第 90 卷　第 5 期
2016年5月 1030～1039

地　质　学　报　ACTA GEOLOGICA SINICA

Vol. 90 No. 5 2016
May 1030～1039

青藏高原东北部尕海湖沉积物中正构烷烃及其氢同位素组成与有机质源指示意义

段毅[1,2)]，吴应忠[1,3)]，赵阳[1,3)]

1）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，
中国科学院油气资源研究重点实验室和甘肃省油气资源研究重点实验室，兰州，730000；
2）长安大学地球科学与资源学院，西安，710054；3）中国科学院大学，北京，100049

内容提要：系统采集了位于青藏高原东北部的尕海湖淡水湖泊沉积物，对沉积物中正构烷烃及其氢同位素进行了分析，研究了沉积物中正构烷烃及其氢同位素组成，探讨了它们的来源。研究结果表明，尕海湖沉积物中正构烷烃分布反映了它们来自水生和陆生植物。尕海湖沉积正构烷烃氢同位素组成平均值为－221.9‰～－190.5‰。C_{21}～C_{33}奇碳数正构烷烃 δD 值明显地将样品划分为两种类型。类型Ⅰ样品的 C_{21}～C_{33}奇碳数正构烷烃平均 δD 值明显地高于类型Ⅱ样品。类型Ⅰ沉积正构烷烃 δD 值分布特征反映了它们主要来自尕海湖水生植物；类型Ⅱ沉积物中正构烷烃 δD 值特征指示了它们主要来自研究区陆生草本植物。提出了具有 δD 值低、丰度高和 CPI 值低的中等链长正构烷烃起源于改造陆源草本植物的细菌。研究成果证实了沉积正构烷烃 δD 值可以作为指示有机质源的地球化学指标。

关键词：高原淡水湖泊；沉积正构烷烃；氢同位素组成；有机质源；青藏高原

正构烷烃是地质体中分布广泛、含量较高的一类生物标志化合物，这是因为正构烷烃具有较强的抵抗生物降解作用。因为正构烷烃的组成特征对应于一定的植物类型，所以正构烷烃的组成可以反映生物源（Duan Y，2000；Duan Y et al.，2001）和沉积古环境（Venkatesan，1988；Rieley et al.，1991）。例如，一般认为，沉积物中不同碳数正构烷烃来自不同的生物源，C_{15}～C_{19}正构烷烃主要来自菌藻类（Cranwell et al.，1987；Meyers，2003），C_{21}～C_{25}正构烷烃主要来自水生沉浮生物（Baas et al.，2000；Ficken et al.，2000），C_{27}～C_{29}正构烷烃主要来自陆生高等生物（Eglinton et al.，1967；Meyers，2003）。可是，一些研究显示了中等链长正构烷烃也起源于细菌（Ladygina et al.，2006），Zech et al.（2011）研究发现，土壤细菌活动结果可以导致中等链长正构烷烃浓度的增加。

目前使用的单体脂类氢同位素分析技术，加强和拓宽了正构烷烃的应用，一方面使正构烷烃生物源的判识更加精细（Chikaraishi et al.，2005；Duan Y et al.，2010；Duan Yi et al.，2011a，2011b），另一方面提供了古环境信息（Craig，1961；Sauer et al.，2001；Sachse et al.，2004；Liu W，2005）。这种沉积正构烷烃氢同位素应用的关键问题是要认识不同环境下不同类型生物中正构烷烃与沉积正构烷烃氢同位素组成的关系，以及沉积有机质在搬运与沉积过程中正构烷烃氢同位素变化。只有随着这些资料的不断积累，才能使正构烷烃氢同位素应用研究更加可靠。可是这方面研究是极少的，特别是在高原潮湿环境中生物和沉积正构烷烃氢同位素组成的系统对比研究尚未见报道。

青藏高原东北部的甘南尕海湖为淡水湖，该湖区气候属于高寒潮湿气候区，并且很少受人类活动的影响，是进行高原潮湿环境中生物和沉积正构烷烃氢同位素组成对比研究的理想地区。本文对尕海湖中沉积正构烷烃氢同位素进行了分析，并且与该湖区植物中正构烷烃氢同位素进行了比较，研究了生物与沉积物中正构烷烃氢同位素组成的关系，阐明了沉积正构烷烃的生物源，讨论了陆源有机质细

注：本文为国家自然科学基金项目（编号 41272125 和 41472121）资助成果。
收稿日期：2014-12-21；修回日期：2015-04-29；责任编辑：黄敏。
作者简介：段毅，男，博士。现为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研究员，博士生导师，主要从事油气地球化学和有机地球化学研究。通讯地址：730000，兰州市东岗西路 382 号；电话：0931-4960889；Email：duany@lzb.ac.cn。

菌改造对沉积正构烷烃 δD 值的影响,论证了沉积正构烷烃 δD 值可以作为指示有机质源的地球化学指标。

1　样品与分析

尕海湖沉积物样品于 2012 年 8 月采集,均为表层样品,采自于浅湖湖岸地区(图 1 和表 1),用直径为 5cm 的 PVC 管采集,底层泥样深度大约 0～3cm。样品采取后,低温保存。

甘南尕海湖位于青藏高原的东北部,属于面积约 432km^2 的尕海草甸湿地的一部分(Ma Weiwei et al., 2012),尕海湖区很少受人类活动的影响。南部的琼木且曲河、翁尼曲河、格琼库合河河流为尕海湖的主要补给水源,并且西北角存在湖泊泄水处。湖区及其四周地区植物均为草本植物,木本植物是极为缺乏的。优势草本植被类型为嵩草(*Kobresia maquensis*)、圆穗蓼(*Polygonum macrophyllum*)、华扁穗草(*Blysmus sinocompressus*)植物(马维伟等,2012)。湖水面积 16km^2, 平均水深 2～3m,最深 5m(Ma Desi, 2005;Ma Weiwei et al., 2012);湖面海拔 3470m。年平均气温 1.2 ℃,年平均气温日较差 13.7 ℃,最大年较差 52.5 ℃;年平均降水量为 781.8 mm,年蒸发量为 1150.5 mm,降水量集中在 7～9 月;相对湿度大约为 70%;湖泊为淡水湖,所在地区气候属于高寒潮湿气候(Ma Weiwei et al., 2012)。

沉积物样品在室温下自然凉干并粉碎至 80 目。粉碎的样品用二氯甲烷－甲醇(2∶1)溶剂进行索氏抽提。抽提物过滤后蒸发至干,用氧化铝/硅胶柱色谱进行了分离,饱和烃馏分用正已烷冲洗,芳烃用二氯甲烷冲洗,酮馏分用正己烷＋10%乙酸乙酯冲洗,醇馏分用正己烷＋20%乙酸乙酯冲洗,最后用甲醇冲洗。

