低纬度淡水湖沉积物中正构烷烃氢同位素组成 特征及其有机质源和环境指示意义

段毅^{1,3,4)},姚泾利²⁾,吴应忠^{1,4)},齐亚林²⁾,张辉²⁾,何金先⁵⁾,张晓丽⁵⁾,徐丽⁶⁾,余永进⁷⁾,马兰花⁸⁾

1) 中国科学院西北生态环境资源研究院,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) 中国石油长庆油田分公司勘探开发研究院,低渗透油气田勘探开发国家工程实验室,西安,710018;

3)长安大学地球科学与资源学院,西安,710054;4)中国科学院大学,北京,10004;

5) 中国矿业大学,江苏徐州,221116;6) 中国石油勘探院西北分院,兰州,730000;

7) 中国石油长庆油田分公司第二采油厂,甘肃庆阳,745000;8) 国家地震局兰州地震研究所,兰州,730000

内容提要:为认识低纬度亚热带地区湖泊沉积物中正构烷烃氢同位素组成特征及其与母源输入和生态环境的 关系,本文利用气相色谱-高温热转变一同位素比值质谱议(GC-TC-IRMS),对系统采集的抚仙湖沉积物样品中 正构烷烃氢同位素进行了测定。抚仙湖沉积正构烷烃 δD 值分布在-219.3‰~-142.5‰之间,样品中平均值为 -208.1‰~-154.5‰,并且奇碳数正构烷烃 δD 值明显地将样品划分为两种类型。类型 I 样品中正构烷烃平均 δD 值明显地高于类型 II 样品,反映了它们生物源存在明显差别。沉积物与水生植物和陆生植物中正构烷烃至同 位素组成对比结果指示了沉积 C₁₇、C₂₁~C₂₅奇碳数正构烷烃来自水生植物,C₂₇和 C₂₉奇碳数正构烷烃主要来自木 本植物,C₃₁和 C₃₃正构烷烃来自水生和陆生草本植物的混合。对比研究结果表明,湖泊地区生态环境是控制湖泊 沉积正构烷烃氢同位素组成的重要因素之一,在利用沉积正构烷烃氢同位素研究古水文学特征时,还要考虑研究 区古生态环境对沉积正构烷烃氢同位素的影响,并且结合沉积正构烷烃 ACL 值和 Q_w值,才能对沉积有机质中正 构烷烃氢同位素组成及变化作出合理的解释。

关键词:低纬度地区;淡水湖泊;沉积正构烷烃;氢同位素组成;生物源和环境

沉积物中单体正构烷烃氢同位素研究可以提供 沉积正构烷烃的成因信息,因而具有广阔的应用前 景。虽然现代沉积物中正构烷烃的氢同位素组成应 该反映研究区各类生物正构烷烃氢同位素组成的混 合(Sachse et al., 2012),但是通过湖泊沉积物与研 究区各类生物的对比研究,可以认识湖泊沉积物中 单体正构烷烃氢同位素组成的生物源。例如, Aichner et al. (2010)研究了青藏高原湖泊沉积物 和水生大型植物中正构烷烃氢同位素组成,结果表 明水生大型植物中正构烷烃氢同位素组成,结果表 明水生大型植物中正构烷烃氢同位素组成,结果表 明水生大型植物中正构烷烃氢同位素组成,结果表 明水生大型植物中正构烷烃氢同位素组成,结果表 前对于沉积物中单体正构烷烃 δD 值与其母源植物 生长环境水 δD 值 的关系研究较多(例如, Chikaraishi et al., 2005; Mügler et al. 2008; Duan Yi et al., 2011a, 2011b; Sachse et al., 2012),对 于湖泊沉积物与生物中正构烷烃 δD 值进行对比研 究,进而认识生物源的报道比较少,特别在低纬度亚 热带沉积环境更是如此。另外,气候环境与生态环 境控制了陆生和水生生物类型。由于不同类型生物 中正构烷烃及其氢同位素组成存在明显的差异 (Duan Yi et al., 2009, 2012, 2014a; Gong et al., 2012),因此生态环境也影响了湖泊沉积物中正构烷 烃氢同位素组成。可是,目前缺乏这方面的研究。 我们已经研究了甘南尕海湖地区陆生、水生生物及 湖泊沉积物中正构烷烃 δD 值之间的成因关系。甘

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:2016-04-27;改回日期:2016-09-29;责任编辑:黄敏。

作者简介:段毅,男,博士。现为中国科学院西北生态环境资源研究院研究员,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。

