

固城湖沉积物中可溶有机质成分 及古气候环境意义

沈 吉¹ 王苏民¹ 张 干²

1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008;

2: 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

提 要 通过江苏固城湖 GS1 钻孔中可溶有机质成分的全面分析, 揭示了可溶有机质中正烷烃、脂肪酸、醇类等生物标志化合物的组成与剖面变化特征, 探讨了该湖泊生物输入状况、沉积环境以及沉积物物源的变化。研究表明, 固城湖沉积物中有机质以外源高等植物输入为主, 湖区 12. 2kaBP 以来古气候总体呈升温趋势, 并且暖期对应于湖泊内源藻类、细菌类的繁盛和湖泊生产力的提高。此外, 固城湖 12. 2kaBP 以来基本为还原环境, 并且在某些时段达到较高的还原程度。

关键词 生物标志化合物 古气候环境 固城湖

分类号 P343. 3 P532

生物标志化合物的研究首先被应用于油气勘探, 包括油—油对比、油源对比、油气运移、沉积岩生油潜力评价、油气成因以及沉积环境判识等方面, 从而发展了一系列检测手段与研究方法。当前随着全球古气候环境研究热潮的兴起, 人们已开始从海洋和湖泊沉积物中寻找反映古气候环境变迁的分子有机地球化学指标^[1-3]。例如, 国外已普遍在海洋沉积物中检测到长链不饱和酮系列化合物, 通过培养试验证明其不饱和度与温度密切相关。陆相环境中, 近年来人们也作了许多尝试, 如 Cranwell^[4]对南极 Vanda, Ace, Fryxell 等湖的研究, 通过湖泊水柱及沉积物中生物标志化合物的分布与剖面变化特征, 探讨了湖泊源生物特点及湖泊沉积环境。Kawamura 和 Ishiwatari^[5]通过对日本琵琶湖上部 20m 岩芯中脂肪酸的来源及其生物化学作用研究, 提出脂肪酸的不饱和度与温度有关。但在陆相环境研究中, 国内外至今尚未见有成功应用有机分子指标恢复第四纪以来古气候环境的报道。此外, 以往对湖泊沉积物中有机质的研究往往偏重于对某一种或几种有机组分的研究^[4-6], 对可溶有机质全组分分析涉及较少, 因此, 对湖泊沉积物中各有机组分进行同步、全面的分析, 并从中筛选出反映古气候环境变迁的有机分子指标及参数是当前亟待开展的研究工作。本文通过江苏固城湖 GS1 钻孔剖面可溶有机质成分的全面分析, 揭示了可溶有机质中正烷烃、脂肪酸、醇类等生物标志化合物的组成与剖面变化特征, 探讨了该湖泊生物输入状况、沉积环境以及沉积物物源的变化, 力图找出陆相环境中反映古气候环境变迁的有效分子指标。

固城湖位于江苏省高淳县境内(31°14' 36"—31°19' 28"N, 118° 51' 34" —118° 57' 56"E), 面积 24. 5 km², 平均水深 1. 56 m, 最大水深 6. 79m(图 1)。该湖泊地处北亚热带—中亚热带过

• 中国科学院“八·五”重点项目(Z-011)及国家自然科学基金(49372129)资助。

收稿日期: 1997-01-07; 收到修改稿日期: 1997-12-17。沈吉, 男, 1963年生, 博士, 研究员。

渡季风气候区,年均温 15.9℃,年降水量 1125.7mm,自然植被类型为常绿阔叶与落叶阔叶混交林. GS1 钻孔位于湖西岸围垦区(原湖泊中心位置),孔深约 20m,地面高程 5.5m.

