

大兴安岭四方山天池全新世以来沉积物正构烷烃分布、单体碳同位素特征及古环境意义*

刘嘉丽, 刘 强, 伍 婧, 储国强, 刘嘉麒

(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)

摘 要: 对位于大兴安岭中北段四方山天池全新世以来湖泊沉积物中正构烷烃的分布特征及其单体碳同位素组成进行了讨论分析。结果表明, 正构烷烃碳数分布范围为 $nC_{17} \sim nC_{33}$, 绝大多数样品具有单峰型的分布特征, 少数样品呈现双峰型分布特征, 单峰型以 nC_{27} 为主峰, 双峰型分布中前峰群以 nC_{21} 为主峰、后峰群以 nC_{27} 为主峰; 短链正构烷烃 ($<nC_{21}$) 奇偶优势不明显, 中链 ($nC_{23} \sim nC_{25}$) 和长链正构烷烃 ($>nC_{27}$) 具有明显的奇碳优势; 正构烷烃的分布特征揭示四方山天池湖泊沉积物中的有机质来源于陆生植物和水生植物的共同输入, 并以陆生植物贡献为主。全新世以来, 四方山天池湖泊沉积物中长链正构烷烃单体碳同位素值 ($\delta^{13}C_{27-31}$) 逐渐偏负, 与太阳辐射的变化表现出明显的一致性, 表明在轨道尺度上该区域的有效湿度的逐渐增加主要受太阳辐射的控制, 湖泊水位的变化则既受到西太平洋副热带高压和鄂霍次克海高压相对位置的影响, 又受到东南季风和东北季风势力强弱的制约。根据多种气候代用指标的变化, 全新世以来四方山天池湖泊环境及其区域气候演化可以划分为 5 个阶段: (1) 11.2—8.0 ka BP: 区域有效湿度较低, 陆生 C_3 植物中木本植物比例略有增加, 湖泊水位频繁波动, 湖泊初级生产力下降, 湖泊营养状态发生贫化; (2) 8.0—6.4 ka BP: 区域有效湿度增加, 陆生 C_3 植物中草本植物比例略有增大, 湖泊水面收缩、水位下降, 湖泊初级生产力变化不大, 湖泊营养状态较为稳定; (3) 6.4—3.4 ka BP: 区域有效湿度比上一阶段更高, 陆生 C_3 植物中木本植物扩张, 草本植物比例相对收缩, 湖泊水位上升、水面扩大, 湖泊初级生产力增加, 湖泊营养状态发生好转; (4) 3.4—2.4 ka BP: 区域有效降水量继续增加, 陆生 C_3 植物中草本植物比例升高, 湖泊水位下降、水面收缩, 湖泊初级生产力下降, 湖泊营养状态发生贫化; (5) 2.4—0.9 ka BP: 区域有效湿度较高, 陆生 C_3 植物中木本植物逐渐增加, 湖泊水位上升、水面扩张, 湖泊初级生产力增加, 湖泊营养状态有所好转。四方山天池湖泊沉积物所记录的全新世以来区域气候环境演化历史, 既与中国东北地区其他高分辨率气候记录有较好的一致性, 也存在着差异性, 表现出独有的区域气候特征。

关键词: 大兴安岭; 四方山天池; 湖泊沉积物; 正构烷烃; 单体碳同位素; 湖泊演化

N-alkanes distributions and compound-specific carbon isotope records and their paleoenvironmental significance of sediments from Lake Sifangshan in the Great Khingan Mountain, Northeastern China

LIU Jiali, LIU Qiang, WU Jing, CHU Guoqiang & LIU Jiaqi

(Key Laboratory of Cenozoic Geology and Environment, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, P.R.China)

Abstract: Lake Sifangshan (49°22′32.97″N, 123°27′49.90″E, altitude: 933 m asl) is a nearly dried up volcanic lake, located on the central-northern part of the Great Khingan Mountain, northeast China. This study obtained *n*-alkane samples from Holocene sediment cores in the lake, and analysed their distribution and compound specific carbon isotope compositions. The distribution of *n*-alkanes showed the four following characteristics: (1) a homologous series of *n*-alkanes was detected with carbon numbers ranging from nC_{17} to nC_{33} ; (2) Most samples show a single peak, while others have double peaks; (3) For single peak samples, the peak is nC_{27} , and for double peak samples, the first peak is nC_{21} and the second peak is nC_{27} ; (4) For short chain ($<nC_{21}$) *n*-alkanes do not have obvious carbon number characteristics. For middle ($nC_{23} \sim nC_{25}$) and long ($>nC_{27}$) chain *n*-alkanes have an

* 国家自然科学基金项目(41272392, 41572353, 41320104006)资助。2016-04-02 收稿; 2016-06-09 收修改稿。刘嘉丽(1988~), 女, 博士研究生; E-mail: liujiali@mail.iggcas.ac.cn。

odd-over-even carbon number predominance. These characteristics show that the organic matter in the lake came from both terrestrial and aquatic plants, the former of which is the main input. The isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}_{27-31}$) of n-alkanes in these samples are negative, and gradually decreases along the time, in good accordance with changes of summer solar radiation in the Northern Hemisphere during the Holocene. This implies that effective precipitation changes on the orbital scale were directly controlled by changes in summer solar radiation. Based on above proxy indicators, the environmental evolution of Lake Sifangshan during Holocene is divided into five stages: (1) In the 11.2–8.0 ka BP, effective precipitation was low and proportion of woody plants in terrestrial C_3 plants increased slightly. The lake water level fluctuated frequently, but the primary productivity and nutritional status of the lake deteriorated. (2) In the 8.0–6.4 ka BP, effective precipitation increased and proportion of woody plants in terrestrial C_3 plants increased slightly. The lake surface area shrunk and water level dropped. The primary productivity and nutritional status of the lake were stable. (3) In the 6.4–3.4 ka BP, effective precipitation was higher than that in the previous stage, and the proportion of woody plants increased but that of herbs decreased. The lake surface area expanded and water level risen. The primary productivity increased, and the tropical level of the lake started to be lower; (4) In the 3.4–2.4 ka BP, effective precipitation continued to rise, and the proportion of herbs increased. The lake surface area shrunk and water level dropped. The primary productivity decreased, and depletion of nutrition occurred again. (5) In the 2.4–0.9 ka BP, effective precipitation was in a high level and the proportion of woody plants increased gradually. The lake surface area expanded and water level risen. The primary productivity increased and the tropical level of the lake started to get lower. The climatic evolution produced by this study is in good agreement with other high-resolution climate records of Northeast China, and the differences show unique regional climate characteristics of the Lake Sifangshan.

Keywords: Great Khingan Mountain; Lake Sifangshan; lake sediment; n-alkanes; compound-specific carbon isotope; lake evolution

作为与人类关系最为密切的地质时段,全新世期间的气候演化历史为研究现代气候的变化特征提供了重要的历史背景值,对全新世以来气候变化机制的深入研究有助于了解未来全球气候变化趋势,因此一直是地质学家们关注的焦点^[1]。众多地质记录表明全新世气候是不稳定的,存在着十年至千年尺度的气候波动,并发生了多次气候突变事件^[2-5]。很多学者就东亚季风区全新世以来的气候演化及其驱动机制进行过深入研究,不同地区地质记录所揭示的全新世以来气候的演化过程、表现特征及其驱动机制存在着明显差异,尤其是就全新世适宜期的时空分布及早-中全新世气候表现特征等问题存在着很多分歧^[6-15],因此要想全面理解全新世气候变化的时空规律及其驱动机制,还需要在不同的地区获得年代和代用指标意义可靠的高分辨率的全新世气候记录。

季风/非季风区过渡地带对气候变化非常敏感,对现代东亚夏季风能达到的北缘来说更是如此。前人对中国东北季风区内纬度较低区域的气候演化历史进行了深入研究^[13-14,16-21](图1),但对现代东亚夏季风能达到的北缘,目前除了呼伦湖^[22-24]和月亮湖^[15,25]之外,尚没有其他气候记录。此外,相较于中国其他地区湖泊的研究工作而言,东北地区湖泊的分子有机地球化学研究工作较少,对湖泊本身的演化问题也鲜有关注。

来源于植物角质脂层的脂类生物标志化合物分布广泛、不易降解、来源明确,能在湖泊沉积物中得以较好保存,不仅记载了原始生物母质的相关信息,而且其转化和归宿与生物输入源和古环境条件密切相关,包含着丰富而形式多样的与古植被、古沉积环境、古气候和古人类活动等相关信息,因而被广泛用于恢复古植被原貌、探讨古气候环境发展变化规律的研究中^[26-28]。