南尕海湖位于中纬度地区,为淡水湖,挺水和浮水植 物相对发育;该地区属于寒冷潮湿气候,流域陆生植 物为草本植物。抚仙湖位于低纬度亚热带地区,为 淡水湖,湖中藻类发育,缺乏挺水和浮水植物;该地 区属于亚热潮湿气候,木本植物十分发育。本文对 抚仙湖沉积物进行了系统地采样,研究了低纬度亚 热带地区湖泊沉积物中正构烷烃氢同位素组成特 征,并且与该湖泊水生植物及其周围地区陆生植物 中正构烷烃氢同位素组成进行比较,探讨了它们的 生物源。同时,与生态环境不同的甘南尕海湖中沉 积物正构烷烃氢同位素组成进行了对比研究,探讨 了生态环境对沉积正构烷烃氢同位素的影响。这些 为沉积单体正构烷烃氢同位素的应用研究提供了科 学依据。

1 样品与分析

1.1 样品和研究地区

2012 年 8 月系统地采集了抚仙湖沉积物样品。 采样器为 5cm 直径的 PVC 管,泥样来自湖底沉积 物约 0~4cm 深度,采自于浅湖湖岸地区(图 1 和表 1)。

抚仙湖位于云南省中部(24°21'28"~24°38'00" N,102°49'12"~102°57'26"E),属于亚热带地区。湖 泊面积 212 km²,最大水深 157.3m,平均水深 87m, 平均容水量 189.3×10⁸ m³,湖面海拔高度 1721m (Nanjing Insititute of Georgraphy & Limnology, Chinese Academy of Sciences, 1990)。湖区四面环 山,沿湖有尖山河、东大河和梁王河等20多条大小 溪流汇入湖中,湖东岸海口河为唯一的出水口,属于 半封闭的高原深水湖泊(Nanjing Institute of Georgraphy & Limnology, Chinese Academy of Sciences, 1990)。湖水主要靠降雨和四周山间小溪 汇集补给,少部分由地下水补充。抚仙湖的水质良 好,属于 [类水体,未受污染(Dai Li et al., 2012)。 抚仙湖地区年平均气温 15.6℃,年平均蒸发量 1752 mm,年平均降水量 879.1 mm,降雨量集中在 5~10 月(Wang Xiaolei et al., 2011),但是湖水水量每年 收支平衡,多年平均水位保持在 1721m (Yuan Jingxiu et al., 1983)。抚仙湖水生植物以沉水植物 为主,优势种为黑藻、轮叶狐尾藻、篦齿眼子菜、金鱼 藻和苦草,缺乏挺水和浮水植物(Xiong Fei et al., 2006,2011)。抚仙湖流域面积为 1044.6km²,抚仙 湖地区陆地森林覆盖率为 37.9%;以针叶林植被为 主,阔叶林植被和灌木林植被占的比例相似,属于第 二,竹林植被占的比例很低;以华山松、云南松、油 杉、柏木、桤木、桉树、栎类、杉木为优势种(Yuan Jingxiu et al., 1983; Ai Jianlin et al., 2010); 另外, 含一定数量的灌草丛植被,以紫茎泽兰 (Eupatorium coelestrium)和禾木科为主。抚仙湖 水体矿化度约为 240 mg/L,为淡水湖泊;抚仙湖地 区相对湿度大约为71%,属于亚热带高原潮湿气候 (Xiong Fei et al., 2011).

1.2 分析方法

沉积物样品在室温下自然凉干,然后粉碎至80



目。粉碎的样品用二氯甲烷一甲醇(2:1)溶剂进行 索氏抽提。抽提物的分离使用了氧化铝/硅胶柱色 谱法,饱和烃馏分冲洗使用正已烷溶剂。

饱和烃馏分鉴定使用美国安捷伦科技公司 (Agilent)制造的色谱一质谱联用仪(GC-MS)。GC 为 6890N,色谱柱为 HP-5(30m×0.32mm),色谱柱 固定相涂膜厚度 0.25 μ m,以 He 为载气,起始温度 80℃,升温速度为 4℃/min,升温至 300℃后恒温 30min。MS 为 5973N,离子源温度为 250℃,电离电 压为 70eV。

使用气相色谱-高温热转变-同位素比值质谱 议(GC-TC-IRMS)进行了饱和烃馏分的单体化合物 氢同位素测定。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, 并且转变装置操作温度为 1450℃。色谱柱为 HP-5 (60m×0.32mmi.d.×0.25 μ m)型熔融石英毛细 柱,载气为 He,起始温度为 80℃,升温速度为 3℃/ min,升到 300℃后恒温 30min,分流比为 10:1,流 速为 1.5ml/min,质谱通过调谐使 H₃+因子稳定在 7 左右;每隔 5 个样品分别测定 H₃+因子和已知氢 同位素 比值(C₁₇、C₁₈、C₁₉、C₂₃、C₂₄、C₂₅、C₂₆、C₂₈和 C_{32} 烷烃化合物,纯度 \geq 99.5%)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 δ D 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 样品类型

根据样品中正构烷烃 δD 值分布特征,沉积物 样品明显地可以划分为两种类型。类型 I 样品包括 FxM-8 和 FxM-9 样品,其中正构烷烃 δD 值比较 重;其他样品中正构烷烃 δD 值比较轻,归于类型 Ⅱ (表 1,2)。