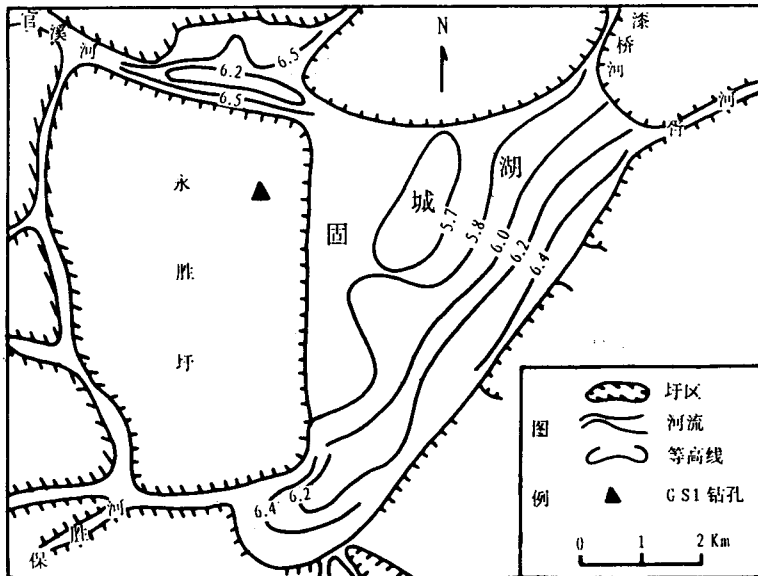


图 1 固城湖及 GS1 孔位置图

Fig. 1 Location of the Gucheng Lake and GS1 core

1 钻孔剖面概况与实验研究方法

GS1 钻孔在 19.30m 处见基岩及其上红色风化壳;19.30—18.80m 为棕黄色河流相砂砾沉积;18.80—12.30m 为青灰色粘土与灰绿杂色粉砂质粘土间互,局部见植物碎屑、虫孔及黄色斑块;12.30m—12.20m 为一明显冲刷面,砂质成分较高并具斜层理,见螺壳碎片;12.20m 为灰色和灰黑色粘土与薄粉砂互层,构成规则厘米和毫米级纹理,其中 10.7m、7.9m 和 4.7m 三处见钙质结核或粉砂层等湖水变浅的标志;2.50m—1.80m 为灰色淤泥夹棕色条斑,上部见钙质结核;1.80m—0m 为人工填土.

剖面的年代学研究主要应用沉积物有机质进行 AMS 和有机碳¹⁴C 测年^①,结果依次为:15.80m, 12190 ± 80aBP;11.7m, 9365 ± 95aBP;8.35m, 7545 ± 155aBP;4.35m, 6895 ± 135aBP.

本次研究对沉积剖面中 2.00—16.00m 深度范围内 27 个样品的可溶有机质成分进行了全面分析,样品分析的实验流程为:首先抽提沉积物中可溶有机质,其次对中性族组分和酸性组分进行分离和衍生化,GC 与 GC/MS 分析分别采用配有 FID 检测器的 GP5890 II 型气相色谱仪和 Finigan MAT-4515 型气相色谱—质谱联用仪及 HP5972A 型 GC/MSD 仪.最后鉴定关键化合物类型,并对沉积物中游离态的烷烃、直链醇和脂肪酸进行系统定量.

① 国家地震局地质研究所、美国 Arizona 大学 AMS 实验室测试.

2 实验结果

固城湖沉积物有机质分离出烷烃、脂肪酸、醇类、甾类、萜类等多种生物标志化合物。

2.1 正烷烃

正烷烃含量为 $0.89\text{--}32.80\mu\text{g/g}$ (干沉积物);碳数范围为 $\text{C}_{15}\text{--}\text{C}_{34}$,存在单峰与双峰两种分布型式,后主峰碳数为 C_{29} 、 C_{31} 或 C_{27} ,前主峰碳数为 C_{18} 、 C_{17} , CPI 值变化在 $1.32\text{--}5.92$ 之间, OEP 范围为 $1.2\text{--}5.99$; Pr/Ph 为 $0.01\text{--}0.80$; $\Sigma\text{C}_{19}^-/\Sigma\text{C}_{20}^+$ (L/H) 为 $0.03\text{--}0.50$ 。