为此,本文选取位于现代东亚季风北缘、中国东北地区纬度最高的火山口湖——四方山天池(图1)湖泊沉积物作为研究载体,对其正构烷烃分子化石特征及其单体碳同位素进行了研究,并探讨了全新世以来四方山天池湖泊演化特征及其区域环境的变化,为大兴安岭地区后续气候重建工作提供更多证据。

1 研究区概况

大兴安岭位于中国东北地区,由一系列沿东北-西南方向展布的低矮山丘组成,是内蒙古高原和松辽平原的天然屏障。四方山火山($49^{\circ}22'32.97''\text{N}$, $123^{\circ}27'49.90''\text{E}$;海拔 933 m)(图1)位于大兴安岭中北段东麓诺敏河-奎勒河火山区,形成于晚更新世^[29],是圆形火山锥的典型代表,锥体没有被熔岩溢出口破坏,火山口完整且较深、内壁较陡,呈现为盆状负地形,积水后形成封闭的火山口湖——四方山天池^[30]。目前,四方山天池已经沼泽化,湖盆中央残存水域的直径约 26 m,最大水深 2 m。由于不受外流河的影响,加之地处东亚

季风尾闾区,因此,四方山天池湖泊沉积物在敏感响应全球气候变化影响的同时,也忠实记录了局地的气候变化。

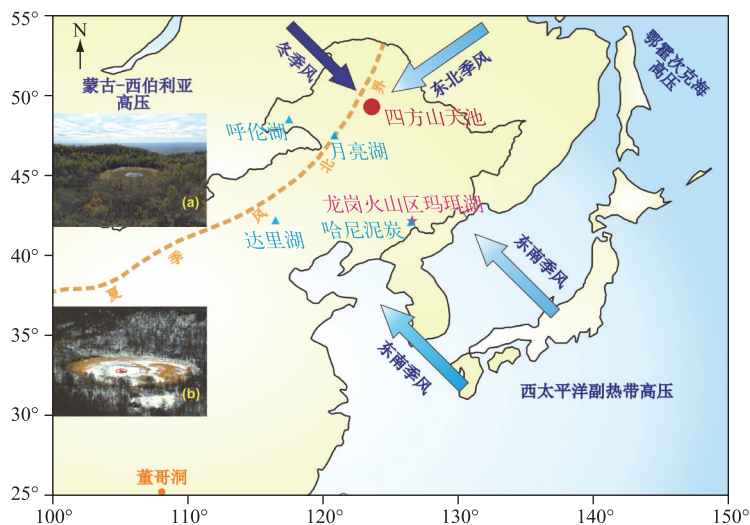


图1 四方山天池和我国东北地区其它古气候记录的地理位置^[31-32]
(插图:(a)四方山天池全景;(b)钻取岩芯位置)

Fig.1 Location of Lake Sifangshan and other paleoclimate records in the northeast of China^[31-32]
(Inset: The panorama of Lake Sifangshan(a); Location of coring point of Lake Sifangshan(b))

四方山火山锥地处寒温带针叶林和温带落叶阔叶林的过渡地带,陆生 C_3 植被在本区域植被中占绝对主导地位^[33],分布着较多的兴安落叶松 (*Larix sibirica*)、蒙古栎 (*Quercus mongolicus*)、黑桦 (*Betula davurica*)、白桦 (*Betula platyphylla*) 和山杨 (*Populus davidiana*),林下灌丛则以二色胡枝子 (*Lespedeza bicolor* Turcz.)、土庄绣线菊 (*Spiraea pubescens* Turcz.)、珍珠梅 (*Sorbaria sorbifolia* (L.) A. Br) 和平榛 (*Corylus heterophylla*) 等为主,林间草本植物主要有大叶章 (*Deyeuxia langsdorffii* (Link) Kunth)、草莓 (*Fragaria ananassa* Duch)、大油芒 (*Spodiopogon sibiricus* Trin.) 和单花鸢尾 (*Iris uniflora* Pall. ex Link) 等。在四方山天池周边生长有大量的湿生植物,主要的植被类型有修氏苔草 (*Carex schmidtii* Meinsh)、燕子花 (*Iris laevigata*)、水甜茅 (*Glyceria maxima* (Hartm.) Holmb.) 和大叶章 (*Deyeuxia langsdorffii* (Link) Kunth) 等。在2012年7月和2015年10月的野外调查中发现湖中没有浮游植物生长。

距四方山天池最近的气象台站——小二沟 (49°9'46"N, 123°33'50"E) 的现代气象资料显示,该地区属寒温带大陆性季风气候,昼夜温差较大,年均气温为 0.3℃,年均降水量 513 mm。在大陆性高山气候的影响下区域小气候特征明显,具有独特的四季特征,即春秋相连,夏季特征不明显,冬季寒冷漫长。7月温度最高 (月均温 20.4℃),1月温度最低 (月均温 -23.5℃),68%的降水集中在 6—8月 (图2),表现出水热同期的特征,这与夏季东南季风和东北季风的增强有关^[31] (图1)。该地区的月平均湿度在 51% (5月)~81% (8月) 之间变化,与月平均降水量之间并不呈正相关关系,说明四方山天池地区的区域有效湿度不仅与降水量相关,也受到温度的影响。四方山天池于每年10月底到来年4月初湖面被冰面覆盖。

2 材料与方法

2012年3月利用活塞钻技术 (piston drilling),在四方山天池的湖心获得长度分别为 342.5 和 505.0 cm 的2个平行钻。通过岩芯标志层进行拼接,最终获得深度为 450 cm 的连续沉积物序列。岩芯柱最顶部的埋藏深度为 10 cm,最底部埋藏深度为 460 cm。全新世以来的岩芯深度为 361 cm,全部由富含有机质的腐殖黑泥组成。

2.1 AMS¹⁴C 定年

为获得可靠的年龄序列,共挑选 13 个植物残体样品送往波兰波兹南大学放射性碳实验室 (Poznan radiocarbon Laboratory) 进行 AMS¹⁴C 年代测定,再利用 IntCal13 数据库的 CALIB704 程序^[34]进行日历年龄校正,最后进行线性内插,从而建立起四方山天池湖泊沉积物年代学标尺^[33],全新世以来的深度-年龄曲线如图 3 所示。

2.2 样品采集和分析方法

在 11.2 cal ka BP (岩心深度:351 cm) 以来的湖泊岩芯中以 4~6 cm 的间隔选取 67 个样品,并对其进行正构烷烃组分分析和单体碳同位素测定。

气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 分析:将沉积物样品粉碎至 80 目,称取 20 g,用氯仿在索氏抽提器中连续抽提 72 h,将抽提物浓缩称重,为防止其中微量饱和烃和含氧化合物等组分在分离过程中进一步流失,不再用硅胶-氧化铝色谱柱进行族组分分离。样品自然风干后用氯仿稀释,直接进行全组分 GC-MS 分析。有机组分分析在中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心有机化学组分分析实验室完成,仪器为美国惠普公司生产的气相色谱-质谱联用仪,型号为 HP6890GC/5973MS。色谱条件为:HP-5MS 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm),柱始温度为 80℃,以 3℃/min 程序升温至 300℃,终温恒定 30 min,进样口温度 300℃,载气为氦气。质谱条件为:离子源 EI,电离能量 70 eV,离子源温度 230℃,GC-MS 接口温度 280℃。

色谱-同位素比值质谱仪 (GC/C/IRMS):正构烷烃单体碳同位素的测定也是在中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心稳定同位素分析实验室完成的。用氧化铝/硅胶柱 (体积比为 1:4) 对已经完成 GC-MS 分析测定的抽提物进行族组分分离,并在德国 Finnigan 公司生产的 MAT253 质谱仪上进行正构烷烃的单体碳同位素测定。经进样口注射进去的样品在一个体积微小的掺有氧化铜的陶瓷管中燃烧,氧化镍和铂电线最高承受温度在 850℃。高温热解在掺有石墨的陶瓷管中进行,最高承受温度为 1450℃。单个正构烷烃分离在型号为 SE-54 的石英毛细管色谱柱中进行 (60 m×0.32 mm,0.25 μm 厚),载气为氦气,流量为 1 ml/min。色谱柱始温 80℃,恒温 5 min,然后以 3℃/min 程序升温至 300℃,恒温 30 min。所测单体碳同位素结果参照国际 VPDB 标准,每个样品分析 1~3 次,对于分析结果的重复性和准确性,通常使用已知 δ¹³C 值的实验室标准进行定期评估,分析误差小于±0.5%。

3 结果

3.1 正构烷烃分布特征

四方山天池湖泊沉积物中检测到的正构烷烃碳数分布范围为 nC₁₇~nC₃₃,短链正构烷烃 (<nC₂₁) 奇偶优势不明显,中链 (nC₂₃~nC₂₅) 和长链正构烷烃 (>nC₂₇) 则具有明显的奇碳优势 (图 4 和图 5)。正构烷烃主要的碳数分布模式有 4 种 (图 5):(1)单峰型,以 nC₂₇为主峰,短链相对丰度较低,中链正构烷烃与长链正构烷