用美国安捷伦科技公司(Agilent)制造的色谱-质谱联用仪(GC-MS)对饱和烃馏分进行了分析鉴定。MS 为 5973N,离子源温度为 250℃,电离电压为 70eV。GC 为 6890N,色谱柱为 HP-5(30m × 0.32mm),固定相涂膜厚度 0.25μm,载气为 He,起始温度 80℃,以 4℃/min 升温至 300℃,然后恒温 30min。

饱和烃馏分的单体化合物氢同位素测定是在气相色谱－高温热转变－同位素比值质谱议(GC-TC-IRMS)上进行的。气相色谱仪为 Thermo scientific Trace GC 型,同位素比值质谱仪为 MAT253,它们之间由 GC-CIII 接口连接了一个高温热转变装置。饱和烃经气相色谱分离成为单个化合物后,依次进入热解炉装置,并在 1450℃下分解转换为 H_2,转换后的 H_2 进入同位素比值质谱仪进行氢同位素组成的测定。色谱柱为 HP-5(60m × 0.32mmi.d. × 0.25μm) 型熔融石英毛细柱,载气为 He,起始温度为 80℃,以 3℃/min 升到 300℃, 然后恒温 30min,分流比为 10∶1,流速为 1.5ml/min,质谱通过调谐使 H_{3+} 因子稳定在 7 左右;每隔 5 个样品分别测定 H_{3+} 因子和已知氢同位素比值(C_{17}、C_{18}、C_{19}、C_{23}、C_{24}、C_{25}、C_{26}、

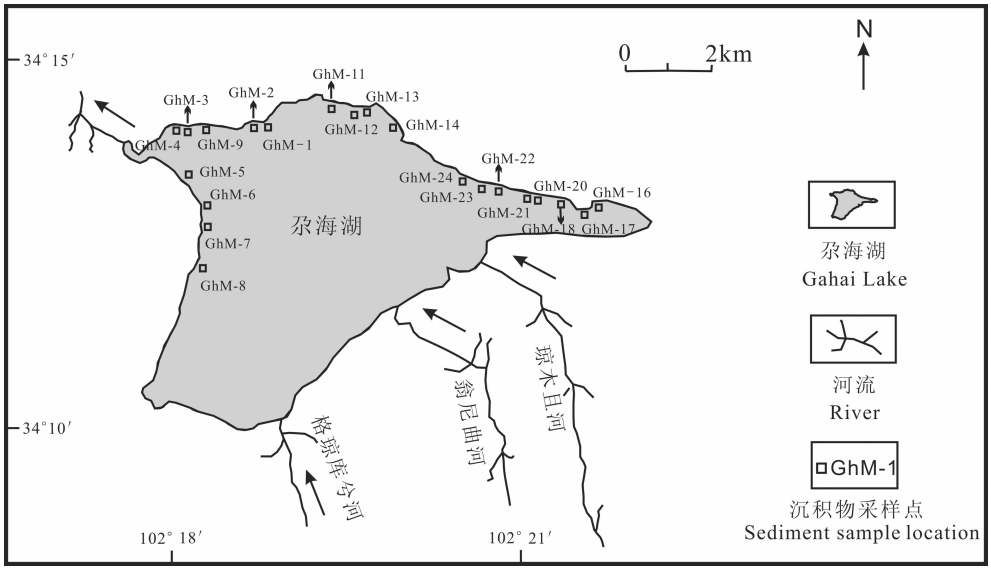

图 1　甘南尕海湖沉积物采样位置图

Fig. 1　Collection sites for the sediments from Gannan Gahai Lake

表 1 甘南尕海湖沉积物中正构烷烃参数

Table 1 Parameters of *n*-alkanes in the sediments from Gannan Gahai Lake

样号		沉积物	相对湖泊位置	坐标	碳数范围	C_{max}	C_{25}前/C_{25}后	ACL	CPI
类型Ⅰ	GhM-1	深灰色泥	西北部	34°14′31.3″N; 102°19′28.9″E	C_{17}～C_{33}	C_{23}、C_{31}	0.40	29.7	7.4
	GhM-2	深灰色泥	西北部	34°14′29.7″ N; 102°19′18.9″E	C_{17}～C_{33}	C_{31}	0.33	29.8	10.5
	GhM-4	灰色泥	西部	34°14′25.7″ N; 102°18′41.9″E	C_{17}～C_{33}	C_{31}	0.38	29.8	5.7
	GhM-5	灰色泥	西部	34°14′9.2″ N; 102°18′48.9″E	C_{17}～C_{33}	C_{31}	0.26	30.0	7.5
	GhM-6	灰色泥	西部	34°13′55.0″ N; 102°18′57.2″E	C_{17}～C_{33}	C_{25}、C_{31}	0.39	29.6	6.4
	GhM-7	黑色泥	西部	34°13′48.5″ N; 102°18′58.4″E	C_{17}～C_{33}	C_{31}	0.30	29.7	7.9
	GhM-8	黑色泥	西部	34°13′32.4″ N; 102°18′55.5″E	C_{17}～C_{33}	C_{31}	0.35	29.2	6.5
	GhM-9	深灰色泥	西北部	34°14′26.7″ N; 102°18′56.6″E	C_{17}～C_{33}	C_{31}	0.36	29.3	5.9
	GhM-11	深灰色泥	北部	34°14′41.5″ N; 102°19′54.0″E	C_{17}～C_{33}	C_{25}、C_{31}	0.49	29.0	4.8
	GhM-12	灰色泥	北部	34°14′38.3″ N; 102°20′08.6″E	C_{17}～C_{33}	C_{31}	0.33	29.3	5.2
	GhM-13	灰色泥	北部	34°14′35.5″ N; 102°20′10.6″E	C_{17}～C_{33}	C_{31}	0.40	29.2	5.2
类型Ⅱ	GhM-3	深灰色泥	西部	34°14′25.5″ N; 102°18′46.9″E,	C_{17}～C_{33}	C_{31}	0.28	30.1	5.0
	GhM-14	黑色泥	北部	34°14′37.5″N; 102°20′22.5″E	C_{17}～C_{33}	C_{25}、C_{31}	0.46	28.9	6.5
	GhM-16	深灰色泥	东部	34°13′55.2″N; 102°21′58.3″E	C_{17}～C_{33}	C_{25}、C_{31}	0.63	28.4	6.8
	GhM-17	灰色泥	东部	34°13′58.2″N; 102°21′52.3″E	C_{17}～C_{33}	C_{25}、C_{31}	0.82	28.7	5.1
	GhM-18	黑色泥	东部	34°13′58.2″N; 102°21′41.6″E	C_{17}～C_{33}	C_{25}、C_{31}	0.53	28.9	5.7
	GhM-20	深灰色泥	北部	34°14′01.5″N; 102°21′29.8″E	C_{17}～C_{33}	C_{25}、C_{31}	0.59	28.7	3.4
	GhM-21	黑色泥	北部	34°13′57.5″N; 102°21′22.8″E	C_{17}～C_{33}	C_{31}	0.43	29.0	4.2
	GhM-22	黑色泥	北部	34°14′04.3″N; 102°21′11.5″E	C_{17}～C_{33}	C_{25}、C_{31}	0.62	28.6	4.5
	GhM-23	黑色泥	北部	34°14′05.2″N; 102°21′04.5″E	C_{17}～C_{33}	C_{25}、C_{31}	0.50	28.6	4.8
	GhM-24	黑色泥	北部	34°14′08.5″N; 102°20′56.9″E	C_{17}～C_{33}	C_{25}	0.70	28.1	4.5