2.2 脂肪酸

沉积物有机质中一元脂肪酸含量为 $10.88\text{--}265.38\mu\text{g/g}$ (干沉积物),其中支链脂肪酸含量为 $0.2\text{--}21.47\mu\text{g/g}$ (干沉积物),不饱和脂肪酸的含量为 $0.18\text{--}12.29\mu\text{g/g}$ (干沉积物);一元脂肪酸的碳数范围为 $\text{C}_{15}\text{--}\text{C}_{34}$ (图 2),存在单峰与双峰两种分布型式,前主峰碳数为 C_{16} ,后主峰碳数为 C_{28} 或 C_{30} ; CPIA 范围为 $2.16\text{--}12.08$; $\Sigma\text{C}_{19}^-/\Sigma\text{C}_{20}^+$ 变化范围较大,为 $0.8\text{--}30.33$ 。

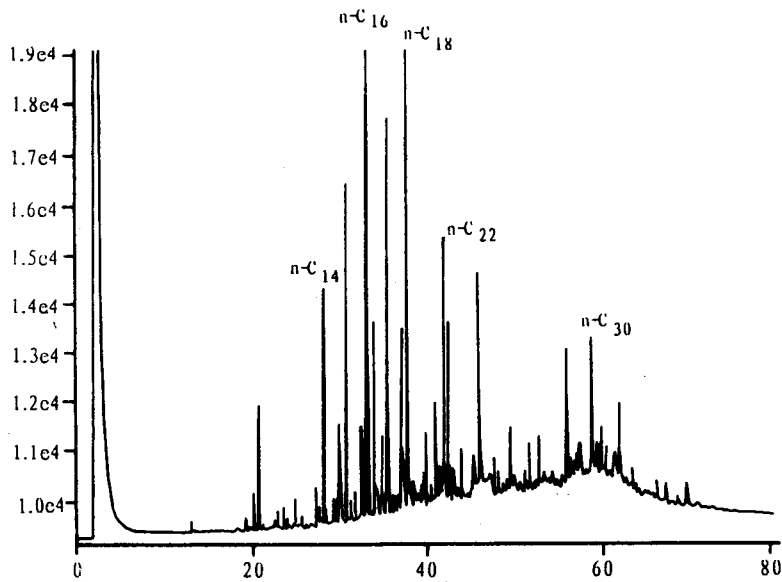


图 2 固城湖沉积物代表性脂肪酸色谱图

Fig. 2 Typical distribution of the fatty acids in sediments of the Gucheng Lake

2.3 直链醇

直链醇含量范围为 $18.7\text{--}318.6\mu\text{g/g}$ (干沉积物);碳数范围为 $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{32}$,呈单峰分布,主峰碳为 C_{28} 或 C_{24} ; EOP 为 $1.09\text{--}16.3$; $\Sigma\text{C}_{19}^-/\Sigma\text{C}_{20}^+$ 范围为 $0.03\text{--}0.5$ 。

2.4 甾醇类

剖面沉积物中检出了系列的 $\text{C}_{27}\text{--}\text{C}_{29}$ 规则甾二烯醇、甾烯醇、甾烷醇,未见 $23,24\text{-}$ 二甲基—甾醇类化合物。甾二烯醇 $\text{C}_{27}/\text{C}_{29}$ 为 $0.2\text{--}3.0$,甾烯醇 $\text{C}_{27}/\text{C}_{29}$ 为 $0.22\text{--}4.67$; $\text{C}_{27}\text{--}$

$5\alpha/(5\alpha+\Delta 5)$ 为 0.49—0.48, $C_{29}-5\alpha/(5\alpha+\Delta 5)$ 为 0.26—0.51.

2.5 羧基酸与 α, ω -二元脂肪酸

羧基酸是湖泊沉积物中较为普遍存在的一类有机化合物^[7], 在固城湖游离类脂组分中检出了系列 ω -羧基酸和 β -羧基酸. ω -羧基酸的碳数范围为 C8—C28, 具有明显的偶奇优势, 主峰碳为 C24, C16 或 C18; β -羧基酸碳数范围为 C8—C22, 以 C16 为主峰. 羧基酸含量总体较低, 仅能用 GC/MS 进行单离子检测, 这与羧基酸在化学性质上的不稳定性有关, 同时也表明游离类脂组分易受到后期微生物改造.