2.2 正构烷烃分布

如表 1 所示,抚仙湖沉积物中正构烷烃分布在 $C_{17} \sim C_{33}$ 之间,类型 I 样品呈单峰型分布,主峰碳数 为 C_{29} ,类型 II 样品呈双峰型分布,前主峰碳数为 C_{17} 和 C_{18} ,后主峰碳数均为 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} ,反映了沉 积物中正构烷烃来自水生和陆生植物。一般来说,

表1 抚仙湖沉积物中正构烷烃参数

样	号	沉积物类型	相对湖泊位置	坐 标	碳数范围	C_{max}	ACL	CPI	Q_{w}
类型 I	FxM-8	灰黑色泥	西部	24°29′53″N; 102°51′44″E	C ₁₇ -C ₃₃	C ₂₉	28.0	8.9	0.74
	FxM-9	灰色泥	西部	24°29′51″N; 102°51′44″E	C ₁₇ -C ₃₃	C ₂₉	28.0	10.1	0.77
平均值							28.0	9.5	0.76
类型Ⅱ	FxM-1	灰色泥	北部	24°38′02″N; 102°53′43″E	C ₁₇ -C ₃₃	C ₁₇ , C ₃₁	28.4	13.0	0.75
	FxM-2	灰色泥	北部	24°37′56″N; 102°53′53″E	C ₁₇ -C ₃₁	C ₂₉	28.4	12.8	0.73
	FxM-10	黄灰色泥	北部	24°37′50″N; 102°55′23″E	C ₁₇ -C ₃₁	C_{17} , C_{29}	28.6	19.2	0.71
	FxM-11	灰色泥	东北部	24°37′50″N; 102°55′24″E	C ₁₇ -C ₃₁	C ₁₇ , C ₂₉	28.3	16.5	0.75
	FxM-6	灰色泥	西部	24°32′39″N; 102°54′24″E	C ₁₇ -C ₃₁	C ₃₁	28.0	11.3	0.60
	FxM-7	灰色泥	西部	24°31′21″N; 102°51′05″E	C ₁₇ -C ₃₁	C ₂₉	28.0	14.0	0.73
	FxM-27	黑色泥	西部	24°23′49″N; 102°49′12″E	C ₁₇ -C ₃₁	C_{17} , C_{27}	27.7	20.8	0.72
	FxM-28	黑色泥	西部	24°23′50″N; 102°49′11″E	C ₁₇ -C ₃₃	C ₁₇ , C ₂₉	28.2	8.1	0.74
	FxM-29	黑色泥	西部	24°25′51″N; 102°50′53″E	C ₁₇ -C ₃₃	C ₁₇ , C ₃₁	28.5	20.2	0.40
	FxM-24	灰黑色泥	南部	24°21′50″N; 102°52′04″E	C ₁₇ -C ₃₁	C ₁₇ , C ₂₉	28.4	11.7	0.65
	FxM-13	灰色泥	东部	24°34′18″N; 102°57′19″E	C ₁₇ -C ₃₃	C ₁₇ , C ₂₉	28.8	9.7	0.69
	FxM-14	黄灰色泥	东部	24°34′18″N; 102°57′19″E	C ₁₇ -C ₃₃	C ₁₇ , C ₂₉	29.0	10.1	0.62
	FxM-17	灰色泥	东部	24°31′09″N; 102°56′00″E	C ₁₇ -C ₃₃	C ₁₇ , C ₃₁	28.9	15.3	0.51
	FxM-19	黑灰色泥	东部	24°29′31″N; 102°54′25″E	C ₁₇ -C ₃₁	C ₁₈ , C ₂₉	28.0	7.5	0.71
	FxM-20	灰黑色泥	东部	24°24′34″N; 102°53′36″E	C ₁₇ -C ₃₁	C_{18} , C_{31}	28.8	8.3	0.60
	FxM-21	灰色泥	东部	24°24′32″N; 102°53′36″E	C ₁₇ -C ₃₁	C_{18} , C_{31}	28.9	10.1	0.59
	FxM-22	灰黑色泥	东部	24°23′21″N; 102°52′58″E	C ₁₇ -C ₃₁	C ₁₇ , C ₂₉	28.7	10.1	0.63
	FxM-23	黄灰色泥	东部	24°23′20″N; 102°52′57″E	C ₁₇ -C ₃₁	C ₁₇ , C ₂₉	28.7	9.2	0.62
平均值							28.5	12.7	0.65

 Table 1
 Parameters of n-alkanes in the sediment samples from Fuxian lake

$$\begin{split} & \vdots: ACL = [25(nC_{25}) + 27(nC_{27}) + 29(nC_{29}) + 31(nC_{31}) + 33(nC_{33})]/(nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}); CPI = [(C_{25} + C_{27} + \dots + C_{33})/(C_{24} + C_{26} + \dots + C_{32}) + (C_{25} + C_{27} + \dots + C_{33})/(C_{26} + C_{28} + \dots + C_{34})]/2; \mathbf{Q}_{w} = [C_{27} + C_{29}]/[C_{27} + C_{29} + C_{31}]. \end{split}$$

