够生成不同链长的正构烷烃,因此,现代湖泊沉积物中长链正构烷烃(碳数高于 25)的平均碳链长度(ACL)也可用来指示植被类型差异:草本植物的 ACL 值比木本植物高,ACL 值的变化可反映草本/木本植物的演化变迁^[31-33]。

向海湖泊沉积物 nC_{27}/nC_{31} 值和 ACL 值在整个剖面上均有明显变化,两者呈负相关关系(图 2)。 nC_{27}/nC_{31} 值和 ACL 值分布范围分别为 0.23~1.15 和 29.1~30.1,均值分别为 0.51 和 29.7,结合主峰碳分布情况,可反映 13.6 ka BP 以来本地区植被类

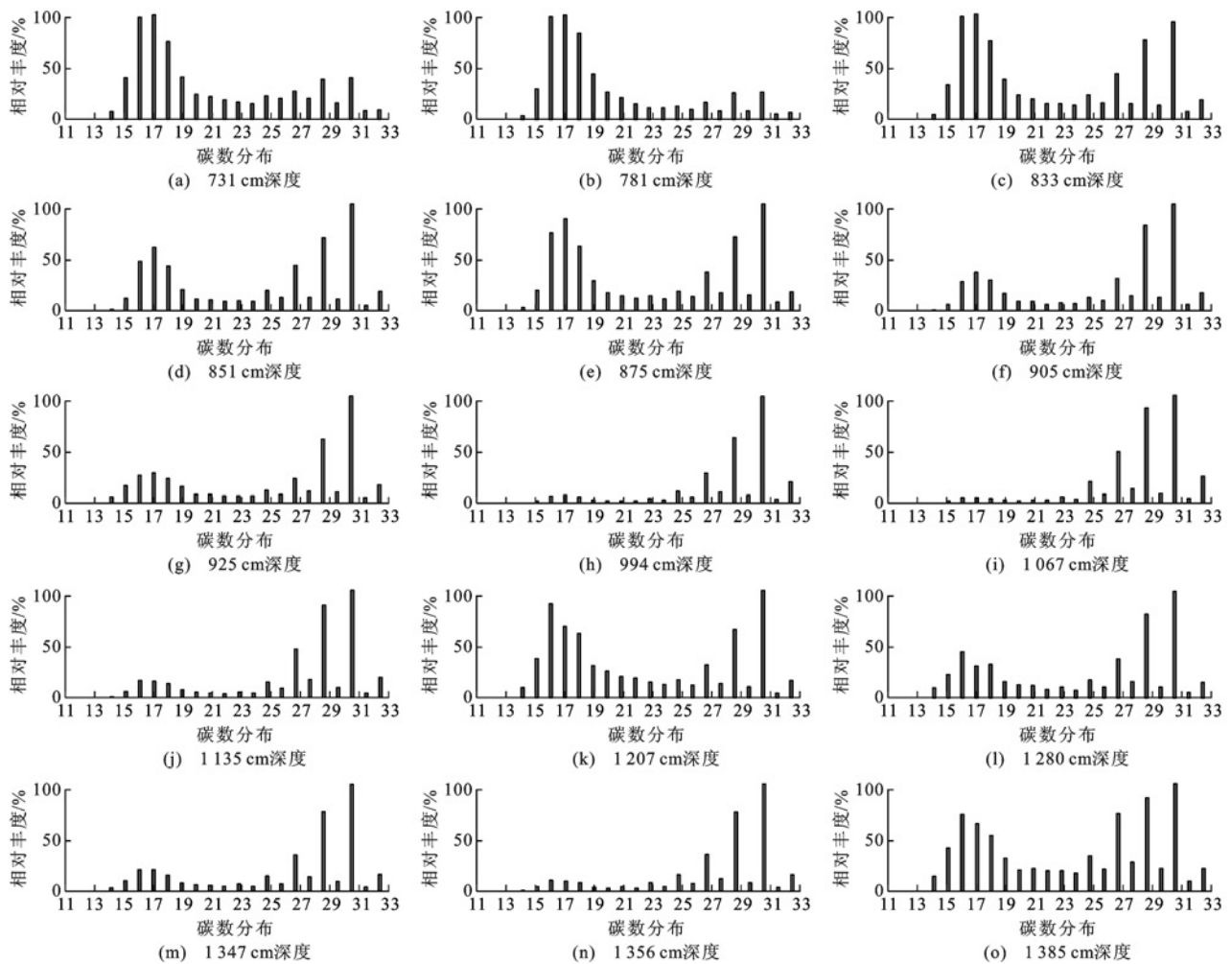


图4 向海钻孔 731~1 385 cm 深度湖泊沉积物正构烷烃碳数分布

Fig. 4 Carbon Number Distributions of *n*-alkanes from Lake Sediments in the Depth 731-1385 cm of Xianghai Core