α, ω -二元脂肪酸以 M/Z98 检测, 在游离类脂组分中, 仅在少数样品中检出该类化合物, 碳数范围为 C10—C30, CPIA 值与一元脂肪酸相比较低, 无论是单峰或双峰分布, 其主峰碳均为 C17.

2.6 五环三萜类化合物

沉积物中检测出丰富的五环三萜类化合物, 包括 C29—C34 $\alpha\beta$ 系列藿烷、C29—C31 $\beta\beta$ 系更藿烷、C29 $\beta\alpha$ 藿烷、C30 莫烷、C29Ts、18 α (H)—C27(Ts) 与 17 α (H)—C27(Tm) 藿烷, 以及非藿烷类的 γ -蜡烷与少量奥利烷. 藿烯在固城湖沉积物中具有较高含量, 有时其相对含量甚至高于 C30 $\alpha\beta$ 藿烷而成为 M/Z191 中的主峰或次主峰. 依色谱相对保留时间与质谱特征, 固城湖沉积物中可区分出藿—17(21)-烯与藿—22(29)烯两种不同结构的藿烯, 前者含量较低, 后者具显著高含量特征.

2.7 甾烷

固城湖沉积物中的甾烷主要为 C27—C29 规则甾烷, M/Z217 与 M/Z218 中, 均以 C29 甾烷为主峰, $\alpha\alpha C_{27}/C_{29}$ 为 0.35—0.93, $C_{29}-\alpha\alpha-(20S)/(20S+20R)$ 为 0.24—0.44.

3 固城湖沉积物中生物标志化合物的古气候环境意义探讨

3.1 脂肪酸参数的古气候与古生态意义

脂肪酸是生物细胞膜的重要组成部分, 包括藻类、原生动物、部分高等植物、细菌等在内的生物体在较低的环境温度下, 倾向于合成更多的不饱和脂肪酸, 以维持其体内细胞的流动性^[8-9]. Kawamura 等^[5]在研究日本琵琶湖沉积物上部 20m 岩芯时发现, 不饱和脂肪酸与脂肪酸的含量比 C18:2/C18:0 可作为反映古气候变化的指标, 较高的 C18:2/C18:0 比值对应于较低的环境温度.

脂肪酸偶碳优势指数(以 C15—C30 碳数范围计算)CPIA 可反映细菌、藻类和高等植物对沉积有机质的相对贡献. 细菌和藻类脂肪酸在小于 C18 碳数范围内的偶奇优势要大大高于高等植物 C20—C34 范围内产生的偶奇优势, 所以高 CPIA 值往往指示细菌和藻类有机质的优势输入^[10]. Cranwell^[4]指出, 营养型湖泊相对于贫营养湖泊, 其沉积物中脂肪酸的 CPIA 值较高.

正脂肪酸 $\Sigma C_{19}^-/\Sigma C_{20}^+$ (L/H) 是反映内源藻类、细菌与外源高等植物相对输入量的指标^[11], 较高的正脂肪酸 L/H 表明内源有机质输入的相对增加, 同时也往往指示湖泊具有较高的生产力.

剖面中, 脂肪酸 C18:2/C18:0 指数具有自下而上逐渐降低的趋势(图 3), 并且在 9.85m

深度以下降幅较大.由此表明,固城湖湖区 12.2kaBP 以来古气候总体呈升温趋势,并且在 16—9.85m(即 12.2—8.3kaBP)时段古气温上升较快.此外,C18:2/C18:0 曲线在 16—9.85m 层段呈波状下降,该特征表明,古气温在快速上升过程中具有一定波动性.