木本植物中正构烷烃分布多以 C_{27} 和 C_{29} 为主,而陆 生草本植物中正构烷烃多以长链组分(如 C_{31} 和 C_{33})为主(Eglinton et al., 1967; Cranwell et al., 1987; Rieley et al., 1991)。因此, $Q_w = (C_{27} + C_{29})/(C_{27} + C_{29} + C_{31})$ 值的大小可以反映木本植物 的比例。样品中平均 Q_w 值是类型 I 样品高于类型 II样品。碳优势指数 CPI 值为 7.5~20.8,说明沉 积物中正构烷烃奇偶优势分布明显,与抚仙湖及其 周围植物中正构烷烃的 CPI 值(分布在 1.8~16.8 之间,未发表资料)相似。沉积物中正构烷烃的平均 碳链长度 ACL 值为 27.7~29.0,在所研究的抚仙 湖及其周围植物中正构烷烃 ACL 值分布范围内 (25.5~31.4,未发表资料),并且 ACL 值是类型 I 样品低于类型 II 样品。

2.3 正构烷烃的氢同位素组成特征

抚仙湖是我国已知的第二深水淡水湖泊,湖泊 未受污染,是研究有机地球化学的理想湖泊环境。 抚仙湖位于低纬度亚热带地区,研究该湖泊沉积物 中正构烷烃氢同位素,可以为认识古代这类湖泊沉 积物中正构烷烃氢同位素的组成特征及其成因提供 科学依据。抚仙湖沉积物中正构烷烃 δD 值分布在 -219.3%~-142.5%之间,不同正构烷烃之间 δD 值差异较大,为77%;正构烷烃平均 δD 值在沉积物 样品之间为-208.1%~-154.5%,不同样品之间 正构烷烃平均 δD 值差值为 54%(表 2)。类型 I 样 品的正构烷烃具有较重的氢同位素组成,平均 δD 值为-158.4%;类型 II 样品的正构烷烃氢同位素组 成相对较轻,平均 δD 值分别为-186.5%(表 2)。



图 2 抚仙湖沉积物物中 C₂₃与 C₂₅(a)、C₂₇与 C₂₉(b)和 C₂₅与 C₃₁(c)正构烷烃 dD 值关系图 Fig. 2 Cross plot of dD values of C₂₃ vs. C₂₅(a), C₂₇ vs. C₂₉(b) and C₂₅ vs. C₃₁ (c) n-alkanes in the sediments from Fuxian lake

			i		- o o -			/ -										
中	4日	沉积物类型	相对湖泊位置	C_{17}	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	$F_{\mathbf{X}}M^{-8}$	灰黑色泥	西部				-145.3		-142.9		-142.5		-157.2		-184.4			-154.5
	$F_{x}M^{-9}$	灰色泥	西部						-158.2		-160.2		-163.3					-160.6
类型Ⅱ	$F_{\mathbf{X}}M^{-1}$	灰色泥	네는 治5		-163.1		-183.8	-192.5	-172.7	-168.6	-178.3	-152.3	-179.8		-211.0			-178.0
	$F_{\mathbf{X}}M^{-2}$	灰色泥	北部				-178.8		-161.8		-177.4		-169.4		-200.1			-177.5
	$F_{\mathbf{X}}M$ -10	黄灰色泥	北部				-188.5	-	-165.3	-160.1	-176.0	-161.2	-186.0		-200.4			-176.8
	$F_{\mathbf{X}}M$ -11	灰色泥	东北部	-195.0			-215.7		-212.0		-184.7		-181.6		-219.3			-201.4
	F_{xM-6}	灰色泥	西部				-221.3		-200.1		-212.2		-196.3		-210.7			-208.1
	$F_{\mathbf{X}}M^{-7}$	灰色泥	西部	-172.6			-169.4		-184.2		-180.1		-178.9		-187.9			-178.9
	F_{xM-27}	黑色泥	西部				-192.8		-173.6		-177.7		-155.5		-200.3			-180.0
	FxM-28	黑色泥	西部				-201.8		-184.1	-174.0	-176.2	-167.9	-181.6	-152.5	-203.2			-180.2
	F_{xM-29}	黑色泥	西部				-196.0		-179.6		-172.7				-206.6			-188.8
	F_{xM-24}	灰黑色泥	隋南				-196.0		-178.9	-165.0	-176.5	-161.0	-180.1		-192.7			-178.6
	FxM-13	灰色泥	东部				-184.7		-174.1	-156.8	-180.3	-165.1	-186.6	-181.2	-189.3		186.2	-178.2
	F_{xM-14}	黄灰色泥	东部	-181.2	-169.4		-188.8		-174.9	-167.5	-178.6	-156.8	-179.2	-166.0	-183.5		175.9	-174.7
	$F_{x}M-17$	灰色泥	东部				-195.5		-180.5		-177.6	-199.2	-181.2		-199.8		182.3	-188.0
	F_{xM-19}	黑灰色泥	东部				-188.6		-179.5	-170.8	-176.0	-165.4	-171.1		-207.1			-179.8
	F_{xM-20}	灰黑色泥	东部		-176.0	-176.8	-200.4	-180.9	-195.6	-188.1	-192.2	-185.3	-192.7	-187.4	-199.8			-188.3
	FxM-21	灰色泥	东部				-180.5		-192.2	-173.5	-192.7	-175.4	-195.7	-182.4	-211.2			-184.7
	F_{xM-23}	黄灰色泥	东部	-184.3			-189.7	-174.0	-181.4	-169.9	-181.9	-160.3	-185.8	-172.9	-188.0			-178.8
	$F_{x}M$ -22	灰黑色泥	东部	-185.4			-156.3		-171.1		-178.9	-161.1	-184.8	-160.5	-189.2			-173.4
沉积牧	ŋ平均值			-183.7	-169.5	-176.8	-188.1	-182.5	-178.1	-169.4	-178.6	-167.6	-179.3	-171.8	-199.2		181.5	-178.9
类型 I	平均值						-145.3		-150.6		-151.4		-160.3		-184.4			-158.4
类型 []	「平均值			-183.7	169.5		-198.6	-182.5	-181.2	-169.4	-181.7	-167.6	-171.5	-171.8	-200.0		181.5	-186.5