型主要以草本植物为主。9.0~13.6 ka BP(深度 935~1 420 cm)大致对应末次冰消期晚期至全新世早期, nC_{27}/nC_{31} 值处于整个剖面低值阶段, 从 0.72 波动性降低到 0.28, 表明该时期在以草本植物占优势的生态格局下, 木本植物含量相对较低; 5.8~9.0 ka BP(深度 605~935 cm)相当于全新世大暖期前期, nC_{27}/nC_{31} 值为 0.23~0.74, 呈现增大的趋势, 说明木本植物含量相对增加; 3.8~5.8 ka BP(深度 395~605 cm)相当于大暖期后期, nC_{27}/nC_{31} 值有减小趋势, 为 0.53~0.33, 反映此时期草本植物含量较高; 0~3.8 ka BP(深度 0~395 cm)为全新世晚期, nC_{27}/nC_{31} 值逐渐升高, 为 0.47~1.15, 木本植物含量相对丰富, 甚至由草本植物占优势过渡为木本植物占优势。

3.4 高碳数正构烷烃单体碳同位素组成特征

向海湖泊沉积物中高碳数正构烷烃(nC_{27} 、 nC_{29} 和 nC_{31})的 $\delta(^{13}C)$ 值分别为 $(-28.4 \sim -34.0) \times 10^{-3}$ 、

$(-29.3 \sim -35.7) \times 10^{-3}$ 和 $(-30.8 \sim -36.0) \times 10^{-3}$, 均值分别为 -30.7×10^{-3} 、 -32.2×10^{-3} 和 -32.7×10^{-3} , 表明其主要为陆源 C_3 高等植物的输入^[34]。

由图 5 可以看出, 高碳数正构烷烃(nC_{27} 、 nC_{29} 和 nC_{31})稳定碳同位素值随钻孔沉积剖面深度的变化初步可分为 5 个阶段: 10.3~13.6 ka BP(深度 1 080~1 420 cm), 陆生高等植物来源 $\delta(^{13}C_{27})$ 、 $\delta(^{13}C_{29})$ 、 $\delta(^{13}C_{31})$ 值整体处于低值范围; 9.0~10.3 ka BP(深度 935~1 080 cm), $\delta(^{13}C_{27})$ 、 $\delta(^{13}C_{29})$ 、 $\delta(^{13}C_{31})$ 值均有偏重的趋势; 5.8~9.0 ka BP(深度 605~935 cm), $\delta(^{13}C_{27})$ 、 $\delta(^{13}C_{29})$ 、 $\delta(^{13}C_{31})$ 值整体处于较高值阶段, 在小幅度范围内多次波动; 3.8~5.8 ka BP(深度 395~605 cm), $\delta(^{13}C_{27})$ 、 $\delta(^{13}C_{29})$ 、 $\delta(^{13}C_{31})$ 值较上一阶段较小, 有偏轻的趋势; 3.8 ka BP 至今(深度 0~395 cm), $\delta(^{13}C_{27})$ 、 $\delta(^{13}C_{29})$ 、 $\delta(^{13}C_{31})$ 值整体偏重, 并在较大幅度内波动。从整个