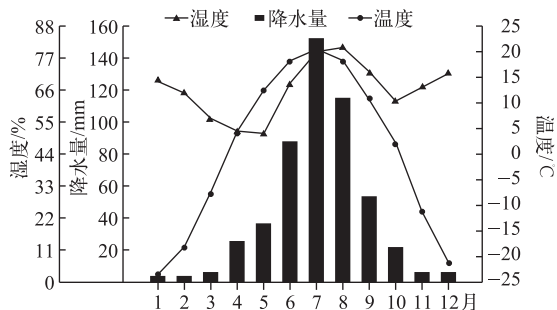


图 2 小二沟现代气象记录 (1981—2011 年)

Fig.2 Averaged monthly precipitation in Xiaoergou during 1981-2011

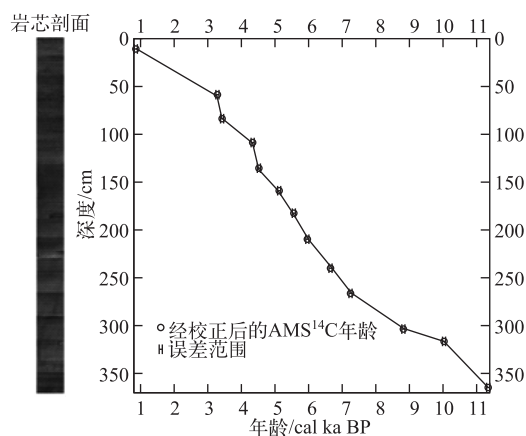


图 3 四方山天池的深度-年龄模式图^[33]

Fig.3 The depth-age model of the Lake Sifangshan sequence^[33]

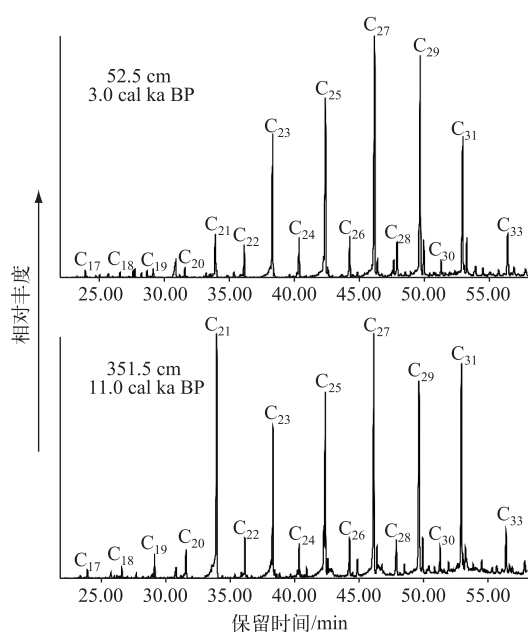


图4 四方山天池沉积物代表样品气相色谱图

Fig.4 Representative gas chromatogram of *n*-alkanes in the core of the Lake Sifangshan

烃中 $nC_{29} \sim nC_{31}$ 的相对丰度相差不大(图 5a); (2) 后峰型, 以 nC_{27} 为主峰, 短链和中链的相对丰度均较低, 长链正构烷烃相对丰度较高(图 5b); (3) 单峰型, 以 nC_{27} 为主峰, 短链相对丰度较低, 中链正构烷烃的相对丰度明显高于长链正构烷烃中的 $nC_{29} \sim nC_{31}$ (图 5c); (4) 双峰型, 前峰群以 nC_{21} 为主峰, 后峰群以 nC_{27} 为主峰(图 5d).

人们通常将沉积物中偶碳数正构烷烃的来源归因于微生物对藻类碎屑的改造、羧酸或其他脂类化合物的还原作用以及微生物的直接输入^[35], 因此, 本研究将只关注四方山天池湖泊沉积物中奇碳数正构烷烃在全新世以来的变化规律.

将每个样品 GS-MS 图谱中的各碳数正构烷烃峰高之和视为 100%, 并将各碳数正构烷烃峰高相对于总峰高的百分比视为其相对百分含量(%), 通过对全新世以来奇碳数正构烷烃相对百分含量沿剖面的变化情况进行统计、分析(图 6), 结果发现正构烷烃的碳链长度不同, 其相对百分含量差异很大. 全新世以来, 短链正构烷烃($nC_{17} \sim nC_{21}$) 变化趋势大体相同, 中链正构烷烃($nC_{23} \sim nC_{25}$) 变化模式大致相近, 长链正构烷烃($nC_{27} \sim nC_{33}$) 的演化则可分为两种类型, 正二十七烷(nC_{27}) 的变化趋势与正二十九烷

(nC_{29}) 一致, 正三十一烷(nC_{31}) 则与正三十三烷(nC_{33}) 演化模式相同.

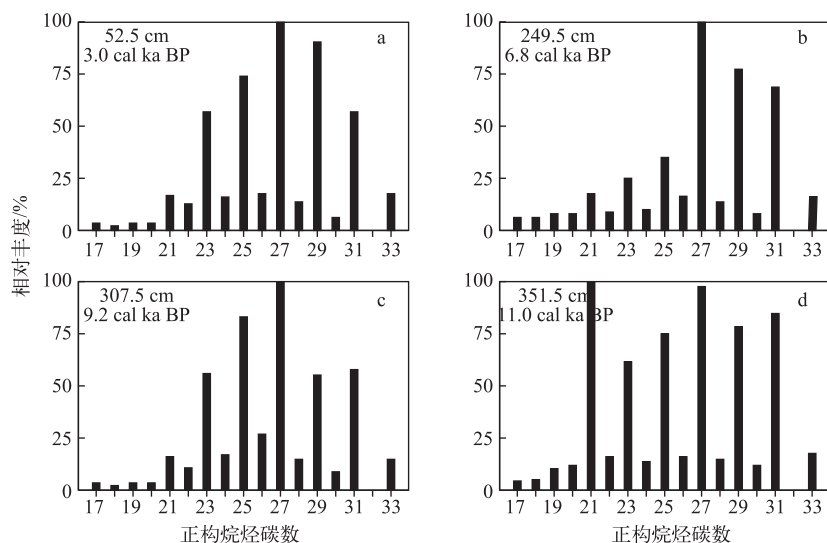


图5 四方山天池沉积物正构烷烃分布模式

Fig.5 Distribution pattern of *n*-alkanes of the sediments from Lake Sifangshan

3.2 全新世以来有机碳同位素的变化特征

3.2.1 全新世以来全岩有机碳同位素的变化特征 全新世以来, 四方山天池湖泊沉积物 $\delta^{13}C_{org}$ 在 $-28.11\text{‰} \sim -22.51\text{‰}$ 之间变化, 平均值为 -25.95‰ . 11.2—8.0 ka BP 是全新世以来 $\delta^{13}C_{org}$ 值最为偏正的时期, 变化范围

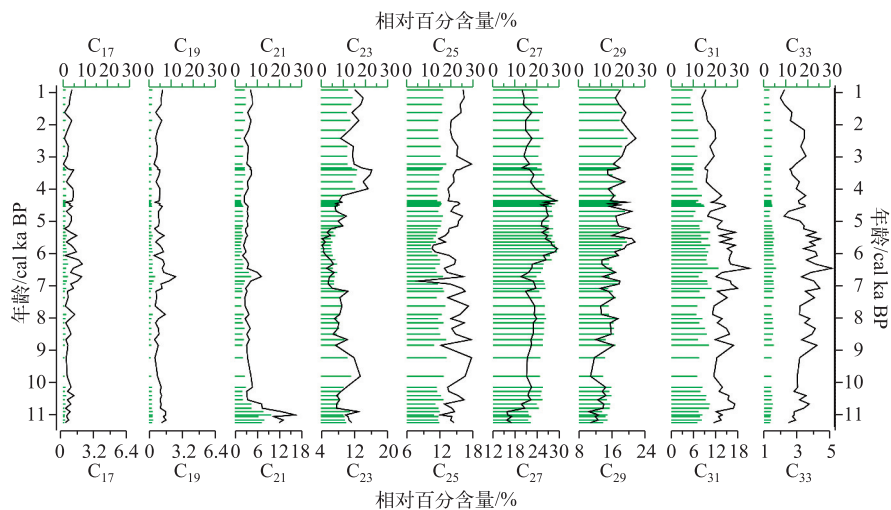


图6 全新世以来四方山天池湖泊沉积物中各链长正构烷烃相对百分含量的变化

Fig.6 Variations of relative percentage content of the *n*-alkanes in Lake Sifangshan during the Holocene