表 2 抚仙湖沉积物中正构烷烃氢同位素组成(%。)

Table 2 Hydrooen isotonic values (%) of n-alkanes in the sediment samples from Fuxian lake

地质学报 http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx 在两种类型样品中, $C_{23} \sim C_{31}$ 奇碳数正构烷烃之间 存在很好的正相关关系(表 3), C_{23} 与 C_{25} 、 C_{27} 与 C_{29} 和 C_{25} 与 C_{31} 正构烷烃 δ D值的相关性最好(图 2),相 关系数分别为 0.802、0.765 和 0.631,置信区间为 99%(ρ =0.01)(表 3)。

表 3 抚仙湖湖沉积物中 C₂₃-C₃₁ 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 $C_{2,3} \sim C_{3,1}$ odd carbon n-alkanes in the sediments from Fuxian lake (‰)

正构烷烃碳数	C ₂₃	C_{25}	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁
C ₂₃	1				
C_{25}	0.802**	1			
C ₂₇	0.768**	0.804**	1		
C_{29}	0.531*	0.661**	0.765**	1	
C_{31}	0.614 **	0.631**	0.543*	0.392	1

注:**是在 0.01 水平(双侧)上显著相关;*是在 0.05 水平(双侧) 上显著相关。

3 讨论

3.1 沉积正构烷烃生物源

由于抚仙湖及其周围植物中 C21~C31 奇碳数正 构烷烃丰富,δD值资料齐全;为了便于对比研究,本 文重点讨论了抚仙湖沉积物中 C17 和 C21 ~ C31 奇碳 数正构烷烃的生物源。类型Ⅰ样品中正构烷烃氢同 位素组成相对较重,如图 3 所示,类型 I 样品中 C23 ~C29 正构烷烃平均 δD 值更接近木本植物平均 δD 值,特别是与云杉植物样品平均 δD 值(-158.4‰ ~-52.0‰)相似,反映了类型 [样品中 C₂₃~C₂₉奇 碳数正构烷烃主要来自云杉等木本植物。可是,类 型 I 样品中 C₃₁正构烷烃平均 δD 值比较低,这说明 类型 I 样品中 C31 正构烷烃除了来自云杉等木本植 物外,还有陆生草本植物的源,因为陆生草本植物含 有丰富的 C₃₁ 正构烷烃(Duan Yi et al., 2014b),并 且其 δD 值最低(图 3)。类型 I 样品中奇碳数正构 烷烃主要来自木本植物这种认识与类型工样品中正 构烷烃具有低的平均 ACL 值和高的 Q_w值是一致的 (表 1)。另外, Kong Weilin et al. (2012)研究结果 表明,抚仙湖西部地区松林较为发育,类型 [样品位 置恰好是这种松林分布流域的汇水处(Cheng Sanyou et al., 2010), 输入了更多的这种沉积有机 质,成为类型 [样品中奇碳数正构烷烃主要生物源。 研究样品中类型 [样品比较少, 与这种生态环境有 关;但是类型 [样品可能代表了与松林有机质主要 输入有关的样品。