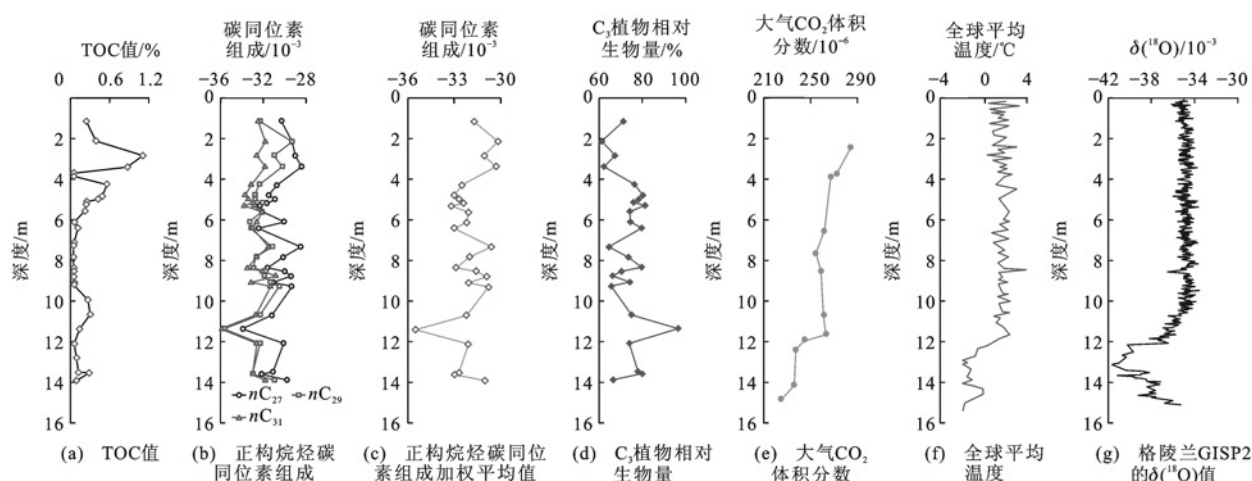


图5 湖泊沉积物中 TOC 值、正构烷烃碳同位素组成及其加权平均值、 C_3 植物相对生物量及其与大气 CO_2 体积分数、全球平均温度和格陵兰 GISP2 的 $\delta(^{18}O)$ 值对比

Fig. 5 Comparison of Total Organic Carbon, Carbon Isotope Composition of n -alkanes and Its Weighted Average, and Relative Yield of C_3 Plant from Lake Sediment and Mass Fraction of Atmospheric CO_2 , Global Average Temperature, GISP2 $\delta(^{18}O)$ of Greenland

剖面来看,末次冰消期到全新世大暖期,陆生高等植物来源的 $\delta(^{13}C_{27})$ 、 $\delta(^{13}C_{29})$ 、 $\delta(^{13}C_{31})$ 值整体为偏重的趋势。

3.5 植被类型估算

根据自身光合作用方式的不同,陆生高等植物可划分为 C_3 、 C_4 和 CAM 植物三大类。不同植物类型适宜在不同的环境条件下生长, C_3 植物一般分布于低温、湿润和高大气 CO_2 体积分数的气候环境;而 C_4 植物在高温干旱和低大气 CO_2 体积分数的环境下更具生长优势^[35]。研究表明, C_3 、 C_4 植物产生的长链正构烷烃碳同位素组成范围明显不同,分别为 $(-32 \sim -39) \times 10^{-3}$ 和 $(-18 \sim -25) \times 10^{-3}$ ^[34,36]。因此,地质历史时期 C_3 / C_4 植物生物量的变化可通过两类植物对长链正构烷烃的贡献量来估算。 $\delta(^{13}C)$ 值变重通常反映 C_4 植物输入量的增加, C_3 / C_4 植被演变也可以反映不同时期该湖区的气候变化。通过对向海湖泊沉积物长链 nC_{27} 、 nC_{29} 和 nC_{31} 的碳同位素组成进行加权平均,计算得到代表长链正构烷烃整体的碳同位素组成^[16,20,36],利用二元模式分别选取 -21×10^{-3} 和 -36×10^{-3} 为 C_4 和 C_3 植物长链正构烷烃碳同位素组成的端元^[13],估算长链正构烷烃中源于 C_3 植物和 C_4 植物贡献的相对值。其计算公式为

$$M = (\delta(^{13}C_{27})w(nC_{27}) + \delta(^{13}C_{29})w(nC_{29}) + \delta(^{13}C_{31}) \cdot w(nC_{31})) / (w(nC_{27}) + w(nC_{29}) + w(nC_{31}))$$

$$M = -36 \times 10^{-3} X - 21 \times 10^{-3} (100\% - X)$$

式中: $w(nC_{27})$ 、 $w(nC_{29})$ 和 $w(nC_{31})$ 分别为 nC_{27} 、 nC_{29} 和 nC_{31} 的相对丰度; M 为长链正构烷烃碳同位