在 -26.77‰ ~ -22.51‰ 之间,平均值为 -24.87‰ 。8.0 ka BP 之后, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值呈现出逐渐偏负的趋势(-23.02‰ ~ -28.11‰),平均值为 -26.72‰ ^[33]。

3.2.2 全新世以来正构烷烃单体碳同位素的变化特征 进入全新世后,正构烷烃单体碳同位素值发生明显变化, $n\text{C}_{21}$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在10.8 ka BP 左右快速偏正,由 -41.5‰ 偏正至 -32.2‰ ,10.4 ka BP 后趋于相对稳定。中链正构烷烃($n\text{C}_{23}$ 、 $n\text{C}_{25}$)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化趋势大体相同,于10.8 ka BP 左右快速偏负, $\delta^{13}\text{C}_{23}$ 的变化幅度达到 -8.1‰ (-26.1‰ ~ -34.2‰); $\delta^{13}\text{C}_{25}$ 值由 -25.4‰ 偏负至 -30.3‰ ,10.2 ka BP 之后两者都呈现出继续偏负的趋势。长链正构烷烃($n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$ 和 $n\text{C}_{31}$)的单体碳同位素值与全岩碳同位素值($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)的变化极为相似(图7),大体上都表现出逐渐偏负的趋势。11.2~8.0 ka BP 是全新世以来长链正构烷烃单体碳同位素值最为偏正的阶段, $\delta^{13}\text{C}_{27}$ 值在 -30.2‰ ~ -24.1‰ 之间变化, $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 值变化范围为 -33.0‰ ~ -26.9‰ , $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 值则分布在 -32.9‰ ~ -30.5‰ 之间。

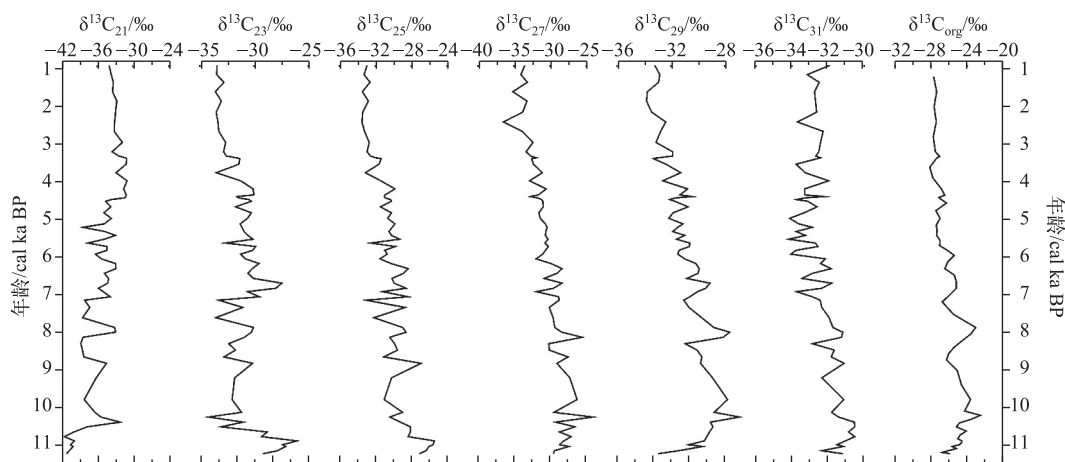


图7 全新世以来单体碳同位素的变化

Fig.7 Variations in carbon isotopic composition of individual compounds during the Holocene

4 讨论

4.1 湖泊沉积物中有机质的来源

藻类、水生植物(挺水、浮水和沉水植物)、湖边的陆生植物和微生物是湖泊沉积物中有机质的主要来源^[36]. 在沉积物有机质来源中,陆源和湖泊内源有机质的相对贡献受到湖泊形态、流域地形及陆生和水生初级生产力的显著影响^[37]. 正构烷烃具有饱和稳定的分子结构,是一种典型的生物标志物,广泛存在于植物及其他生物体内,不同生物来源的正构烷烃具有不同的分布特征^[38],因此利用正构烷烃碳链长度的分布情况可以粗略地估计沉积物中水生生物和陆生高等植物对有机质相对贡献的大小. 研究表明,来源于陆生高等植物的正构烷烃以长链烷烃为主,碳数主要分布在 $nC_{23} \sim nC_{33}$ 之间,具有明显的奇碳优势;来源于水生藻类和细菌的正构烷烃,碳数主要分布在 $nC_{15} \sim nC_{21}$ 之间,且奇偶优势不明显;中链正构烷烃($nC_{23} \sim nC_{25}$)主要来源于大型水生植物(沉水/浮水植物)^[31,39-41]. 尽管如此,在利用正构烷烃不同链长的分布特征来判断湖泊沉积物中有机质的来源时还需要多加小心,因为也有研究指出长链正构烷烃还可以来源于一些沉水植物^[42]和硅藻(如 *Rhizosolenia*)^[43]. 此外,泥炭藓和一些藻类也可以产生中链正构烷烃^[44-45].

四方山天池是一个封闭的火山口湖,湖泊沉积物因不会受到来自河流等其他因素的干扰而得以连续保存. 现在,四方山天池已经进入了湖泊演化的晚期,与幼年和壮年期的火山口湖不同,其湖泊水位较低,沉水植物繁茂,浮水植物几乎不发育,因此四方山天池湖泊沉积物中的中链正构烷烃主要来自湖泊中的沉水植物. 此外,陆生 C_3 植物在本区域陆生植被中占绝对主导地位^[33],故沉积物中长链正构烷烃主要来源于集水区内的陆生 C_3 植物以及湖泊周边生长的挺水和湿生植物,短链正构烷烃则主要来源于藻类和细菌的输入.

对全新世以来四方山天池湖泊沉积物中短链($nC_{17} \sim nC_{21}$)、中链($nC_{23} \sim nC_{25}$)和长链($nC_{27} \sim nC_{33}$)奇碳数正构烷烃相对百分含量进行统计分析,结果表明三者的相对百分含量都发生了变化(图8),揭示出在气候演化的不同阶段,陆生植物和水生植物对沉积物中有机质的贡献比例并不相同. 从四方山天池湖泊沉积物中正构烷烃碳数分布特征(图4和图5)及不同链长正构烷烃的相对百分含量来看(图8),其有机质来源于陆生植物和水生植物的共同输入,且以陆生植物的贡献占主导.

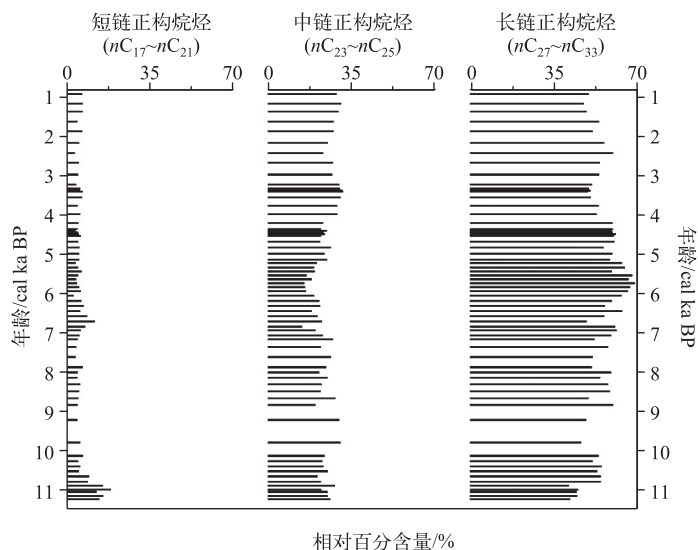


图8 全新世以来四方山天池湖泊沉积物中短链、中链、长链奇碳数正构烷烃相对百分含量的变化

Fig.8 Variations of relative percentage contents of the short-chain, mid-chain and long-chain odd carbon n -alkanes in Lake Sifangshan during the Holocene

4.2 四方山天池沉积物记录的全新世以来湖泊环境及区域气候演变

研究表明,在陆生植被以 C_3 植物为主的区域,除极端湿润的环境外,长链正构烷烃的加权平均值 ($\delta^{13}C_{27-31}$) 与区域有效湿度呈显著负相关关系,是指示区域干旱程度的有效指标^[31,46-48]. 全新世以来,四方山天池湖泊沉积物中 $\delta^{13}C_{27-31}$ 值逐渐偏负,与北纬 65° 夏季太阳辐射量^[49] 表现出明显的一致性(图 9),指示在轨道尺度上,四方山天池区域有效湿度受太阳辐射的控制,太阳辐射越强,区域有效湿度越低. 与四方山天池纬度大致相同,且地理位置相近的呼伦湖沉积记录显示,全新世以来呼伦湖湖区温度在北半球夏季太阳辐射量变化的驱动下呈现出逐渐降低的趋势^[50](图 9). 鉴于全球温度的地带性分布主要表现为纬度地带性,而且呼伦湖(湖面海拔 545.6 m)和四方山天池的海拔相差不大,因此,四方山天池区域温度变化特征可能与呼伦湖湖区相似. 现代气象记录显示,四方山天池区域湿度的变化受温度的影响很大,即使在月平均降水量很低的 1 和 12 月,其湿度仍然很高(图 2),所以,太阳辐射在轨道尺度上对四方山天池区域有效湿度的控制作用可能体现在其对四方山天池湖区温度的驱动上. 全新世以来,北半球夏季太阳辐射量逐渐降低^[49],进而导致四方山天池区域温度总体呈现出下降的趋势,区域蒸发作用随之减弱、有效湿度增加.