注：CPI=[(C_{25}+C_{27}+…+C_{33})/(C_{24}+C_{26}+…+C_{32})+(C_{25}+C_{27}+…+C_{33})/(C_{26}+C_{28}+…+C_{34})]/2；

ACL=[25(nC_{25})+27(nC_{27})+29(nC_{29})+31(nC_{31})+33(nC_{33})]/(nC_{25}+nC_{27}+nC_{29}+nC_{31}+nC_{33})。

C_{28}和C_{32}烷烃化合物)的标准样品，以观察仪器的稳定性和保证数据的可靠性、重现性、准确性。在每次样品分析中，通过引入已知同位素组成的参考气来计算未知样品中单个化合物的氢同位素组成。每个样品测定 1～3 次，所有的 δD 值相对于 VSMOW 标准。本研究所给出的正构烷烃具有良好的色谱分离，它们的氢同位素分析标准偏差小于 5‰。

2 分析结果

2.1 正构烷烃分布

尕海湖沉积物中正构烷烃分析结果列于表 1 和图 2、图 3 中。尕海湖沉积物中正构烷烃碳数分布范围在 C_{17}～C_{33}之间，呈单峰型或双峰型分布，前主峰碳数为 C_{23}和 C_{25}，后主峰碳数均为 C_{31}，反映了沉积物中正构烷烃来自水生和陆生植物。所研究的沉积物样品中正构烷烃呈明显的奇偶优势分布，碳优势指数 CPI 值分布在 3.4～10.5 之间，与尕海湖及其周围植物中正构烷烃的 CPI 值(分布在 2.3～14.7 之间；Duan Y et al.，2014)相似。沉积物中正构烷烃的平均碳链长度 ACL 值为 28.1～30.1，略大于所研究的尕海湖及其周围植物中正构烷烃 ACL 值(26.09～29.6；Duan Y et al.，2014)。

2.2 正构烷烃的氢同位素组成特征

尕海湖沉积物中正构烷烃氢同位素组成分布在－246.8‰～－162.5‰之间，平均值为－221.9‰～－190.5‰(表 2)。反映了不同正构烷烃之间 δD 值差值为 84‰，不同样品之间正构烷烃平均 δD 值差值为 31‰。对所研究样品中 C_{21}～C_{33}奇碳数正构烷烃 δD 值进行了聚类分析发现，沉积物样品明显地可以划分为两种类型(图 4)。样品 GhM-1、GhM-2、GhM-4、GhM-5、GhM-6、GhM-7、GhM-8、GhM-9、GhM-11、GhM-12 和 GhM-13 为一类样品，命名为为类型Ⅰ；GhM-3、GhM-14、GhM-16、GhM-17、GhM-18、GhM-20、GhM-21、GhM-22、GhM-23 和 GhM-24 为另一类样品，称为类型Ⅱ。类型Ⅰ样品的 C_{21}～C_{33}奇碳数正构烷烃氢同位素组成相对较重，平均 δD 值分布在－206.3‰～－184.6‰之间，类型Ⅱ样品的 C_{21}～C_{33}奇碳数正构烷烃氢同位素组成相对较轻，平均 δD 值为－224.4～－201.1‰(表 2)。在两种类型样品中，C_{21}～C_{33}奇碳数正构烷烃之间的 δD 值存在很好的正相关关系，特别是 C_{21}～C_{29}奇碳数正构烷烃之间的 δD 值存在非常显著的正相关关系(表 3)，C_{23}与 C_{25}和 C_{27}与 C_{29}正构烷烃 δD 值的相关性最好(图 5)，相关系数分别为 0.945 和