图 3 抚仙湖类型 I 和 Ⅱ 沉积物中正构 烷烃 δD 值与碳数关系图



 C_{17} 正构烷烃在部分类型 II 样品中存在,与类型 II 样品中其他正构烷相比较,其平均 δ D 值比较高, 为-183.7‰,类似于抚仙湖中藻类植物(金鱼藻和 水绵)平均 δ D 值(-188.0‰,图 3),说明沉积 C_{17} 正 构烷烃来自水生藻类植物。类型 II 样品中 C_{21} 正构 烷烃具有较重的氢同位素组成(图 3),可能说明 C_{21} 正构烷烃也来自藻类植物。 C_{23} 和 C_{25} 奇碳数正构烷 烃平均 δ D 值在类型 II 样品中更接近水生植物(沉 水植物和藻类植物)。这说明沉积 $C_{21} \sim C_{25}$ 正构烷 烃来自水生植物,与以前正构烷烃分布特征研究结 果一致(Eglinton et al., 1967; Cranwell et al., 1987; Rieley et al., 1991; Ficken et al., 2000)。

类型 II 样品中 C₂₇ 和 C₂₉ 奇碳数正构烷烃平均 δD 值都接近木本植物;C₃₁ 正构烷烃平均 δD 值分布 介于沉水植物与陆生草本植物之间;虽然 C₃₃ 正构 烷烃平均 δD 值略高于 C₃₁ 正构烷烃,但是它们应该 具有类似的来源。正构烷烃平均 δD 值反映了 C₂₇ 和 C₂₉ 正构烷烃来自木本植物,C₃₁和 C₃₃ 正构烷烃来 自水生和陆生草本植物。这些研究结果与以前正构 烷烃组成特征研究结论(Baas et al., 2000; Rieley et al., 1991; Ficken et al., 2000; Meyers, 2003) 是一致的,进一步证明了正构烷烃氢同位素组成可 以作为指示有机源的一种有效指标。

3.2 不同生态环境的比较

我们已经研究了甘南尕海湖淡水湖沉积物中正 构烷烃氢同位素组成(Duan Yi et al., 2016)。虽然 抚仙湖也为淡水湖,但是抚仙湖地区与甘南尕海湖 地区在地理位置(地理纬度)、环境因子、水系同位素 和植被类型方面存在明显差异,这些差异是否影响 了沉积正构烷烃氢同位素组成,我们进行了对比研 究。图 4 为抚仙湖和尕海湖沉积物中 C_{23} 与 C_{25} (图 4a)和 C_{27} 与 C_{29} (图 4b)正构烷烃 δ D 值相关图。我 们的研究已经提出了尕海湖类型 I 沉积物的 $C_{21} \sim$ C_{31} 奇碳数正构烷烃主要来自水生植物;尕海湖类型 II 沉积物的 $C_{21} \sim C_{25}$ 奇碳数正构烷烃来自陆生草本 植物和细菌, $C_{27} \sim C_{31}$ 奇碳数正构烷烃来自陆生草 本植物(Duan Yi et al., 2016)。

由 C₂₃ 与 C₂₅ 正构烷烃 δD 值相关图可知(图 4a),正构烷烃来自木本植物的抚仙湖类型 I 沉积物 样品,与正构烷烃来自水生植物、陆生草本植物和细 菌的 尕海湖沉积物样品明显地区分开来;除了 FxM-6 和 FxM-11 样品外,抚仙湖类型 II 沉积物样 品与尕海湖类型 I 沉积物样品分布在一个类似的区 域内。如上所述,抚仙湖类型 II 沉积物样品和尕海 湖类型 I 沉积物样品中 C23、C25 正构烷烃都来自水 生植物。这就说明,虽然抚仙湖湖水 δD 值(-39.0%)高于尕海湖(-57.4%),并且与尕海湖相比 较,抚仙湖含有更丰富的藻类植物(如金鱼藻和水 绵),但是两个湖泊来自水生植物的沉积正构烷烃 δD 值都是类似的。这种沉积正构烷烃 δD 值的类似 性,可能起因于两个湖泊中水生植物在合成正构烷 烃时同位素分馏差异所致。例如,水绵合成正构烷 烃时,同位素分馏 $ε_{w/a}$ 值在抚仙湖为−150.5‰(未 发表资料),在尕海湖为-125.0%(Duan Yi et al., 2014b)。这种氢同位素分馏的差异可能起源于两 个地区水生植物的生长速度。一般来说,水生生物 生长的速度快,氢同位素分馏大,正构烷烃氢同位素 组成就轻(Sachse et al., 2012)。抚仙湖年平均水 温为 15.6℃, 而尕海湖为 1.2℃, 高的湖水温度可以 提高生物的生长速度。

除了抚仙湖 3 个沉积物样品外,在 C₂₇ 与 C₂₉ 正 构烷烃 δD 值相关图中,抚仙湖和尕海湖沉积物样 品分布在不同的区域内(图 4b),表现为 C₂₇ 和 C₂₉ 正 构烷烃 δD 值是抚仙湖沉积物高于尕海湖沉积物, 与这些样品中正构烷烃在抚仙湖沉积物中来自木本 植物,而在尕海湖沉积物样品中来自水生植物和陆 生草本植物是一致的。