除长链正构烷烃单体碳同位素之外,人们还常常用 Paq 、 $LPTP$ 、 ACL_{27-33} 和 CPI 等指标来重建湖泊沉积物记录的气候环境变化规律和湖泊自身演化历史. Paq 指数 ($Paq = (nC_{23} + nC_{25}) / (nC_{23} + nC_{25} + nC_{29} + nC_{31})$) 最先由 Ficken 等^[40] 提出,并用以判断沉水、浮水等大型水生植物和挺水植物、陆生高等植物对湖泊沉积物中正构烷烃的贡献比例. 后来,人们常利用 Paq 指数来评估湖泊水位、湖泊和泥炭沉积物中水分丰度以及区域气候的变化. 一般来说, Paq 值降低表明沉水植物/浮游植物对湖泊沉积物中有机质的贡献比例降低,指示湖泊水面收缩、水位下降^[11,14,51-52].

为了更好地探究湖泊营养状态的演变过程,Chu 等^[46] 提出了用于评价湖泊营养状态的指标—— $LPTP$ 指数, $LPTP = (nC_{17} + nC_{19} + nC_{21} + nC_{23} + nC_{25}) / (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33})$. 贫营养湖中的营养物质贫乏,藻类和水生植物的生产力较低, $LPTP$ 值也低;相反,富营养湖中的营养物质丰富,藻类和水生植物的生产力较高, $LPTP$ 值也较高. 湖泊营养状态会受到湖泊水体翻转作用的影响,一般在湖泊水体翻转作用较强的时期,底部的营养物质会随之上翻,湖泊的初级生产力较高^[31]. 湖泊在温度接近 $4^\circ C$ 时密度最大,当密度随深度增加时,湖泊水体稳定;密度随深度减小时,湖泊水体发生翻转.

正构烷烃平均碳链长度 ($ACL_{27-33} = \sum (i \cdot nC_i) / \sum nC_i, i = 27, 28, \dots, 33$) 是各链长正构烷烃相对丰度的加权平均值^[53]. 人们曾利用平均碳链长度来反映源区温度、降水量、干旱程度或植物蒸腾作用的变化^[53-59]. 然而,现代分子有机地球化学研究显示,正构烷烃 nC_{27} 和 nC_{29} 主峰主要与木本植物有关, nC_{31} 和 nC_{33} 主峰则主要来自草本植物^[60-61],因此,湖泊沉积物中正构烷烃平均碳链长度的变化首先要受到区域植被组合的制约. 考虑到草本和木本植物都会产生相对丰度较高的 nC_{29} 和 nC_{31} ^[62],而且挺水植物来源的正构烷烃主峰碳也为 nC_{29} 或 nC_{31} ^[40],因此,在本研究中我们用 nC_{27}/nC_{33} 代替 $(nC_{27} + nC_{29}) / (nC_{31} + nC_{33})$ 来粗略估计集水区内陆生植物中木本植物和草本植物的相对比例,在图 9 中用 $Tree/Grass$ 来表示. 全新世以来,四方山天池湖泊沉积物中正构烷烃 ACL_{27-33} 值变化不大,且与 $Tree/Grass$ 呈显著的负相关关系 ($r = -0.91$) (图 9),陆生植被中木本植物所占比例增加时, ACL_{27-33} 值降低;陆生植被中草本植物比例增加时, ACL_{27-33} 值升高. 因此,四方山天池湖泊沉积物中正构烷烃 ACL_{27-33} 值的变化主要受区域陆生植被组合变化的控制.

CPI 值(碳优势指数)是表示奇偶碳数正构烷烃相对量的指标,其计算公式为:

$$CPI = 0.5 \times [(nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{22} + nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30}) + (nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32})]$$

CPI 值曾被用于指示藻类、细菌、维管束陆生植物和石油等对正构烷烃的贡献^[63]. 之后,人们逐渐发现 CPI 值不仅与烷烃的来源有关,而且会受到气候的影响,冷干的气候条件下 CPI 值较高,暖湿的气候条件下 CPI 值较低^[11,54,64]. 但是,也有学者指出表土长链正构烷烃 CPI 值与植被类型变化无关^[65],主要受控于气候的干湿状况,地质记录的 CPI 值可以作为指示干旱程度的古气候指标^[66]. 本研究中, CPI 值与指示区域有效湿度的 $\delta^{13}C_{27-31}$ 值相关系数为 -0.51 ,相关性较好,表明在四方山天池区域 CPI 值可以作为指示干旱程度的气候代用指标.

根据上述气候代用指标的变化,将全新世以来四方山天池湖泊环境及其区域气候演化划分为如下 5 个

阶段:

(1)第V阶段(11.2—8.0 ka BP).本阶段是全新世以来 $\delta^{13}\text{C}_{27-31}$ 值最为偏正的时期,指示区域有效湿度较低,同时,较强的太阳辐射导致区域温度较高,总体表现为暖干的气候特征. 这与中国北方呼伦湖^[50]、达里湖^[13]和哈尼泥炭^[14]中暖干的早全新世记录一致,而与董哥洞 $\delta^{18}\text{O}$ 记录不同^[67-68],为早全新世东亚季风并未达到其鼎盛时期,未能达到现代季风的北缘的观点^[21-24]提供了新的证据. 虽然,全新世早期海平面明显上升,热带西太平洋温度在强烈的夏季太阳辐射的作用下持续升高,为东亚夏季风提供了更多的水汽,然而,由于早全新世北半球高纬地区仍有较大规模的冰盖残存,从而使北太平洋极地锋面迟迟不能北撤,进而抑制了夏季风锋面向北推进^[22-23].

Paq 值波动明显,指示湖泊水位变化频繁. *LPTP* 值于 10.9 ka BP 左右快速降低,这主要与湖泊中藻类生物量迅速降低有关(图 8),可能是因为较强的太阳辐射导致周围山地冰雪融化,进而使湖泊表层水密度增加,湖水翻转作用较强,湖泊营养状态较好,藻类的生产力较高,*LPTP* 值较高;10.9 ka BP 之后,湖泊表层水密度下降,湖水翻转作用减弱,湖泊向贫营养湖转化,湖泊藻类的生产力急剧降低(图 6),*LPTP* 值逐渐降低. 10.6—8.0 ka BP 期间的 *Tree/Grass* 值比 11.2—10.6 ka BP 期间略高,指示陆生 C_3 植物中木本植物比例有所增加,由于本阶段区域有效湿度较低,因此,木本植被比例的增大可能与积温增加有关.

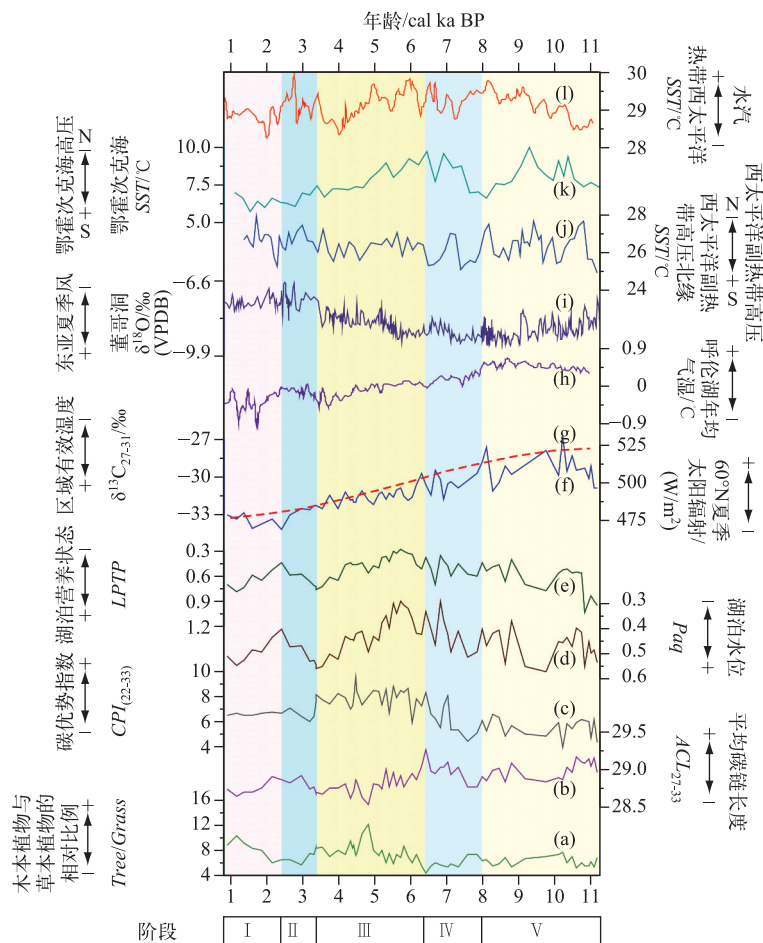


图9 四方山天池全新世以来各项气候代用指标的变化规律及其与其他气候记录的对比

Fig.9 Comparison of the climate proxies in Lake Sifangshan with other climate records during the Holocene