素组成加权平均值; X 为 C_3 植物相对生物量; $\delta(\cdot)$ 为元素同位素组成。

碳同位素组成加权平均值及 C_3 植物相对生物量 X 的计算结果见图 5。末次冰消期以来,向海湖泊陆生高等植物中 C_3 植物相对生物量 X 较高,为 $61.1\% \sim 96.6\%$,均值为 73.8% ,反映该地区陆生高等植物以 C_3 植物为主、 C_3 / C_4 植物共存的植被景观。为了对比研究,图 5 中还分别列出南极 Vostok 冰芯的大气 CO_2 体积分数记录^[37] 和全球平均温度记录^[38] 以及格陵兰 GISP2 冰芯 $\delta(^{18}O)$ 值变化曲线^[39]。结果表明:末次冰消期到全新世,在全球平均温度上升、大气 CO_2 体积分数增加的背景下,整个剖面上碳同位素组成加权平均值变重, C_3 植物相对生物量减少, C_4 植物相对生物量增加。末次冰消期,碳同位素组成加权平均值明显偏轻, C_3 植物生物量相对较高,在 10.9 ka BP 时达到 96.6% ,可能是低温环境抑制了 C_4 植物的生长;全新世早期,碳同位素组成加权平均值有偏重的趋势, C_3 植物生物量降低,说明温度上升有效促进了 C_4 植物相对生物量的增加;中全新世大暖期前期,碳同位素组成加权平均值较重, C_3 植物生物量相对较小,大暖期后期,碳同位素组成加权平均值偏轻,波动范围较小, C_3 植物生物量小幅度增加,表明全新世大暖期适宜的温度和大气 CO_2 体积分数有利于陆生高等植物的生长;晚全新世,碳同位素组成加权平均值呈明显偏重的趋势, C_3 植物生物量相对降低。温度降低、高 CO_2 体积分数环境不利于 C_4 植物的发育,但该地区

C₄植物相对丰度上升,表明全新世期间可能是降水等其他气候条件是控制向海地区 C₃/C₄ 植物相对丰度变化的主要因素,而非温度和大气 CO₂ 体积分数,这与前人研究结果一致^[35]。

3.6 气候指示

通过对向海湖泊沉积物剖面沉积物类型、TOC 值、正构烷烃及其单体碳同位素等各项气候环境指标进行综合对比分析,可以将向海末次冰消期以来古气候环境记录大致划分为 5 个不同阶段。

第 1 阶段:末次冰消期(10.3~13.6 ka BP),此时期 TOC 值较低,正构烷烃主要呈双峰型分布,CPI 值较低,正构烷烃轻烃/重烃比较高,Paq 值处于较低阶段,说明有机质来源主要以菌藻类低等生物和高等植物混合来源,草本植物占绝对优势;长链正构烷烃 $\delta(^{13}\text{C})$ 值轻, C₃ 植物相对生物量高。所有指标反映出向海沉积物剖面在此阶段湖泊水位相对较低,对应了冷干的气候。其中约 12.9 ka BP 之后,TOC 值开始减少,长链正构烷烃 $\delta(^{13}\text{C})$ 值有变轻趋势,表明气候变冷,与格陵兰 GISP2 冰芯 $\delta(^{18}\text{O})$ 值记录的新仙女木事件(11.6~12.9 ka BP)相对应。新仙女木期在约 11 ka BP 结束,较东北地区二龙湾玛珥湖记录(11.4~12.2 ka BP)和四海龙湾玛珥湖记录(11.7~12.7 ka BP)偏晚^[40-41],这可能是不同地区气候水热组合导致的。

第 2 阶段:早全新世(9.0~10.3 ka BP),TOC 值较高,正构烷烃主要呈单峰型分布,CPI 值较高,正构烷烃轻烃/重烃比处于低值阶段,Paq 值较低,有机质以陆生高等植物输入为主; $n\text{C}_{27}/n\text{C}_{31}$ 值减小,ACL 值升高,表明草本植物含量相对增加;长链正构烷烃 $\delta(^{13}\text{C})$ 值较轻,但表现为偏重的趋势,C₃ 植物相对生物量减少。此时,湖泊水位可能较高,反映出冷湿的气候特征。

第 3 阶段:中全新世大暖期前期(5.8~9.0 ka BP),TOC 值均处于剖面最低值阶段,正构烷烃呈双峰型分布,CPI 值低,正构烷烃轻烃/重烃比达到最高,Paq 值较高,反映湖泊沉积物中正构烷烃的来源以菌藻类及水生植物为主, $n\text{C}_{27}/n\text{C}_{31}$ 值增加,ACL 值降低,表明木本植物含量相对增加;长链正构烷烃 $\delta(^{13}\text{C})$ 值较重,C₄ 植物相对生物量增加。可能的机制是此阶段温度较高,蒸发量增加,使得有效降水减少,湖泊水位相对下降。河流径流携带的陆源碎屑物减少,有机质来源以湖泊内源输入为主。由此推测此阶段为暖干的气候。相对于全球的全新世大暖期(约 6 ka BP)在向海湖泊沉积物正构烷烃

及其单体碳同位素的记录中也有所体现,TOC 值较低但反映出增长的趋势,高碳数正构烷烃的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值处于 C₃ 和 C₄ 植物的混合范围内,此时 C₄ 植物分布占 22% 并有增加的趋势。同时, $n\text{C}_{27}/n\text{C}_{31}$ 值较高,ACL 值较低,木本植物相对增加,草本植物相对减少,推测此时向海湖区流域气候相对温暖,有利于木本植物的发育。