上述资料似乎表明,抚仙湖和尕海湖湖沉积物 中正构烷烃 δD 值主控因素为植物类型。抚仙湖地 区存在森林,分布大量的木本植物;湖内具有丰富的



图 4 抚仙湖和尕海湖沉积物中 C23 与 C25 (a)和 C27 与 C29 (b)正构烷烃 &D 值关系图

Fig. 4 Cross plot of δD values of C_{23} vs. C_{25} (a) and C_{27} vs. C_{29} n-alkanes in the sediments from Fuxian lake and Gahai lake





藻类植物。尕海湖地区则为草地,被草本植物所覆 盖;湖内主要为浮水植物和挺水植物。这种生态环 境(植被类型)差异是控制湖泊地区沉积正构烷烃氢 同位素分布的主要因素。另一方面,以前的研究结 果已经表明植物类型和环境因素控制了高等植物正 构烷烃的 ACL 值和主峰碳数(Cranwell et al., 1987; Schwark et al., 2002; Huang et al., 2000); 并且,我们以前的研究显示了不同植物中正构烷烃 的 ACL 值是草本植物>芦苇>木本植物,证明了 植物中正构烷烃的 Q.,值可以反映木本植物和草本 植物之间的比例(Duan Yi et al, 2011)。这就表现 为由于抚仙湖和尕海湖地区生态环境之间的差异, 导致了抚仙湖沉积物中正构烷烃平均 oD 值高,平 均 ACL 值和平均 Q " 值低, 而尕海湖则与之相反(图 5)。因此,在利用沉积正构烷烃氢同位素研究古水 文学特征时,还要考虑研究区古生态环境对沉积正 构烷烃氢同位素的影响。沉积正构烷烃 δD 与其 ACL 值和 Q_w值相结合,才能较为正确地判识沉积 正构烷烃氢同位素的成因。

4 结论

为了认识低纬度亚热带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,首次对抚仙 湖表层沉积物中正构烷烃氢同位素进行了分析和 研究。

抚仙湖沉积物中正构烷烃分布特征是呈单峰型 或双峰型分布,前主峰碳数 C_{17} 和 C_{18} ,后主峰碳数 均为 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} ; CPI 值为 7.5~20.8, ACL 值为 27.7~29.0。这些特征与抚仙湖湖泊及其周围陆植 物中的相比较,提出了沉积物中正构烷烃来自水生 和陆生植物。

抚仙湖沉积物中正构烷烃氢同位素组成分布在 -219.3‰~-142.5‰1之间,样品中平均值为 -208.1‰~-154.5‰。沉积物样品明显地可以划 分为两种类型,类型Ⅰ样品的奇碳数正构烷烃氢同 位素重于类型Ⅱ样品,反映了它们生物源存在明显 差别。并且,两种类型样品中奇碳数正构烷烃之间 均存在很好的正相关关系。

通过沉积物和植物的对比研究,发现类型 I 样 品中 C₂₃ ~C₂₉ 奇碳数正构烷烃来自云杉植物,C₃₁ 正 构烷烃来自云杉木本植物和陆生草本植物。类型 II 样品中 C₁₇、C₂₁ ~C₂₅ 奇碳数正构烷烃起源于沉水植 物,C₂₇和 C₂₉ 奇碳数正构烷烃起源于木本植物,C₃₁ 和 C₃₃ 正构烷烃起源于水生和陆生草本植物的混 合。与中纬度寒冷气候带甘南尕海湖淡水湖对比研 究,提出了湖泊沉积正构烷烃氢同位素组成除了一 般认为受水文学的影响外,还受湖泊地区生态环境 的影响,并且沉积正构烷烃氢同位素组成与其 ACL 值和 Q_{*}值相结合,才能较为正确地认识沉积正构烷 烃生物源。

致谢:夏嘉博士在样品采集及其前处理中做了 大量的工作,深表感谢。

References

- Aichner B, Herzschuh U, Wilkes H, Vieth A, Böhner J. 2010. δD values of n-alkanes in Tibetan lake sediments and aquatic macrophytes-A surface sediment study and application to a 16 ka record from Lake Koucha. Organic Geochemistry, 41: 779 ~790.
- Ai Jianlin, Wen Qingzhong, Tao Jing. 2010. Study on the forest vegetation and its soil and water conservation value in Fuxian Lake drainage area in Yunnan Province. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 38(20): 11010~11012 (in Chinese with English abstract).
- 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.
- Cheng Sanyou, Li yingjie. 2010. Geomorphology of the Fuxianhu drainage basin and its structural implication. Journal of Geomechanics, 16(4): 383 ~ 392 (in Chinese with English abstract).
- Chikaraishi Y, Naraoka H. 2005. ∂¹³ C and ∂D identification of sources of lipid biomarkers in sediments of Lake Haruna (Japan). Geochimica et Cosmochimica Acta, 69: 3285-3297.
- Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. Organic Geochemistry, 11: 513~527.
- Dai Li, Li Yinxi, Qi Yunkuan. 2012. Analysis and research of ecological vulnerability of Fuxian Lake and its improvement measures. Environmental Science Survey, 31(4): 48~52 (in Chinese with English abstract).
- Duan Y, Wu B X. 2009. Hydrogen isotopic compositions and their environmental significance for individualn-alkanes in typical plants from land in China. Chinese Science Bulletin, 54: 461 \sim 467.
- Duan Yi, Wu Baoxiang, Xu Li, Zhang Xiaoli, He Jinxian. 2011a. 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. 2011b. 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, B X, Xu, L, He J X, Sun T. 2011. Characterization of n-alkanes and their hydrogen isotopic compositions in sediments from Lake Qinghai, China. Organic Geochemistry, 42: 720~726.
- Duan Y, Xu L. 2012. Distributions of n-alkanes and their hydrogen isotopic composition in plants from Lake Qinghai (China) and