(2)第Ⅳ阶段(8.0—6.4 ka BP).中国东北地区夏季降水主要受两个高压系统的控制,一个是西太平洋副热带高压,另一个是鄂霍次克海高压,夏季,四方山天池湖区不仅受到东南季风的影响,还会受到东北季风的影响,东北季风会直接将大量来自鄂霍次克海的水汽带到这里(图1)^[14,31,46,69].北太平洋海表温度增加会导致西太平洋副热带高压北移,从而使季风雨带向北延伸,进而使东北地区降水增加.另外,鄂霍次克海海表温度的降低则会使鄂霍次克海高压加强,进而使东北季风增强,为东北地区带来更多的气水^[46].

本阶段, $\delta^{13}\text{C}_{27-31}$ 值逐渐偏负,指示区域有效湿度增加.如图9所示,在此期间,热带西太平洋温度逐渐降低^[70],西太平洋副热带高压北缘海域海表温度波动明显^[71],东亚季风呈现出逐渐减弱的趋势^[67],而且,鄂霍次克海温度升高^[72],东北季风带来的水汽减少,四方山天池在这些因素的影响下,其区域降水量可能会所有下降.*Paq*值波动下降,水生植物对湖泊沉积物中有机质贡献比例降低,指示湖泊水位下降、水面收缩,这为区域降水量的下降提供了佐证.太阳辐射量降低,与四方山天池纬度相近、且地理位置相距不远的呼伦湖孢粉记录也表明,此期间温度明显下降(图9)^[22],因此,四方山天池湖泊沉积物所记录的区域有效湿度的增加可能是由于温度下降引起的蒸发作用降低所致.*Tree/Grass*略有降低,*ACL*₂₇₋₃₃值增加,指示区域内陆生 C_3 植物中草本植物比例略有增加.*LPTP*指数变化不明显,表明湖泊初级生产力变化不大,湖泊营养状态较为稳定.

(3)第Ⅲ阶段(6.4—3.4 ka BP). $\delta^{13}\text{C}_{27-31}$ 值继续偏负,指示区域有效湿度继续增加.在此期间,董哥洞石笋记录氧同位素记录显示东南季风与上一阶段相比势力有所减弱^[67],然而,鄂霍次克海海表温度逐渐降低^[72]、鄂霍次克海高压加强并向南移动,东北季风可以为东北地区带来更多的降水,湖泊水位上升、水面扩大,*Paq*值随之逐渐升高.呼伦湖孢粉记录表明此期间温度继续下降^[22],因此,本时期区域有效湿度继续升高可能同时受到区域降水量增加和区域温度下降的影响.*Tree/Grass*显著增加,*ACL*₂₃₋₃₃值明显降低,指示陆生 C_3 植物组成发生显著变化,木本植物扩张,草本植物比例相对收缩,这些可能都与本时期区域有效湿度继续增加有关.*LPTP*值逐渐升高,湖泊初级生产力增加,湖泊营养状态发生好转,这可能与湖泊表层温度降低、湖泊水体上下温差增大而造成的湖泊水体翻转作用增强有关.

(4)第Ⅱ阶段(3.4—2.4 ka BP).区域有效湿度继续增加($\delta^{13}\text{C}_{27-31}$ 值逐渐偏负),*Paq*值逐渐回落,从0.56下降至0.40,指示湖泊水位下降、水面收缩.董哥洞氧同位素记录显示,在此期间,东南季风势力与上一阶段相比明显减弱^[67],然而,鄂霍次克海海表温度继续降低^[72]、鄂霍次克海高压加强并继续向南移动、东北季风增强为四方山天池带来更多的水汽,西太平洋副热带高压北缘海域海表温度略高于上一阶段^[71]、西太平洋副热带高压北移,致使四方山天池区域降水量增加.此外,呼伦湖沉积物孢粉记录显示,本阶段区域年均气温略有回升^[22].因此,本时期区域有效湿度继续升高可能主要受到区域降水量增加的影响,期间湖泊水位的下降可能与温度回升有关.温度回升、湖泊水位下降均会导致湖泊水体翻转作用减弱,湖泊营养状态发生贫化,*LPTP*值降低,湖泊初级生产力下降.*Tree/Grass*比值迅速降低,*ACL*₂₇₋₃₃值快速增加,陆生 C_3 植物中草本植物比例升高.

(5)第Ⅰ阶段(2.4—0.9 ka BP以来).与上一阶段相比, $\delta^{13}\text{C}_{27-31}$ 值更为偏负,指示区域有效湿度较高.*Paq*值逐渐增加,表明湖泊水位上升、水面扩张.在此期间,东南季风势力略有加强^[67](图9),西太平洋副热带高压北缘海域海表温度在波动中有所升高^[71].四方山天池区域降水量受二者影响,可能会有所增加.呼伦湖孢粉记录显示此期间温度继续下降,且达到全新世以来最低值^[22].故该阶段区域有效湿度继续升高可能同时受到区域降水量增加和区域温度下降的影响.*LPTP*值升高,指示湖泊初级生产力增加,湖泊营养状态发生好转,这可能与湖泊水位升高和温度降低有关.*Tree/Grass*比值逐渐增加,*ACL*₂₇₋₃₃值下降,陆生 C_3 植物中木本植物比例增加.

5 结论

四方山天池湖泊沉积物中有机质来源于陆生植物和水生植物的共同输入,并以陆生植物贡献为主,其正构烷烃的分布特征及其单体碳同位素组成记录了全新世以来四方山天池湖泊环境的变迁及区域气候的演化历史.11.2—8.0 ka BP:区域有效湿度较低,陆生 C_3 植物中木本植物比例略有增加,湖泊水位频繁波动,湖泊初级生产力下降,湖泊营养状态发生贫化;8.0—6.4 ka BP:区域有效湿度增加,陆生 C_3 植物中草本植物

比例略有增大,湖泊水面收缩、水位下降,湖泊初级生产力变化不大,湖泊营养状态较为稳定;6.4—3.4 ka BP:区域有效湿度比上一阶段更高,木本植物扩张,草本植物比例相对收缩,湖泊水位上升、水面扩大,湖泊初级生产力增加,湖泊营养状态发生好转;3.4—2.4 ka BP:区域有效湿度继续增加,陆生 C_3 植物中草本植物比例升高,湖泊水位下降、水面收缩,湖泊初级生产力下降,湖泊营养状态发生贫化;2.4—0.9 ka BP:区域有效湿度较高,陆生 C_3 植物中木本植物逐渐增加,湖泊水位上升、水面扩张,湖泊初级生产力增加,湖泊营养状态有所好转。区域和全球气候代用记录的对比研究表明,全新世四方山天池区域有效湿度的变化在轨道尺度上受控于北半球太阳辐射量的变化。四方山天池地区全新世以来的气候演化既与中国东北地区其他高分辨率气候记录有较好的一致性,也存在着差异性,表现出独有的区域气候特征。

致谢:正构烷烃分布特征的测定与分析得到了中国科学院地质地球所兰州油气资源研究中心王永莉研究员、王作栋工程师和吴应琴工程师的帮助,正构烷烃单体碳同位素的测定得到了中国科学院地质地球所兰州油气资源研究中心李中平研究员、邢蓝田博士和王希彬同学的帮助,特此表示感谢!