第 4 阶段:中全新世大暖期后期(3.8~5.8 ka BP),可能为中全新世大暖期气候适宜期,TOC 值较高,正构烷烃主要呈单峰型分布,CPI 值处于剖面最高值阶段,正构烷烃轻烃/重烃比达到最低,Paq 值低,湖泊沉积物中正构烷烃的来源以陆生高等植物为主。这可能是由于温暖适宜的气候条件有利于流域内植物生长,丰富的降水使河流径流量大大增大,为湖泊带来更多高等植物碎屑并沉积保存下来。 $n\text{C}_{27}/n\text{C}_{31}$ 值减小,ACL 值有增加趋势,表明木本植物含量相对降低。所有这些指标反映此时期湖泊水位显著升高,表现出气候暖湿的特征。

第 5 阶段:晚全新世(0~3.8 ka BP),TOC 值在此阶段达到最高值后又开始下降,正构烷烃主要呈三峰型分布,CPI 值高但呈减小的趋势,正构烷烃轻烃/重烃比较高,Paq 值处于最高值阶段,这些指标反映出有机质为菌藻类、水生植物和陆生高等植物混合来源。 $n\text{C}_{27}/n\text{C}_{31}$ 值呈增加趋势并达到最高值,ACL 值减小,表明草本植物向木本植物过渡;长链正构烷烃 $\delta(^{13}\text{C})$ 值比前一阶段偏重,呈增加的趋势,对应着 C₃ 植物相对生物量的减少。所有这些指标都说明此阶段湖泊开始退化,呈现温凉变干的气候。

综上所述,末次冰消期以来,向海地区经历了冷干→冷湿→暖干→温暖湿润→温凉变干的气候演化。松嫩平原地区除了湖泊以外,还发育有泥炭和砂地剖面可作为古气候环境研究的对象。汪佩芳等通过对松嫩平原不同地点 6 个湖泊泥炭剖面的孢粉分析资料及¹⁴C 测年数据,恢复了该地区的古植被古气候演化,末次冰消期到全新世大致经历了冷干→温凉偏湿→温暖湿润→温凉偏干的气候演化^[42]。李宜垠等也通过孢粉记录、¹⁴C 测年及古脊椎动物化石、沉积物特征重建松嫩砂地的古植被、古气候变迁,末次冰消期到全新世大体经历了干冷→半干旱—半干旱→半湿润—半干旱的气候变迁过程^[43]。这些与吉林省境内二龙湾玛珥湖记录的 14 ka BP 以来的环境和气候变化历史基本一致^[40]。向海湖

泊沉积物中正构烷烃及其单体碳同位素古气候记录为中国东北地区的古气候研究提供了宝贵资料。

4 结 语

(1)向海湖泊沉积物中正构烷烃的分布特征表明,其来源于低等菌藻类生物和高等植物。正构烷烃的高碳数部分呈现明显的奇碳优势,高碳数部分主峰碳主要为 nC_{31} ,指示有机质主要来源于陆生高等植物,且草本高等植物输入丰富。全新世大暖期,沉水/漂浮植物成为有机质的重要来源。

(2)长链正构烷烃 $\delta(^{13}C)$ 值呈偏正的趋势,反映向海地区主要高等植被类型以 C_3 植物占绝对优势,末次冰消期到全新世大暖期 C_4 植物相对生物量增加,降水等气候条件可能是影响 C_3/C_4 植物相对含量变化的主要因素。

(3)末次冰消期以来,向海湖区气候环境变化大致可以分为 5 个阶段:末次冰消期,气候冷干;早全新世,气候冷湿;中全新世大暖期前期,气候暖干;中全新世大暖期后期,气候温暖湿润;晚全新世,气候温凉变干。

参 考 文 献 :

References :