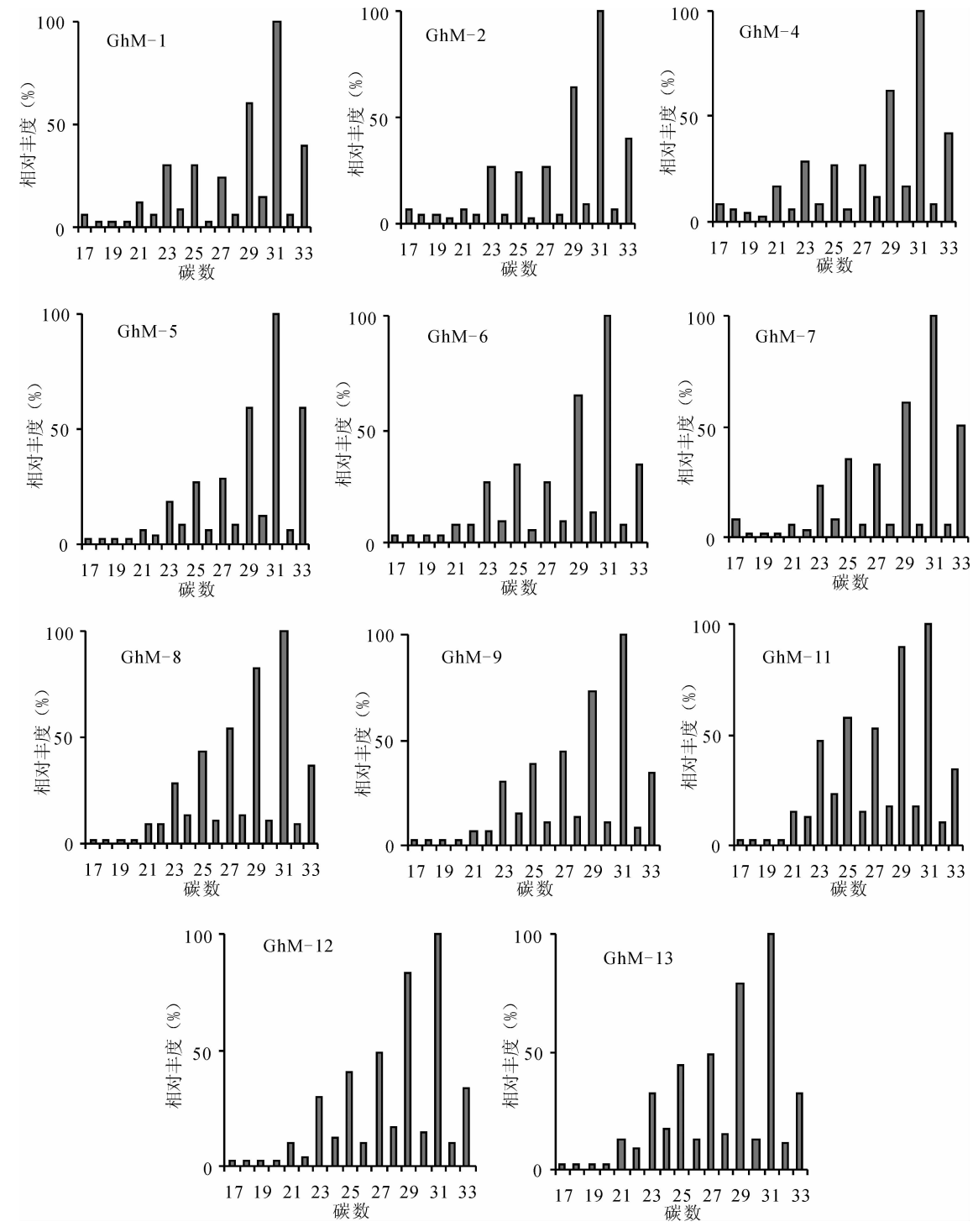

图 2　甘南尕海湖类型Ⅰ沉积物中正构烷烃分布图

Fig. 2　Histograms of the molecular distributions of *n*-alkanes in type Ⅰ of the sediment samples from Gannan Gahai Lake

0.938,置信区间为 99%(ρ=0.01)(表 3)。

3　讨论

已有的研究表明,生物中正构烷烃氢同位素组成取决于其利用的水源。由于利用的水源不同,并且经过土壤水和植物叶水的蒸发改造作用,使不同生物中正构烷烃氢同位素组成存在着显著差别(Sachse et al., 2004, 2006; Chikaraishi et al., 2006),特别是生物正构烷烃合成过程中,会产生明显的氢同位素分馏(Sessions et al., 1999),极大地影响了生物正构烷烃的氢同位素组成。这些氢同位素变化都会被沉积正构烷烃所记录。因此,沉积正

表 2 甘南尕海湖沉积物中正构烷烃氢同位素组成(‰)

Table 2 Hydrogen isotopic values of *n*-alkanes in the sediments from Gannan Gahai Lake(‰)

	样号	相对湖泊位置	C_{19}	C_{20}	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}	C_{27}	C_{28}	C_{29}	C_{30}	C_{31}	C_{32}	C_{33}	平均值
类型Ⅰ	GhM-1	西北部			−189.4		−189.1		−184.6		−199.1		−202.5	−170.1	−212.8		−190.4	−192.2
	GhM-2	西北部					−181.7		−174.2		−187.1		−197.0		−210.6		−192.6	−190.5
	GhM-4	西部			−196.1		−181.5		−184.6		−195.1	−181.8	−200.9	−171.1	−213.8		−194.1	−191.0
	GhM-5	南部					−178.0	−165.6	−185.5	−166.9	−187.8	−185.6	−192.2	−177.9	−195.2		−183.7	−181.8
	GhM-6	南部					−174.2	−162.5	−182.5		−187.3	−187.9	−193.3	−171.9	−205.7		−191.1	−184.1
	GhM-7	南部					−173.1		−179.7		−185.0		−193.6	−170.0	−199.2		−187.1	−184.9
	GhM-8	南部			−221.9	−195.5	−186.3	−207.7	−191.0	−181.7	−189.9	−187.3	−192.8	−189.6	−198.3	−172.7	−194.0	−193.0
	GhM-9	西北部					−190.9	−184.5	−192.1	−186.6	−196.9	−201.5	−205.2	−195.2	−206.3	−181.2	−190.2	−193.7
	GhM-11	北部			−213.4	−220.3	−185.9	−176.8	−190.7	−184.5	−199.4	−204.1	−201.0	−193.6	−212.6	−228.8	−215.0	−202.0
	GhM-12	北部					−205.1	−196.5	−188.3	−182.4	−200.1	−203.0	−199.7	−183.5	−208.4	−180.8	−212.3	−196.4
	GhM-13	北部			−206.3	−213.9	−185.0	−180.9	−192.2	−186.6	−201.5	−199.7	−199.2	−190.7	−206.1	−187.3	−208.7	−196.8
类型Ⅱ	GhM-3	西部			−210.9		−200.8		−199.2		−207.4	−196.1	−205.1	−181.1	−216.9	−207.9	−207.9	−203.3
	GhM-14	北部			−222.8	−227.2	−207.5	−160.9	−208.4	−201.1	−207.7	−207.4	−210.2	−198.8	−220.6	−198.2	−215.4	−206.6
	GhM-16	东部			−243.7	−202.0	−235.7	−212.6	−225.7	−198.0	−213.5	−205.0	−216.5	−199.0	−222.4	−181.8	−205.0	−212.4
	GhM-17	东部			−237.6	−196.4	−226.1	−197.9	−223.2	−201.5	−211.3	−201.2	−216.0	−203.2	−221.7	−182.2	−208.8	−209.8
	GhM-18	东部		−218.2	−246.8	−231.1	−229.0	−205.3	−220.4	−200.7	−210.8	−208.0	−207.9	−196.9	−213.8	−186.6	−213.9	−213.4
	GhM-20	北部	−198.9	−212.6	−225.8	−209.1	−214.2	−193.5	−214.0	−201.9	−207.7	−202.9	−207.2	−197.4	−213.2	−199.2	−228.7	−208.4
	GhM-21	北部			−227.8	−219.3	−217.4	−200.9	−211.8	−190.3	−211.3	−208.7	−210.0	−193.4	−215.1	−183.6	−201.6	−207.0
	GhM-22	北部			−246.3	−237.5	−233.1	−225.9	−231.8	−201.5	−215.0	−215.4	−216.7	−198.1	−225.4		−216.5	−221.9
	GhM-23	北部			−227.5		−220.3	−198.3	−218.3	−197.8	−212.5	−209.7	−214.4	−204.6	−222.8		−207.5	−212.2
	GhM-24	北部			−218.8	−186.4	−216.4	−204.9	−226.2	−198.5	−212.6	−205.4	−211.3	−192.1	−215.5			−208.0
	样品平均值		−198.9	−215.4	−224.4	−214.1	−201.4	−192.9	−201.1	−192.5	−201.5	−201.0	−204.1	−189.3	−211.7	−190.5	−203.0	−200.5
	类型 1 平均值				−205.4	−209.9	−184.6	−182.1	−185.9	−181.5	−193.6	−193.9	−197.9	−181.4	−206.3	−190.2	−196.3	−191.5
	类型 2 平均值		−198.9	−215.4	−230.8	−213.6	−220.1	−200.0	−217.9	−199.0	−211.0	−206.0	−211.5	−196.5	−218.7	−191.4	−211.7	−210.3