6 参考文献

- [1] Xian Feng, Zhou Weijian, Yu Huagui. The abrupt changes and periodicities of climate during Holocene. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2006, **26**(5): 109-115. [鲜锋, 周卫健, 余华贵. 全新世气候系统的突变及周期性. 海洋地质与第四纪地质, 2006, **26**(5): 109-115.]
- [2] O'Brien SR, Mayevoski PA, Meeker LD *et al.* Complexity of Holocene climate as reconstructed from a Greenland ice core. *Science*, 1995, **270**: 1962-1964.
- [3] Baker PA, Seltze GO, Fritz SC *et al.* The History of South American tropical precipitation for the past 25,000 years. *Science*, 2001, **291**: 640-643.
- [4] Luekge A, Doose-Rolinski H, Khhan AA *et al.* Monsoonal variability in the northeastern Arabian Sea during the past 5000 years: Geochemical evidence from laminated sediment. *Paleogeography Paleoclimatology Paleoecology*, 2001, **167**: 173-186.
- [5] McDermott F, Matthey DP, Hawkesworth C. Centennial-scale Holocen climate variability revealed by a high-resolution speleothem $\delta^{18}O$ record from SW Ireland. *Science*, 2001, **294**: 1328-1331.
- [6] Shi Yafeng, Kong Zhaochen, Wang Sumin *et al.* The Holocene Megathermal climate and environment in China. *Science in China; Series B*, 1993, **23**(8): 865-873. [施雅风, 孔昭宸, 王苏民等. 中国全新世大暖期鼎盛阶段的气候与环境. 中国科学; B 辑, 1993, **23**(8): 865-873.]
- [7] An Zhisheng, Porter SC, Wu Xihao *et al.* Holocene optimum in Central and East China and East Asian summer monsoon evolution. *Chinese Science Bulletin*, 1993, **38**(14): 1302-1305. [安芷生, 波特 SC, 吴锡浩等. 中国中、东部全新世气候适宜期与东亚夏季风变迁. 科学通报, 1993, **38**(14): 1302-1305.]
- [8] Wu Xihao, An Zhisheng, Wang Sumin *et al.* The temporal and spatial variation of East Asian summer monsoon in Holocene Optimum in China. *Quaternary Sciences*, 1994, (1): 24-37. [吴锡浩, 安芷生, 王苏民等. 中国全新世气候适宜期东亚夏季风时空变迁. 第四纪研究, 1994, (1): 24-37.]
- [9] Wang YJ, Cheng H, Edwards RL *et al.* A high-resolution absolute-dated late pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science*, 2001, **294**: 2345-2348.
- [10] Chen CTA, Lan CH, Lou JY *et al.* The dry Holocene Megathermal in Inner Mongolia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2003, **193**(2): 181-200.
- [11] Zhou W, Xie S, Meyers PA *et al.* Reconstruction of late glacial and Holocene climate evolution in southern China from geolipids and pollen in the Dingnan peat sequence. *Organic Geochemistry*, 2005, **36**: 1272-1284.
- [12] An CB, Feng ZD, Barton L. Dry or humid? Mid-Holocene humidity changes in arid and semi-arid China. *Quaternary Science Reviews*, 2006, **25**(S3-4): 351-361.
- [13] Xiao JL, Si B, Zhai DY *et al.* Hydrology of Dali Lake in central-eastern Inner Mongolia and Holocene East Asian monsoon variability. *Journal of Paleolimnology*, 2008, **40**: 519-528.
- [14] Zhou W, Zheng Y, Meyers PA *et al.* Postglacial climate change record in biomarker lipid compositions of the Hani peat sequence, Northeastern China. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, **294**(1/2): 37-46.
- [15] Wu J, Liu Q, Wang L *et al.* Vegetation and Climate Change during the Last Deglaciation in the Great Khingan Mountain,

- Northeastern China. *PLoS One*, 2016, **11**(1): e0146261. DOI: 10.1371/journal.pone.0146261.
- [16] Schettler G, Liu Q, Mingram J *et al.* Palaeovariations in the East-Asian monsoon regime geochemically recorded in varved sediments of Lake Sihailongwan (Northeast China, Jinlin province). Part 1: Hydrological conditions and dust flux. *Journal of Paleolimnology*, 2006, **35**(2): 239-270.
- [17] Chu GQ, Sun Q, Wang XH *et al.* A 1600 year multiproxy record of paleoclimatic change from varved sediments in Lake Xiaolongwan, North Eastern China. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2009, **114**(114): 2191-2196.
- [18] Panizzo VN, Mackay AW, Rose NL *et al.* Recent palaeolimnological change recorded in Lake Xiaolongwan, northeast China: Climatic versus anthropogenic forcing. *Quaternary International*, 2013, **290-291**: 322-334.
- [19] Hong B, Liu CQ, Lin QH *et al.* Temperature evolution from the $\delta^{18}\text{O}$ record of Hani peat, Northeast China, in the last 14000 years. *Science in China(Series D): Earth Sciences*, 2009, **39**(5): 626-637.
- [20] Hong B, Hong YT, Lin QH *et al.* Anti-phase oscillation of Asian monsoons during the Younger Dryas period: Evidence from peat cellulose $\delta^{13}\text{C}$ of Hani, Northeast China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2010, **297**(1): 214-222.
- [21] Xiao JL, Chang ZC, Si B *et al.* Partitioning of the grain-size components of Dali Lake core sediments: Evidence for lake-level changes during the Holocene. *Journal of Paleolimnology*, 2009, **42**(2): 249-260.
- [22] Wen RL, Xiao JL, Chang ZC *et al.* Holocene precipitation and temperature variations in the East Asian monsoonal margin from pollen data from Hulun Lake in northeastern Inner Mongolia, China. *Boreas*, 2009, **39**(2): 262-272.
- [23] Wen RL, Xiao JL, Chang ZC *et al.* Holocene climate changes in mid-high-Latitude-monsoon margin reflected by the pollen record from Hulun Lake, northeastern InnerMongolia. *Quaternary Research*, 2010, **73**(2): 293-303.
- [24] Xiao JL, Chang ZC, Wen RL *et al.* Holocene weak monsoon intervals indicated by low lake levels at Hulun Lake in the monsoonal margin region of northeastern Inner Mongolia, China. *The Holocene*, 2009, **19**(6): 899-908.
- [25] Liu Qiang, Li Qian, Wang Luo *et al.* Stable carbon isotope record of bulk organic matter from a sediment core at Moon Lake in the middle part of the Da Xing'an Range Northeast China during the last 21ka B. P.. *Quaternary Sciences*, 2010, **30**(6): 1069-1077. [刘强, 李倩, 旺罗等. 21ka B. P. 以来大兴安岭中段月亮湖沉积物全岩有机碳同位素组成变化及其古气候意义. 第四纪研究, 2010, **30**(6): 1069-1077.]
- [26] Wang XC, Druffel ERM, Griffin S *et al.* Radiocarbon studies of organic compound classes in plankton and sediment of the northeastern Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, **62**(8): 1365-1378.
- [27] Eglinton TI, Eglinton G. Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth & Planetary Science Letters*, 2008, **275**(1/2): 1-16.
- [28] Castañeda IS, Schouten S. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments. *Quaternary Science Reviews*, 2011, **30**: 2845-3218.
- [29] Fan Qicheng, Zhao Yongwei, Sui Jianli *et al.* Studies on Quaternary volcanism stages of Nuomin river area in the Great Xing'an Range: Evidence from petrology, K-Ar dating and volcanic geology features. *Acta Petrologica Sinica*, **28**(4): 1092-1098. [樊祺诚, 赵勇伟, 隋建立等. 大兴安岭诺敏河第四纪火山岩分期: 岩石学、年代学与火山地质特征. 岩石学报, 2012, **28**(4): 1092-1098.]
- [30] Zhao Yongwei, Fan Qicheng, Bai Zhida *et al.* Quaternary volcanism in the Nuomin River and Kuile River area of the Greater Hinggan Mountains. *ScienceChina: Earth Sciences*, 2013, **56**: 173-181. DOI: 10.1007/s11430-012-4544-7. [赵勇伟, 樊祺诚, 白志达等. 大兴安岭诺敏河-奎勒河地区第四纪火山活动研究. 中国科学: 地球科学, 2013, **43**(9): 1464-1473.]
- [31] Sun Q, Xie MM, Shi LM *et al.* Alkanes, compound-specific carbon isotope measures and climate variation during the last millennium from varved sediments of Lake Xiaolongwan, northeast China. *Journal of Paleolimnology*, 2013, **50**(3): 331-344.
- [32] Chen F, Xu Q, Chen J *et al.* East Asian summer monsoon precipitation variability since the last deglaciation. *Scientific Reports*, 2015, **5**. DOI: 10.1038/srep11186.
- [33] Liu Jiali, Liu Qiang, Chu Guoqiang *et al.* Sediment record at Lake Sifangshan in the central northern part of the Great Xing'an range, Northeast China since 15.4 ka BP. *Quaternary Sciences*, 2015, **35**(4): 901-912. [刘嘉丽, 刘强, 储国强等. 大兴安岭四方山天池 15.4 ka BP 以来湖泊沉积记录. 第四纪研究, 2015, **35**(4): 901-912.]
- [34] Reimer PJ, Bard E, Bayliss A *et al.* Intcal13 and marine13 radiocarbon age calibration curves 0-50,000 years cal BP. *Ra-*