- [1] PEREIRA W E, HOSTETTLER F D, LUOMA S N, et al. Sedimentary Record of Anthropogenic and Biogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in San Francisco Bay, California[J]. *Marine Chemistry*, 1999, 64(1): 99-113.
- [2] 李久乐, 徐柏青, 林树标, 等. 青藏高原南部枪勇错冰前湖泊沉积记录的近千年来冰川与气候变化[J]. *地球科学与环境学报*, 2011, 33(4): 402-411.
LI Jiu-le, XU Bai-qing, LIN Shu-biao, et al. Glacier and Climate Changes over the Past Millennium Recorded by Proglacial Sediment Sequence from Qiangyong Lake, Southern Tibetan Plateau[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2011, 33(4): 402-411.
- [3] 吴艳宏, 李世杰, 夏威夷. 可可西里苟仁错湖泊沉积物元素地球化学特征及其环境意义[J]. *地球科学与环境学报*, 2004, 26(3): 64-68.
WU Yan-hong, LI Shi-jie, XIA Wei-lan. Element Geochemistry of Lake Sediment from Gourenco Lake, Kekexili, Qinghai-Xizang Plateau and Its Significance for Climate Variation[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2004, 26(3): 64-68.
- [4] 宋 木, 刘卫国, 郑 卓, 等. 西北干旱区湖泊沉积物中长链烯酮的古环境意义[J]. *第四纪研究*, 2013, 33(6): 1199-1210.
- SONG Mu, LIU Wei-guo, ZHENG Zhuo, et al. Paleo-environmental Implications of Long Chain Alkenones in Arid Regions, Northwestern China[J]. *Quaternary Sciences*, 2013, 33(6): 1199-1210.
- [5] 蒲 阳, 张虎才, 陈光杰, 等. 干旱盆地古湖泊沉积物生物标志物分布特征及环境意义——以柴达木盆地为例[J]. *中国沙漠*, 2013, 33(4): 1019-1026.
PU Yang, ZHANG Hu-cai, CHEN Guang-jie, et al. Distribution Characteristics and Environmental Significances of Biomarker in Paleolake Sediments of Arid Basin—A Case Study in the Qaidam Basin[J]. *Journal of Desert Research*, 2013, 33(4): 1019-1026.
- [6] MEYERS P A, ISHIWATARI R. Lacustrine Organic Geochemistry—An Overview of Indicators of Organic Matter Sources and Diagenesis in Lake Sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 1993, 20(7): 867-900.
- [7] BRASSELL S C, EGLINTON G, MARLOWE I T, et al. Molecular Stratigraphy: A New Tool for Climatic Assessment[J]. *Nature*, 1986, 320: 129-133.
- [8] MEYERS P A. Applications of Organic Geochemistry to Paleolimnological Reconstructions: A Summary of Examples from the Laurentian Great Lakes[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(2): 261-289.
- [9] HUANG Y S, STREET-PERROTT F A, PERROTT R A, et al. Glacial-interglacial Environmental Changes Inferred from Molecular and Compound-specific $\delta^{13}C$ Analyses of Sediments from Sacred Lake, Mt. Kenya [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(9): 1383-1404.
- [10] 郭金春, 刘清浩, 马海州, 等. 察尔汗盐湖正构烷烃和单体碳同位素分布特征及其古植被意义[J]. *地球化学*, 2010, 39(6): 566-573.
GUO Jin-chun, LIU Qing-hao, MA Hai-zhou, et al. Chemical and Compound-specific Carbon Isotopic Characteristics of n -alkanes in the Qarhan Salt Lake Sediments and Their Paleovegetation Significance[J]. *Geochimica*, 2010, 39(6): 566-573.
- [11] SARKAR S, WILKES H, PRASAD S, et al. Spatial Heterogeneity in Lipid Biomarker Distributions in the Catchment and Sediments of a Crater Lake in Central India[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 66: 125-136.
- [12] 郑艳红, 程 鹏, 周卫健. 正构烷烃及单体碳同位素的古植被与古气候意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(1): 99-104.
ZHENG Yan-hong, CHENG Peng, ZHOU Wei-jian. Paleo-vegetation and Paleo-climate n -alkanes and Compound-specific Carbon Isotopic Compositions[J].