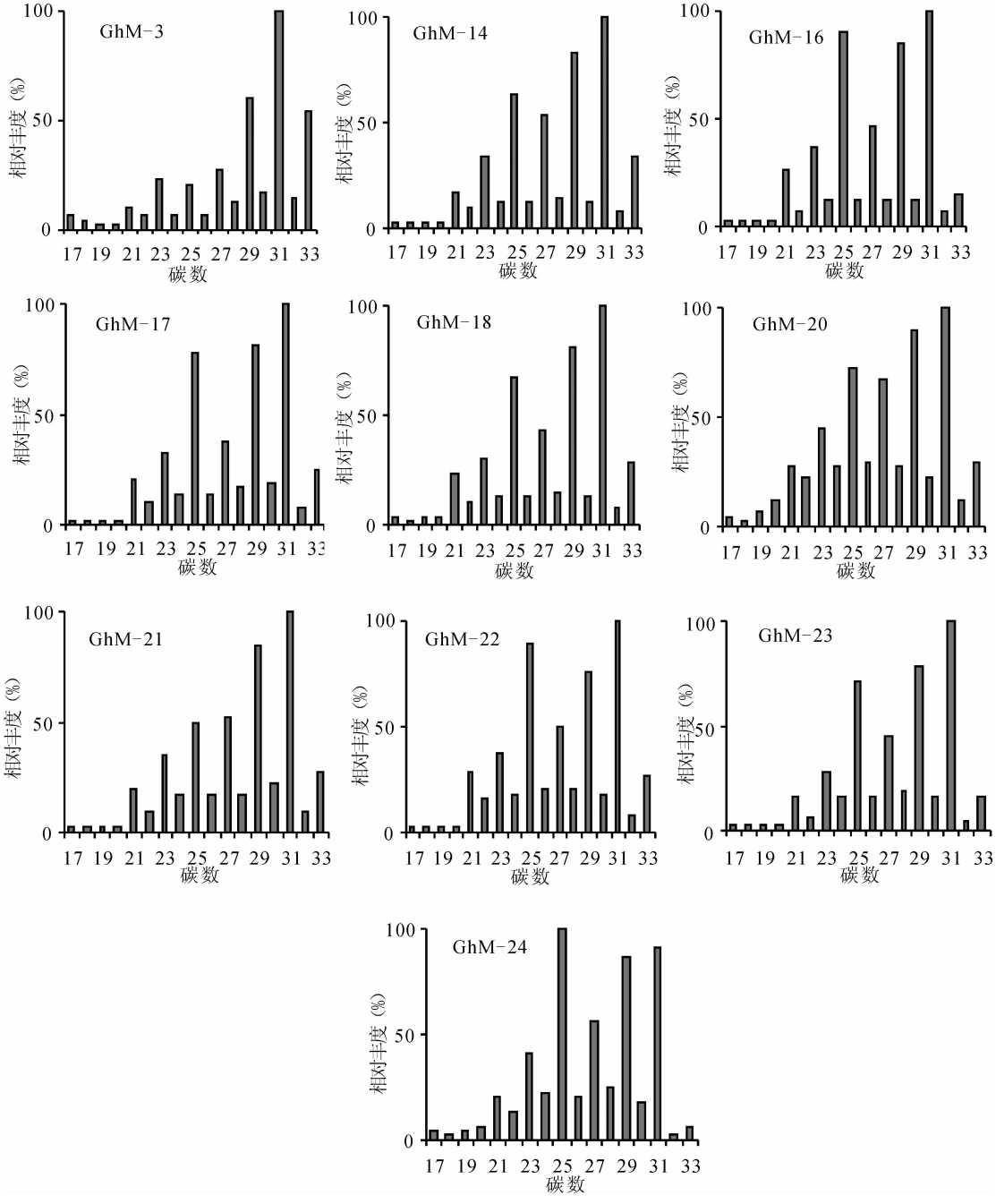

图 3　甘南尕海湖类型Ⅱ沉积物中正构烷烃分布图

Fig. 3　Histograms of the molecular distributions of *n*-alkanes in type Ⅱ of the sediment samples from Gannan Gahai Lake

构烷烃的 δD 值反映了植物源的氢同位素组成。由于尕海湖及其周围植物中 C_{21}～C_{31}奇碳数正构烷烃丰富,δD 值资料齐全;为了便于对比研究,本文重点讨论了尕海湖沉积物中 C_{21}～C_{31}奇碳数正构烷烃的生物源。如上所述,所研究的沉积物中正构烷烃氢同位素组成差别显著,类型Ⅰ样品中正构烷烃氢同位素组成相对较重,而类型Ⅱ样品中正构烷烃具有相对轻的氢同位素组成,说明两类沉积物中正构烷烃生物源不同。我们已经研究了尕海湖水生植物(包括沉水、挺水和浮水植物)及其周围陆生植物中正构烷烃氢同位素组成(Duan Y et al., 2014),结果表明水生植物具有比较重的氢同位素组成,陆生草本植物具有比较轻的氢同位素组成,并且它们的 C_{21}～C_{33}奇碳数正构烷烃平均 δD 值分布差别显著(图 6)。将尕海湖沉积物中 C_{21}～C_{33}奇碳数正构烷烃的 δD 值与植物中的相比较,发现类型Ⅰ沉积物的正构烷烃 δD 值与水生植物的平均 δD 值接近(图 6a),说明它们主要来自尕海湖水生植物,这些水

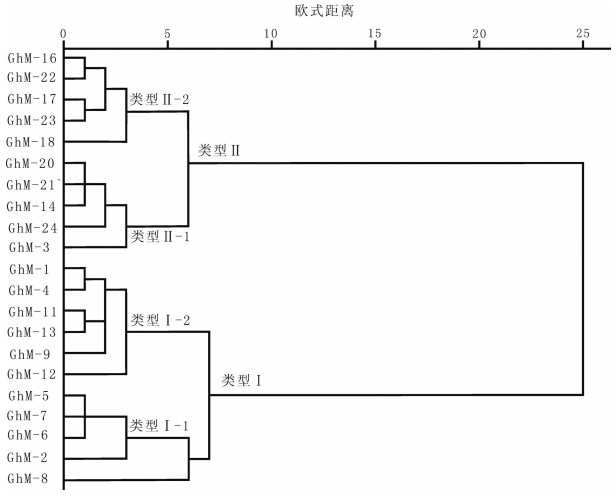

图 4 甘南尕海湖沉积物中 C_{21}-C_{33} 正构烷烃 δD 值的聚类分析

Fig. 4 Cluster anslysis of δD values of C_{21}-C_{33} odd-numbered *n*-alkanes in the sediments from Gannan Gahai Lake