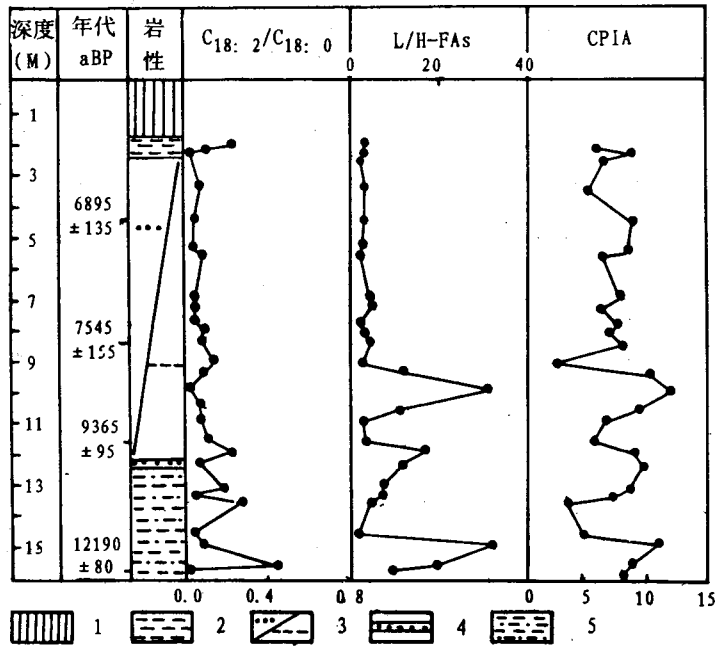


图 3 固城湖 GSI 孔脂肪酸参数的剖面变化

1. 人工填土; 1. 淤泥; 3. 粘土与粉砂互层; 4. 粉砂; 5. 粘土与粉砂质粘土间互

Fig. 3 Vertical variation of the fatty acid parameters in GSI core of the Gucheng Lake

正脂肪酸 L/H 总体变化趋势与 CPIA 基本一致,两者共同指示了湖泊中内、外源有机质的相对输入量.在 14.86m 和 9.85m 深度,L/H 和 CPIA 同时为突出峰值段,反映该时期湖泊中内源藻类、细菌的繁盛以及湖泊具有较高的生产力;CPIA 在 9.05m 和 13.54—14.56m 为谷值,该层段 L/H 也为低值,表明该时期湖泊内中内源有机质含量下降,湖泊生产力降低以及外源高等植物有机质输入比例的增加.

3.2 正烷烃参数的古环境意义

正烷烃 L/H 可以反映藻类、细菌与高等植物对沉积有机质的相对贡献,较高的 L/H 指示藻类、细菌等内源有机质的优势输入^[12].剖面中正烷烃 L/H 除在 7.8m 和 13.54m 处分别出现极值外,总体变幅较小(图 4);在 9.35m 以下,L/H 与正烷烃总量一定的负相关关系.而在该深度之上,L/H 与正烷烃总量呈相关,表明以该深度为界,正烷烃含量在下部取决于高等植物正烷烃的相对输入强度,而在上部则取决于提供内源性有机质的藻类与细菌的繁衰,亦即湖泊的营养化程度.

已知沉积物中正烷烃在早期成岩作用过程中较难发生变化,但在成岩石化作用过程中由于热力作用的影响,可使其 OEP 或 GPI 值明显下降,并随热力作用的持续加强而逐渐趋向于 1^[13].剖面中正烷烃碳优势指数 CPI 与奇偶优势指数 OEP 的变化趋势相近,主要在平均深度

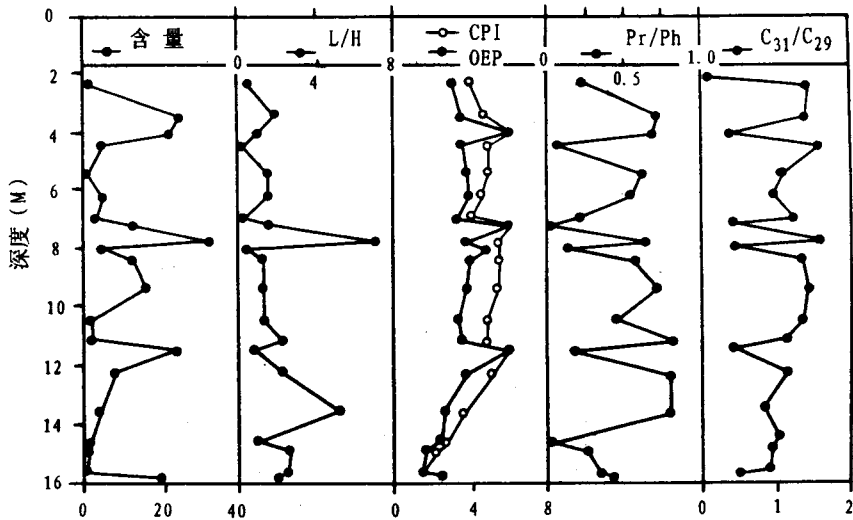


图 4 固城湖 GS1 孔正烷烃参数的剖面变化

Fig. 4 Vertical variation of the alkanes parameters in GS1 core of the Gucheng Lake