- Marine Geology and Quaternary Geology, 2005, 25 (1):99-104.
- [13] ZHANG Z H, ZHAO M X, LU H Y, et al. Lower Temperature as the Main Cause of C_4 Plant Declines During the Glacial Periods on the Chinese Loess Plateau[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 214(3/4):467-481.
- [14] STREET-PERROTT F A, HUANG Y S, PERROTT R A, et al. Impact of Lower Atmospheric Carbon Dioxide on Tropical Mountain Ecosystems[J]. Science, 1997, 278:1422-1426.
- [15] HUANG Y, STREET-PERROTT F A, METCALFE S E, et al. Climate Change as the Dominant Control on Glacial-interglacial Variations in C_3 and C_4 Plant Abundance[J]. Science, 2001, 293:1647-1651.
- [16] 匡欢传,周浩达,胡建芳,等.末次盛冰期和全新世大暖期湖光岩玛珥湖沉积记录的正构烷烃和单体稳定碳同位素分布特征及其古植被意义[J].第四纪研究, 2013, 33(6):1222-1233.
- KUANG Huan-chuan, ZHOU Hao-da, HU Jian-fang, et al. Variations of n -alkanes and Compound-specific Carbon Isotopes in Sediment from Huguangyan Maar Lake During the Last Glacial Maximum and Holocene Optimum: Implications for Paleovegetation[J]. Quaternary Sciences, 2013, 33(6):1222-1233.
- [17] 朱芸,雷国良,姜修洋,等.晚全新世以来福建仙山泥炭钻孔的正构烷烃记录[J].第四纪研究, 2013, 33(6):1211-1221.
- ZHU Yun, LEI Guo-liang, JIANG Xiu-yang, et al. Late Holocene Origanism Records from Peat n -alkanes of Xianshan Mountain in Fujian Province, Southeast China[J]. Quaternary Sciences, 2013, 33(6):1211-1221.
- [18] HUANG Y S, CLEMENS S C, LIU W G, et al. Large-scale Hydrological Change Drove the Late Miocene C_4 Plant Expansion in the Himalayan Foreland and Arabian Peninsula[J]. Geology, 2007, 35(6):531-534.
- [19] YAMADA K, ISHIWATARI R. Carbon Isotopic Compositions of Long-chain n -alkanes in the Japan Sea Sediments: Implications for Paleoenvironmental Changes over the Past 85 kyr[J]. Organic Geochemistry, 1999, 30(5):367-377.
- [20] 周斌,郑洪波,杨文光,等.末次冰期以来南海北部沉积有机碳记录及其古植被环境信息[J].第四纪研究, 2011, 31(3):498-505.
- ZHOU Bin, ZHENG Hong-bo, YANG Wen-guang, et al. Organic Carbon Records Since the Last Glacial Period in the Northern South China Sea Sediments: Implications for Vegetation and Environmental Changes[J]. Quaternary Sciences, 2011, 31(3):498-505.
- [21] 卞建民,林年丰,汤洁.吉林西部向海湿地环境退化及驱动机制研究[J].吉林大学学报:地球科学版, 2004, 34(3):441-444, 458.
- BIAN Jian-min, LIN Nian-feng, TANG Jie. The Environment Degradation and Its Driving Mechanism of Xianghai Wetland in the West of Jilin Province[J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2004, 34(3):441-444, 458.
- [22] 陈铭,王宗明,张树清,等.向海自然保护区景观格局变化及湿地梯度分布特征研究[J].干旱区地理, 2006, 29(5):694-699.
- CHEN Ming, WANG Zong-ming, ZHANG Shu-qing, et al. Study on the Variation of Landscape Pattern and the Gradient Distribution of Wetland in the Xianghai Nature Reserve[J]. Arid Land Geography, 2006, 29(5):694-699.
- [23] 王有利.向海湿地补水生态补偿机制研究[D].长春:吉林大学, 2012.
- WANG You-li. A Study on Ecological Compensation Mechanism of Xianghai Wetland Water Supplement [D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [24] 王秋良,谢远云,梅惠.湖泊沉积物中有机碳同位素特征及其古气候环境意义[J].安全与环境工程, 2003, 10(4):17-21.
- WANG Qiu-liang, XIE Yuan-yun, MEI Hui. The Characteristics of Compositions of the Organic Matter $\delta^{13}C$ in Lake Sediments and Its Paleoclimatic Environmental Significance[J]. Safety and Environmental Engineering, 2003, 10(4):17-21.
- [25] 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.
- [26] FICKEN K J, LI B, 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.
- [27] EGLINTON G, HAMILTON R J. Leaf Epicuticular Waxes[J]. Science, 1967, 156:1322-1335.
- [28] RIELLEY 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(6):901-912.
- [29] 王志远,刘占红,易轶,等.不同气候和植被区现代土壤类脂物分子特征及其意义[J].土壤学报, 2003,