生植物包括沉水植物绿藻和轮叶狐尾藻、浮水植物两栖蓼及挺水植物杉叶藻和西伯利亚蓼；类型Ⅱ沉积物中 C_{27}～C_{31} 正构烷烃和部分样品中 C_{21}～C_{25} 正构烷烃的 δD 值类似于陆生草本植物相同碳数的平均 δD 值(图 6b)，表明类型Ⅱ沉积物中这些正构烷烃主要来自研究区陆生草本植物，这些草本植物包括研究地区优势种蒿草、早熟禾和黄帚橐吾等。可是，对于类型Ⅰ沉积物来说，C_{21} 正构烷烃氢同位素组成在 GhM-8、GhM-11 和 GhM-13 样品中比较轻，可能反映了这些样品中 C_{21} 正构烷烃生物源与该类型样品中其它正构烷烃的生物源不同。GhM-13 样品中 C_{21} 正构烷烃 δD 值(－206.3‰)与研究区草本植物早熟禾中 C_{21} 正构烷烃 δD 值(－204.3‰)接近，可能说明 GhM-13 样品中 C_{21} 正构烷烃主要来自这种植物。GhM-8 和 GhM-11 样品中 C_{21} 正构烷烃氢同位素组成特别轻，分布为－221.9‰和－213.4‰，与已研究的所有植物样品中 C_{21} 正构烷烃 δD 值(－204.3‰～－155.6.9‰)没有可比性，说明这两个样品中 C_{21} 正构烷烃来自氢同位素组成更轻的生物源。我们没有研究尕海湖浮游生物和细菌中正构烷烃氢同位素组成，但是可以认为，浮游生物中

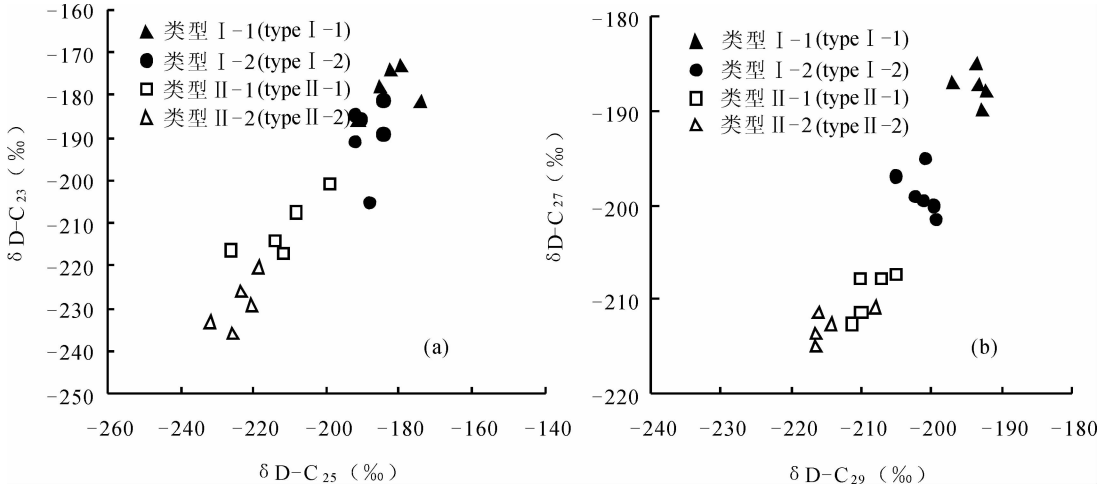

图 5 甘南尕海湖沉积物物中 C_{23} 与 C_{25}(a)和 C_{27} 与 C_{29}(b)正构烷烃 δD 值关系图

Fig. 5 Cross plot of δD values of C_{23} vs. C_{25}(a) and C_{27} vs. C_{29}(b) *n*-alkanes in the sediments from Gannan Gahai Lake

表 3 甘南尕海湖沉积物中 C_{21}-C_{33} 奇碳数正构烷烃 δD 值之间的相关系数

Table 3 Correlation coefficients (r values) between δD values of individual C_{21}-C_{33} odd carbon *n*-alkanes in the sediments from Gannan Gahai Lake(‰)

正构烷烃碳数	C_{21}	C_{23}	C_{25}	C_{27}	C_{29}	C_{31}	C_{33}
C_{21}	1						
C_{23}	0.927**	1					
C_{25}	0.887**	0.945**	1				
C_{27}	0.845**	0.926**	0.920**	1			
C_{29}	0.797**	0.915**	0.903**	0.938**	1		
C_{31}	0.685**	0.786**	0.740**	0.847**	0.911**	1	
C_{33}	0.726**	0.659**	0.638**	0.727**	0.593**	0.616**	1