为 4m、7.75m 和 11.5m 处出现极值。剖面变化趋势上,显著地在 12m 以下 OEP 和 CPI 值呈现随深度增加而下降的特征。固城湖 GS1 孔沉积物的深度远未达到发生成岩作用的深度,并且沉积物也未见成岩作用特征,因此 12m 以下 OEP 和 CPI 值的下降可能是外来岩屑输入的缘故。

链状烷烃中姥姣烷与植烷的相对含量比值(Pr/Ph)一般被作为沉积氧化还原环境的指标^[14]。固城湖沉积物样品中,Pr/Ph 比值均小于 1(图 4),表明固城湖沉积环境总体上属还原性质。剖面中 Pr/Ph 变动较为频繁,特别是 7.20m 和 14.56m 深度出现的极低值,显示出明显的还原环境特征。

正烷烃的后主峰碳 C29 与 C31 之间的相对含量特征,可反映落叶植物与草本植物对沉积物中有机质的相对贡献,前者趋向于来自落叶植物,而 n-31 则倾向于源自草本植物^[15]。这里试以 C31/C29 比值来指征这种可能的物源变化(图 4),发现固城湖沉积物中,大部分样点 C31/C29 值均大于 1,仅在 2.10m、4.00m、7.20m、8.00m、11.51m 和 15.75m 处 C31/C29 呈现低值,这表明固城湖近岸生长的苔草以及后期可能的农作物是湖泊沉积物中高等植物的主要来源,而落叶树种仅间或繁盛在相对较少且短的时段内。

5 结论

根据固城湖 GS1 钻孔沉积物中可溶有机质成分分析,结合该孔¹⁴C 年代测定,对该湖环境演化及湖区古气候变化得到如下认识:

(1) 固城湖湖区 12.2kaBP 以来古气候总体呈升温趋势,其中 12.2—8.3kaBP 时段古气温上升较快,其后古气候呈缓慢上升趋势。

(2) 9.6kaBP 以前湖泊沉积物中外来岩屑占较高比例,该时期湖泊生产较低,沉积物中有

机质以外源高等植物输入为主,这些高等植物主要来自近岸生长的苔草类。

(3) 湖区古气候的温暖时期对应于湖泊内源藻类、细菌的繁盛和湖泊生产力的提高。此外,近代以来固城湖营养化程度具有增加的趋势。

(4) 固城湖 12.2kaBP 以来基本为还原环境,并且在某些时段达到较高的还原程度。

参 考 文 献

- 1 Brassell S C, Englinton, Maxwell J R. The Geochemistry of terpenoids and steroids. *Biochemical Society Transactions*, 603rd Meeting, Liverpool, 1983, **11**:575-586
- 2 Fu Jiamo, Sheng Guoying, Xu Jiayou, *et al.* Application of biological markers in the Assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments. *Org Geochem*, 1990, **16**(4-6): 769-779
- 3 傅家谟,盛国英,许家友等. 应用生物标志化合物参数判识古沉积环境. *地球化学*, 1991, (1):1-12
- 4 Cranwell P A. Organic geochemistry of CamLoch (sutherland) sediments. *Chemical Geology*, 1997, **20**:205-221
- 5 Kawamura K, Ishiwatari R. Fatty acids geochemistry of a 200m sediment core from Lake Biwa, Japan, early diagenesis and paleoenvironmental information. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, **48**:251-138
- 6 Philip A Meyers, Norishige Takeuchi. Fatty acids and hydrocarbon in surficial sediments of lake Huron. *Org Geochem*, 1979, **1**:127-138
- 7 Matsumoto G I, Hanya. Sterols and fatty acids in foams from Antarctic lake of the dry valleys in south Victoria Land. *Geochemical Journal*, 1985, **19**(2):91-96
- 8 Marr A G, *et al.* Effect of temperature on the composition of fatty acids in *Escherichia Coli*. *J Bacteriol*, 1962, **84**:1260-1267
- 9 Fukushima K, *et al.* Acid and alcohol compositions of wax esters in sediments from different environments. *Chem Geol*, 1984, **47**:41-56
- 10 Cardoso J N, *et al.* The use of hydroxy acids as geochemical indicators. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, **47**:723-730
- 11 Kolattukudy P E. Cutin, Suberin and Waxes. In: Stumpf P K, Conn E E, eds. *Biochemistry of plants*. New York: Academic Press, 1980. 571-645
- 12 Brassell S C, Englinton G, Maflowl I T, *et al.* Molecular stratigraphy: a new tool for climate assessment. *Nature*, 1986, **320**(6058):129-133
- 13 Graskell S J, *et al.* Rapid hydrogenation of sterols contemporary lacustrine sediment. *Nature*, 1975, **254**:209-211
- 14 Didyk, *et al.* Free, esterified and residual bound sterols in Black Sea Unit 1 sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, **47**:455-465
- 15 Cranwell P A. Lipids of aquatic organism as potential contributors to lacustrine sediments— I. *Org Geochem*, 1987, **11**: 513-527

Dissolvable Organic Composition and Its Paleoclimatic and Environmental Significance in Sediments of the Gucheng Lake

Shen Ji¹ Wang Sumin¹ Zhang Gan²

(1: Nanjing Institute of Geography & Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008;

2: State Key Lab. of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640)

Abstract

The Gucheng Lake is located in Gaochun County, Jiangsu Province (31°14'36"N—31°19'28"N, 118°51'34"E—118°57'56"E). It lies in the southeast monsoon climate area. For studying the paleoclimatic of the environmental change of the lake area since Late Ice Age and clarifying the evolution of the southeast monsoon, a core of 20 meters (GS1) was drilled at the center of the lake in November, 1992. Based on the analyses of dissolvable organic compound of the GS1 core, this paper gives out the composition and character of these compounds.

Concentrations of hydrocarbons range from 0.89 to 32.80 $\mu\text{g/g}$ of dry sediment, and range of the carbon number is from C15 to C34. Carbon preference index for hydrocarbons (CPI) varies from 1.32 to 5.92, and range of the OEP is from 1.2 to 5.99. The former Pr/Ph ratios are 0.01—0.80, and L/H ratios are 0.03—0.50.

Normal C15—C34 FAs, branched-chain C15—C18 were detected in the samples. Concentrations of total FAs range from 4.4 to 279 $\mu\text{g/g}$ of dry sediment, with maximum in 3.4—4.5m at depth. Carbon preference index (CPIA) varies from 2.16 to 12.08. Normal saturated fatty acids display even numbered predominance and bimodal distribution model with major peaks at C16—C18 and C28—C30. Unsaturated FAs detected are n—C16:1, N—C18:1. Total unsaturated FAs contents are from 10.88 to 265.38 $\mu\text{g/g}$ of dry sediment. The vertical variations of these unsaturated FAs are similar to those of total FAs.

Alcohols contents are from 18.7 to 318.6 $\mu\text{g/g}$ of dry sediment. Ranges of the carbon number are C14—C32. The distribution model shows the character with major peak at C24—C28. The EOP values are 1.09—16.3, and ratios of the $\Sigma\text{C19}^-/\Sigma\text{C20}^+$ are 0.03—0.50.

These studies made it clear that organic matter in the sediments of the Gucheng Lake mainly came from terrestrial plants and the paleotemperature in the basin rose up since 12.2kaBP. During the warm stage, the lake productivity was high and the bacteria and algae in lake flourished. Since 12.2kaBP, the lake showed some reductive character with certain stages of high reductive environment.

Key words Biological marker compound, paleoclimate, paleoenvironment, Gucheng Lake