- 40(6):967-970.
- WANG Zhi-yuan, LIU Zhan-hong, YI Yi, et al. Features of Lipids and Their Significance in Modern Soils from Various Climato-vegetation Regions[J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(6):967-970.
- [30] CRANWELL P A. Chain-length Distribution of *n*-alkanes from Lake Sediments in Relation to Post-glacial Environmental Change[J]. Freshwater Biology, 1973, 3(3):259-265.
- [31] 蒲阳, 张虎才, 王永莉, 等. 青藏高原冰蚀湖沉积物正构烷烃记录的气候和环境变化信息: 以希门错为例[J]. 科学通报, 2011, 56(14):1132-1139.
- PU Yang, ZHANG Hu-cai, WANG Yong-li, et al. Climatic and Environmental Implications from *n*-alkanes in Glacially Eroded Lake Sediments in Tibetan Plateau: An Example from Ximen Co[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(14):1132-1139.
- [32] 龙利群, 方小敏, 苗运法, 等. 新生代全球变冷背景下北部青藏高原变冷和干旱化事件: 西宁盆地早第三纪沉积物中正构烷烃和孢粉的记录[J]. 科学通报, 2011, 56(15):1221-1231.
- LONG Li-qun, FANG Xiao-min, MIAO Yun-fa, et al. Northern Tibetan Plateau Cooling and Aridification Linked to Cenozoic Global Cooling: Evidence from *n*-alkane Distributions of Paleogene Sedimentary Sequences in the Xining Basin[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(15):1221-1231.
- [33] JENG W L. Higher Plant *n*-alkane Average Chain Length as an Indicator of Petrogenic Hydrocarbon Contamination in Marine Sediments[J]. Marine Chemistry, 2006, 102(3/4):242-251.
- [34] COLLISTER J W, RIELEY G, STERN B, et al. Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ Analyses of Leaf Lipids from Plants with Differing Carbon Dioxide Metabolisms[J]. Organic Geochemistry, 1994, 21(6/7):619-627.
- [35] 饶志国, 陈发虎, 张晓, 等. 末次冰期以来全球陆地植被中 C_3/C_4 植物相对丰度时空变化基本特征及其可能的驱动机制[J]. 科学通报, 2012, 57(18):1633-1645.
- RAO Zhi-guo, CHEN Fa-hu, ZHANG Xiao, et al. Spatial and Temporal Variations of C_3/C_4 Relative Abundance in Global Terrestrial Ecosystem Since the Last Glacial and Its Possible Driving Mechanisms[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(18):1633-1645.
- [36] 欧杰, 王延华, 杨浩, 等. 正构烷烃及单体碳同位素记录的石臼湖生态环境演变研究[J]. 环境科学, 2013, 34(2):484-493.
- OU Jie, WANG Yan-hua, YANG Hao, et al. Eco-environmental Evolution Inferred from *n*-alkanes and $\delta^{13}\text{C}$ Records in the Sediments of Shijiu Lake[J]. Environmental Science, 2013, 34(2):484-493.
- [37] PETIT J R, JOUZEL J, RAYNAUD D, et al. Climate and Atmospheric History of the Past 420 000 Years from the Vostok Ice Core, Antarctica[J]. Nature, 1999, 399:429-436.
- [38] JOUZEL J, LORIEUS C, PETIT J R, et al. Vostok Ice Core: A Continuous Isotope Temperature Record over the Last Climatic Cycle(160 000 Years)[J]. Nature, 1987, 329:403-408.
- [39] STUIVER M, GROOTES P M, BRAZIUNAS T F. The GISP2 $\delta^{18}\text{O}$ Climate Record of the Past 16 500 Years and the Role of the Sun, Ocean, and Volcanoes[J]. Quaternary Research, 1995, 44(3):341-354.
- [40] 游海涛, 刘嘉麒. 14 ka BP 以来二龙湾玛珥湖沉积物记录的高分辨率气候演变[J]. 科学通报, 2012, 57(24):2322-2329.
- YOU Hai-tao, LIU Jia-qi. High-resolution Climate Evolution Derived from the Sediment Records of Erlongwan Maar Lake Since 14 ka BP[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(24):2322-2329.
- [41] 刘强, 刘嘉麒, 陈晓雨, 等. 18.5 ka BP 以来东北四海龙湾玛珥湖全岩有机碳同位素记录及其古气候环境意义[J]. 第四纪研究, 2005, 25(6):711-721.
- LIU Qiang, LIU Jia-qi, CHEN Xiao-yu, et al. Stable Carbon Isotope Record of Bulk Organic Matter from the Sihailongwan Maar Lake, Northeast China During the Past 18.5 ka[J]. Quaternary Sciences, 2005, 25(6):711-721.
- [42] 汪佩芳, 夏玉梅. 松嫩平原晚更新世以来古植被演替的初步研究[J]. 植物研究, 1988, 8(1):87-96.
- WANG Pei-fang, XIA Yu-mei. Preliminary Research of Vegetational Succession on the Songnen Plain Since Late Pleistocene[J]. Bulletin of Botanical Research, 1988, 8(1):87-96.
- [43] 李宜垠, 吕金福. 松嫩沙地晚更新世以来的孢粉记录及古植被古气候[J]. 中国沙漠, 1996, 16(4):338-344.
- LI Yi-yin, LU Jin-fu. The Spore-pollen Records and Vegetation and Climate History in Songnen Sandy Land Since Epipleistocene[J]. Journal of Desert Research, 1996, 16(4):338-344.