注：** 是在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

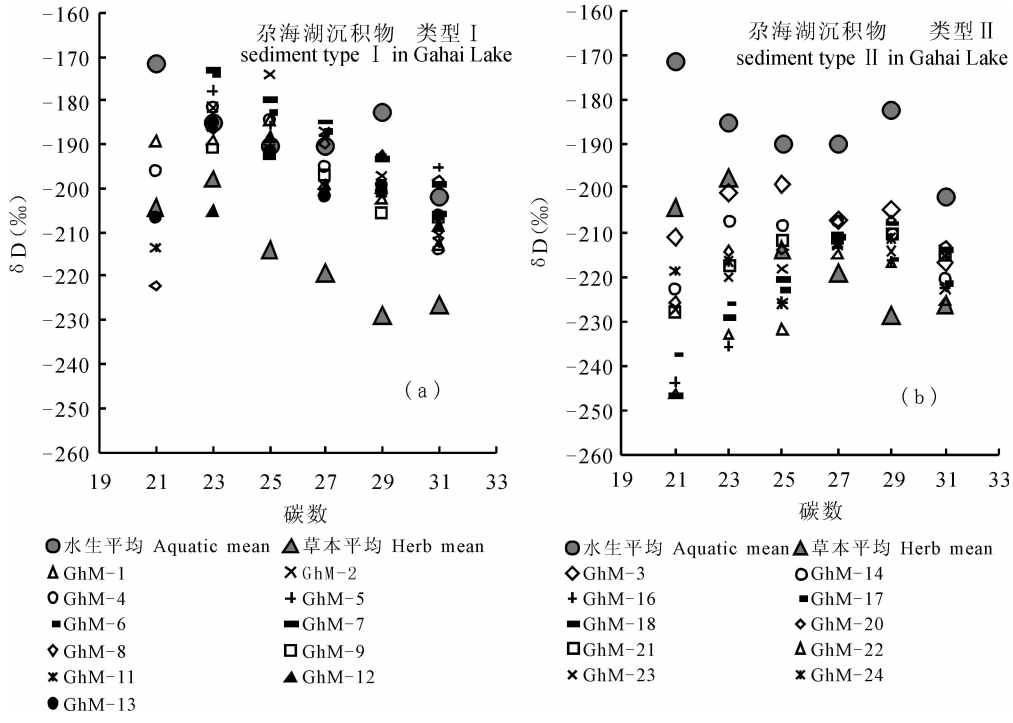

图 6　甘南尕海湖类型Ⅰ沉积物中正构烷烃 δD 值与碳数(a)和类型Ⅱ沉积物中正构烷烃 δD 值(b)与碳数关系图

Fig. 6　Cross plot of *n*-alkane δD values vs carbon numbers for the sediment sample type Ⅰ (a) and the sediment sample type Ⅱ (b) in Gannan Gahai Lake

正构烷烃 δD 值与水生绿藻(C_{21}正构烷烃 δD 值为−158.6‰)是类似的,因为浮游生物正构烷烃合成过程中利用了湖水的氢源,尕海湖湖水 δD 值要比河水的高 25.7‰。具体的细菌正构烷烃氢同位素组成还未见报道过,但是在植物衰减过程中,细菌改造过的有机质正构烷烃氢同位素组成可以被变轻(Chikaraishi et al., 2006; Sachse et al., 2006),例如,Chikaraishi et al. (2006)研究结果表明,从新鲜植物叶向土壤转化过程中,正构烷烃 δD 值平均降低了−55‰。Zech et al. (2011) 对植物叶衰减的实验,证明了土壤细菌正构烷烃与陆源植物相比具有更加轻的氢同位素组成。因此,GhM-8 和 GhM-11 样品中 C_{21}正构烷烃可能主要来自改造陆源草本植物的细菌。类型Ⅱ沉积物中具有比陆生草本植物 δD 值更低的 C_{21}～C_{25}正构烷烃可能也来自这种细菌。进一步的证据是类型Ⅱ沉积物中 δD 值更低的 C_{21}-C_{25}正构烷烃与类型Ⅰ样品相比,其丰度比较高(表 1、图 2 和图 3),例如 C_{25}前/C_{25}后比值是类型Ⅱ样品(平均为 0.56)高于类型Ⅰ样品(平均 0.36)。这样使类型Ⅱ样品的 ACL 值变低;同时,CPI 值是类型Ⅱ样品(平均为 5.1)低于类型Ⅰ样品(平均 6.6)。这些特征与来自细菌的 C_{21}～C_{25}正构烷烃分布特征是一致的。Zech et al. (2011) 通过实验,提出了土壤细菌活动增加了中等链长正构烷烃的浓度,并且植物叶衰减伴随着正构烷烃的原始高 OEPs 值被降低。类型Ⅱ沉积物中 C_{21}和 C_{23}正构烷烃平均 δD 值与草本植物的相比较,分别变轻了 26.5‰和 22.3‰,反映了草本植物细菌作用对正构烷烃 δD 值变化的贡献。尕海湖表层沉积正构烷烃这种来源与样品的分布位置都是一致的。类型Ⅱ沉积物的 GhM-16～GhM-24 样品位于湖泊的北东部,这里水浅,水生生物不发育,沉积有机质主要来自湖泊北岸草地的草本植物,并且这些样品中存在丰富的草本植物残骸提供了证据。由于这些草本植物在搬运和沉积过程中无疑经历了细菌的改造作用,从而使样品中起源于细菌的中等链长正构烷烃成分多,其 δD 值比较低。类型Ⅰ沉积物样品位于湖泊的北西和南西部,这里水深,水生植物发育,沉积有机质主要来自水生植物。

4　结论

尕海湖是我国青藏高原东北部一个淡水湖泊,这里很少受人类活动的影响,是研究沉积正构烷烃氢同位素的理想地区。为了认识高原淡水湖泊沉积物中正构烷烃氢同位素组成及其与生物源的关系,应用 GC-MS 和 GC-TC-IRMS 同位素分析技术,首

次对尕海湖表层沉积物中正构烷烃氢同位素进行了分析和研究。

尕海湖表层沉积物中正构烷烃分布在 C_{17}～C_{33}之间,呈单峰型或双峰型分布,前主峰碳数为 C_{23}和 C_{25},后主峰碳数均为 C_{31};CPI 值主要分布在 3.4～10.5 之间;ACL 值为 28.1～30.1,反映了沉积物中正构烷烃来自水生和陆生植物

尕海湖沉积物中正构烷烃氢同位素组成分布在－246.8‰～－162.5‰之间,平均值为－221.9‰～－190.5‰。研究发现,沉积物样品明显地可以划分为两种类型。类型Ⅰ样品的 C_{21}～C_{33}奇碳数正构烷烃平均 δD 值分布在－206.3‰～－184.6‰之间,类型Ⅱ样品这些正构烷烃平均 δD 值为－224.4‰～－201.1‰,并且两种类型样品中 C_{21}～C_{33}奇碳数正构烷烃之间均存在很好的正相关关系。

通过尕海湖沉积物中 C_{21}～C_{31}奇碳数正构烷烃的 δD 值与研究区植物中的对比研究,发现类型Ⅰ沉积物的正构烷烃 δD 值与水生植物的平均 δD 值接近,说明它们主要来自尕海湖水生植物;类型Ⅱ沉积物中 C_{27}～C_{31}正构烷烃和部分样品中 C_{21}～C_{25}正构烷烃的 δD 值类似于陆生草本植物,表明这些沉积正构烷烃主要来自研究区陆生草本植物。提出了具有 δD 值低、丰度高和 CPI 值低的中等链长正构烷烃起源于改造陆源草本植物的细菌,细菌对沉积 C_{21}和 C_{23}正构烷烃平均 δD 值变化的贡献分布为 27‰和 22‰。

致谢:何金先、张晓丽、夏嘉、徐丽和马兰花在样品采集及其前处理中做了大量的工作,深表感谢。

References

Baas M, Pancost R, van Geel, B, Damste J S S. 2000. A comparative study of lipids in Sphagnum species. Organic Geochemistry, 31: 535～541.

Chikaraishi Y, Naraoka h. 2005. $\delta^{13}C$ and δD identification of sources of lipid biomarkers in sediments of Lake Haruna (Japan). Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 3285～3297.