- diocarbon*, 2013, **55**(4): 1869-1887.
- [35] Wang Y, Fang X, Zhang T *et al.* Predominance of even carbon-numbered *n*-alkanes from lacustrine sediments in Linxia Basin, NE Tibetan Plateau: Implications for climate change. *Applied Geochemistry*, 2010, **25**(10): 1478-1486.
 - [36] Silva LSVD, Piovano EL, Azevedo DDA *et al.* Quantitative evaluation of sedimentary organic matter from Laguna Mar Chiquita, Argentina. *Organic Geochemistry*, 2008, **39**(4): 450-464.
 - [37] Meyers PA, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry: An overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 1993, **20**(7): 867-900.
 - [38] Lin Xiao, Zhu Liping, Wang Junbo *et al.* Sources and spatial distribution character of *n*-alkanes in surface sediments of Nam Co on the Tibetan Plateau. *J Lake Sci*, 2009, **21**(5): 654-662. DOI:10.18307/2009.0507. [林晓, 朱立平, 王君波等. 西藏纳木错表层沉积物中正构烷烃的来源与空间分布特征. 湖泊科学, 2009, **21**(5): 654-662.]
 - [39] Cranwell PA. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Organic Geochemistry*, 1987, **11**(87): 513-527.
 - [40] Ficken KJ, Li B, Swain DL *et al.* An *n*-alkane proxy for the sedimentary inputs of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 2000, **31**(00): 745-749.
 - [41] Mark P, Nikolai P, Matthew H *et al.* Arctic hydrology during global warming at the Palaeocene/Eocene thermal maximum. *Nature*, 2006, **442**(7103): 671-675.
 - [42] Liu WG, Yang H, Wang HY *et al.* Carbon isotope composition of long chain leaf wax *n*-alkanes in lake sediments: A dual indicator of paleoenvironment in the Qinghai-Tibet Plateau. *Organic Geochemistry*, 2015, **83/84**: 190-201.
 - [43] Damsté JSS, Rijpstra WIC, Schouten S *et al.* A C₂₅ highly branched isoprenoid alkene and C₂₅ and C₂₇ *n*-polyenes in the marine diatom *Rhizosolenia setigera*. *Organic Geochemistry*, 1999, **30**(30): 95-100.
 - [44] Gelpi E, Oró J, Schneider HJ *et al.* Olefins of highmolecular weight in two microscopic algae. *Science*, 1968, **161**(3842): 700-702.
 - [45] Baas M, Pancost R, Geel BV *et al.* A comparative study of lipids in Sphagnum species. *Organic Geochemistry*, 2000, **31**(6): 535-541.
 - [46] Chu G, Sun Q, Xie M *et al.* Holocene cyclic climatic variations and the role of the Pacific Ocean as recorded in varved sediments from northeastern China. *Quaternary Science Reviews*, 2014, **102**: 85-95.
 - [47] Stevenson BA, Kelly EF, McDonald EV *et al.* The stable carbon isotope composition of soil organic carbon and pedogenic carbonates along a bioclimatic gradient in the Palouse region, Washington State, USA. *Geoderma*, 2005, **124**(1/2): 37-47.
 - [48] Wang G, Li J, Liu X *et al.* Variations in carbon isotope ratios of plants across a temperature gradient along the 400 mm isohline of mean annual precipitation in north China and their relevance to paleovegetation reconstruction. *Quaternary Science Reviews*, 2013, **63**(1): 39-43.
 - [49] Berger A, Loutre MF. Insolation values for the climate of the last 10 million years. *Quaternary Science Reviews*, 1991, **10**(4): 297-317.
 - [50] Zhai D, Xiao J, Zhou L *et al.* Holocene East Asian monsoon variation inferred from species assemblage and shell chemistry of the ostracodes from Hulun Lake, Inner Mongolia. *Quaternary Research*, 2011, **75**(3): 512-522.
 - [51] Seki O, Meyers PA, Kawamura K *et al.* Hydrogen isotopic ratios of plant wax *n*-alkanes in a peat bog deposited in northeast China during the last 16 kyr. *Organic Geochemistry*, 2009, **40**(6): 671-677.
 - [52] Pu Y, Zhang HC, Lei GL *et al.* Climate variability recorded by *n*-alkanes of paleolake sediment in Qaidam Basin on the northeast Tibetan Plateau in late MIS3. *Science China Earth Science*, 2010, **53**(6): 863-870.
 - [53] Gagosian RB, Peltzer ET, Merrill JT. The importance of atmospheric input of terrestrial organic material to deep sea sediments. *Organic Geochemistry*, 1986, **10**(4/5/6): 661-669.
 - [54] Zhang Z, Zhao M, Eglinton G *et al.* Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr. *Quaternary Science Review*, 2006, **25**(5/6): 575-594.
 - [55] Simoneit BRT, Sheng GY, Chen XJ *et al.* Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmospheric Environment Part A General Topics*, 1991, **25**(10): 2111-2129.
 - [56] Schefuß E, Ratmeyer V, Stuut JWB *et al.* Carbon isotope analysis of *n*-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, **67**(10): 1757-1767.

- [57] Dodd RS, Afzal-Rafii ZA. Habitat-related adaptive properties of plant cuticular lipids. *Evolution*, 2000, **54**(4): 1438-1444.
- [58] Dodd RS, Poveda MM. Environmental gradients and population divergence contribute to variation in cuticular wax composition in *Juniperus communis*. *Biochemical Systematics and Ecology*, 2003, **31**(11): 1257-1270.
- [59] Zhang Jie, Jia Guodong. Application of plant-derived *n*-alkanes and their compound specific hydrogen isotopic composition in paleoenvironment research. *Advances in Earth Science*, 2009, **24**(8): 874-881. [张杰, 贾国东. 植物正构烷烃及其单体氢同位素在古环境研究中的应用. *地球科学进展*, 2009, **24**(8): 874-881.]
- [60] Cranwell PA. Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology*, 1973, **3**(3): 259-265.
- [61] Xie SC, Nott CJ, Avsejs LA *et al.* Palaeoclimate records in compound-specific δD values of a lipid biomarker in ombrotrophic peat. *Organic Geochemistry*, 2000, **31**(10): 1503-1507.
- [62] Bush RT, Mcinerney FA. Leaf wax *n*-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, **117**(117): 161-179.
- [63] Bray EE, Evans ED. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1961, **22**(1): 2-15.
- [64] Ishiwatari R, Hirakawa Y, Uzaki M *et al.* Organic geochemistry of the Japan Sea sediments-I: Bulk organic matter and hydrocarbon analyses of Core KH-79-3, C-3 from the Oki Ridge for paleoenvironment assessments. *Journal of Oceanography*, 1994, **50**(2): 179-195.
- [65] Rao Zhiguo, Jia Guodong, Zhu Zhaoyu *et al.* The spatial change character of $\delta^{13}C$ of total of organic matter and $\delta^{13}C$ of long-chain *n*-alkanes of the surface soil across east China and their paleoenvironmental significance. *Chinese Science Bulletin*, 2008, **53**(17): 2077-2084. [饶志国, 贾国东, 朱照宇等. 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*, 2008, **53**(17): 2077-2084.]
- [66] Luo P, Peng PA, Lü HY *et al.* Latitudinal variations of CPI values of long-chain *n*-alkanes in surface soils: Evidence for CPI as a proxy of aridity. *Science China: Earth Sciences*, 2012, **55**(7): 1134-1146.
- [67] Dykoski CA, Edwards RL, Cheng H *et al.* A high-resolution, absolute-dated Holocene and deglacial Asian monsoon record from Doney Cave, China. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, **233**(s1-2): 71-86.
- [68] Wang YJ, Cheng H, Edwards RL *et al.* The Holocene Asian monsoon: Link to solar changes and North Atlantic climate. *Science*, 2005, **308**: 854-857.
- [69] Wang Y. Effects of blocking anticyclones in Eurasia in the rainy season (Meiyu/Baiu season). *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 1992, **70**(5): 929-951.
- [70] Stott L, Cannariato K, Thunell R *et al.* Decline of surface temperature and salinity in the western tropical Pacific Ocean in the Holocene epoch. *Nature*, 2004, **431**(7004): 56-59.
- [71] Sun Y, Oppo DW, Xiang R *et al.* Last deglaciation in the Okinawa Trough: Subtropical northwest Pacific link to Northern Hemisphere and tropical climate. *Paleoceanography*, 2005, **20**(4): 307-323.
- [72] Max L, Riethdorf JR, Tiedemann R *et al.* Sea surface temperature variability and sea-ice extent in the subarctic northwest Pacific during the past 15,000 years. *Paleoceanography*, 2012, **27**(3): 151-155.