Chikaraishi Y, Naraoka H. 2006. Carbon and hydrogen isotope variation of plant biomarkers in a plant - soil system. Chemical Geology, 231: 190～202.

Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. Organic Geochemistry, 11: 513～527.

Craig H, 1961. Isotopic variations in meteoric waters. Science, 133: 1702～1703.

Duan Y. 2000. Organic geochemistry of recent marine sediment from the Nansha Sea, China. Organic Geochemistry, 31: 159～167.

Duan Y, Ma L H. 2001. Lipid geochemistry in a sediment core from Ruoergai Marsh deposit (Eastern Qinghai-Tibet Plateau, China). Organic Geochemistry, 32: 1429～1442.

Duan Y, Zheng C Y, Wu B X. 2010. Hydrogen isotopic characteristics and their genetic relationships for individual *n*-alkanes in plants and sediments from Zoigê marsh sedimentary environment. Science in China Series D-Earth Sciences, 53: 1329～1334.

Duan Yi, Wu Baoxiang, Xu Li, Zhang Xiaoli, He Jinxian. 2011b. Compositions of *n*-alkanes and their isotopes in plants from different latitude regions in China. Acta Geologica Sinica, 85 (2): 262～271 (in Chinese with English abstract).

Duan Yi, Xia Jia , He Jinxian, Zhang Xiaoli, Xu Li, Wu Baoxiang. 2011a. Compositions of *n*-alkanes and their isotopes in sediments from Chaka Salt Lake and terrestrial plants in its surrounding areas in China. Acta Geologica Sinica, 85(12): 2084～2096 (in Chinese with English abstract).

Duan Y, Wu Y Z, Cao X X, Zhao Y, Ma L H. 2014. Hydrogen isotope ratios of individual *n*-alkanes in plants from Gannan Gahai Lake (China) and surrounding area. Organic Geochemistry, 77: :96～105.

Eglinton G, Hamilton R J. 1967. Leaf epicuticular waxes. Science, 156: 1322～1324.

Ficken K J, Li B, Swain D L, Eglinton G. 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. Organic Geochemistry, 31: 745～749.

Ladygina N, Dedyukhina E, Vainshtein M. 2006. A review on microbial synthesis of hydrocarbons. Process Biochemistry, 41: 1001～1014.

Liu W, Huang Y. 2005. Compound-specific D/H ratios and molecular distributions of higher plant leaf waxes as novel paleoenvironmental indicators in the Chinese Loess Plateau. Organic Geochemistry, 36: 851～860.

Ma Desi. 2005. Habital kind increase of migratory birds in Gahai lake in the Spring. Environmental Research and Monitoring 18:30 (in Chinese with English abstract).

Ma Weiwei, Wang Hui, Wang Yuesi, Wang Hui, Zhao Heran. 2012. Soil properties of meadow watlands for different altitudes in Gahai of Gannan. Acta Agrestia Sinica 20:1044～1050 (in Chinese with English abstract).

Meyers P A. 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. Organic Geochemistry, 34: 261～289.

Rieley G, Collier R J, Jones D M, Eglinton G. 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, UK—I: Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. Organic Geochemistry, 17: 901～912.

Sachse D, Radke J, Gleixner G. 2004. Hydrogen isotope ratios of recent lacustrine sedimentary *n*-alkanes record modern climate variability. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68: 4877

～4889.

Sachse D, Radke J, Gleixner G. 2006. δD values of individual *n*-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient – Implications for the sedimentary biomarker record. Organic Geochemistry, 37: 469～483.

Sauer P E, Eglinton T I, Hayes J M, Schimmelmann A, Sessions A L. 2001. Compound-specific D/H ratios of lipid biomarkers from sediments as a proxy for environmental and climatic conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65: 213 – 222.

Sessions A L, Burgoyne T W, Schimmelmann A., Hayes J M. 1999. Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis. Organic Geochemistry, 30: 1193～1200.

Venkatesan M I. 1988. Organic geochemistry of marine sediments in Antarctic region: marine lipids in McMurdo Sound. Organic Geochemistry, 12: 13～27.

Zech M, Pedentchouk N, Buggle B, Leiber K, Kalbitz K, Markovic S B, Bruno Glaser B. 2011. Effect of leaf litter degradation and seasonality on D/H isotope ratios of n-alkane biomarkers. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75: 4917～4928.

参　考　文　献

段毅,夏嘉,何金先,张晓丽,徐丽,吴保祥. 2011a. 茶卡盐湖沉积物和周围地区植物中正构烷烃及其氢同位素组成特征. 地质学报, 85(12):2084～2096.

段毅,吴保祥,徐丽,张晓丽,何金先. 2011b. 不同纬度地区植物中正构烷烃及其同位素组成. 地质学报, 85(2):262～271.

马德思. 2005. 今春尕海湖区候鸟栖息种类数量增多. 环境研究与监测,18(4):30.

马维伟,王辉,王跃思,王蕙,赵赫然. 2012. 甘南尕海草甸湿地不同海拔高度土壤性状研究. 草地学报,20(6):1044～1050.

Composition and Hydrogen Isotope of *n*-Alkanes in Sediments from Gahai Lake of Qinghai-Tibet Plateau, China and Their Implications for Organic Origin

DUAN Yi[1,2], WU Yingzhong[1,3], ZHAO Yang[1,3]

1) *Gansu Provincial Key Laboratory of Petroleum Resources, Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou*, 730000;

2) *School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an*, 710054

3) *University of Chinese Academy of Science, Beijing*, 100049

Abstract

Sediments in Gannan Gahai lake located in the northeast of Tibetan plateau were systematically sampled. Compositions and origin of *n*-Alkanes and their hydrogen isotope in these sediments were analyzed by GC-MS and GC-TC-IRMS. The distribution of *n*-alkanes in the lake shows they were derived from aquatic and terrestrial plants. The mean δD values of *n*-alkanes in the sediments range from −221.9‰ to −190.5‰. δD values of C_{21}-C_{33} odd carbon numbers divide the studied samples into two types. The *n*-alkane δD values for the type 1 samples are higher than that of the type II samples, reflecting that the type I came from aquatic plants in Gannan Gahai lake, while the type 2 samples derived from terrestrial herbaceous plants. It can be proposed that the medium-chain length *n*-alkanes with high content, low δD values and low CPI values were derived from bacteria by which sedimentary terrestrial herbaceous plants were transformed. Therefore, our study shows that δD values of sedimentary *n*-alkanes can be used as geochemical indicators for paleoclimate and organic matter source.

Key words: plateau freshwater lake; sedimentary n-alkane; hydrogen isotopic composition; organic matter source; Tibetan plateau