the surrounding area. Applied Geochemistry, 27 (3): 806 ${\sim}814.$

- Duan Y, Zhao Y, Sun T, Zhang X L. 2014a. ∂D values of individual n-alkanes in sediments from the Chaka Salt Lake (China) and terrestrial plants from the surrounding area. Geochemical Journal, 48: 321~329.
- Duan Y, Wu Y. Z, Cao X. X, Zhao Y, Ma L. H. 2014b. Hydrogen isotope ratios of individual n-alkanes in plants from Gannan Gahai Lake (China) and surrounding area. Organic Geochemistry, 77: 96~105.
- Duan Yi, Wu Yingzhong, Zhao Yang. 2016. Composition and hydrogen isotope of n-alkanes in sediments from Gahai lake of Qinghai-Plateau, China and their implications for organic origin. Acta Geologica Sinica, 90(5): 1030~1039 (in Chinese with English abstract).
- Eglinton G, Hamilton R J. 1967. Leaf epicuticular waxes. Science, 156: 1322~1324.
- Ficken K J, Li B, Swain D L, Eglinton G. 2000. Ann-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. Organic Geochemistry, 31: 745~749.
- Gong Juncheng, Zhang Wanyi, Zhang Chengjun, Li Jun, Fan Rong, Zhao Qi. 2012. Distribution characteristics ofn-alkanes in surface sediments on lake bottom in Koh Xil Area, Qinghai— Xizang (Tibet) Plateau. Geological Review, 58(4): 636~642.
- Kong Weilin, Wang Yuzhou, Xiang Lin, Wang Chongyun, He Zhaorong, Yang Shuhua. 2012. An analysis on the landscape pattern of the vegetationin Fuxian Lake basin in Yunnan. Journal of Yunnan University, 34(4): 468~475 (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 \sim 289
- Mügler I, Sachse D, Martin Werner M, Xu B Q, Wub G J, Yao T D, Gleixner G. 2008. Effect of lake evaporation on *d*D values of lacustrine n-alkanes: A comparison of Nam Co (Tibetan Plateau) and Holzmaar (Germany). Organic Geochemistry, 39: 711~729.
- Nanjing Institute of Georgraphy & Limnology, Chinese Academy of Sciences, 1990. Lake Fuxian. Beijing: Ocean Press (in Chinese).
- Rieley G, Collier R J, Jones D M, Eglinton G. 1991. The biogeochemistry ofEllesmere Lake, UK—I: Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. Organic Geochemistry, 17: 901~912.
- Sachse D, Billault I, Bowen G J, Chikaraishi Y, Dawson T E, Feakins S J, Freeman K H, Magill C R, McInerney F A, van der Meer M T J, Polissar P, Robins R J, Sachs J P, Schmidt H L, Sessions A L, White J W C, West J B, Kahmen A. 2012. Molecular Paleohydrology: interpreting the hydrogenisotopic composition of lipid biomarkers from photosynthesizing organisms. Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences,

40: 221~249.

- Schwark L, Zink K, Lechterbeck J. 2002. Reconstruction of Postglacialto Early Holocene vegetation history in terrestrial Mid-Europe viacuticular lipid biomarkers and pollen records from lake sediments. Geology, 30:463~466.
- Wang Xiaolei, Yang Hao, Ding zhaoyun, Yang Benjun, Zhang Mingli. 2011. Modern sedimentation rates of Fuxian Lake by ²¹⁰ Pb and ¹³⁷Cs dating. Acta Geographica Sinica, 66 (11): 1551 ~1561(in Chinese with English abstract).
- Xiong Fei, Li Wenchao, Pan Jizheng, Xia Tianxiang, Li Aiquan. 2006. Distribution and community structure characteristics of submerged macrophytes in Lake Fuxian, Yunnan Province. Acta Botanica Yunnanica, 28(3): 277 ~ 282 (in Chinese with English abstract).
- Xiong Fei, Liu Hongyan, Dong Yuanhuo, Ke Fan, Pan Jizheng. 2011. Spatial-temporal pattern of charophyte in Fuxian Lake. Journal of Jianghan University (Natural Science Edition), 39 (3): 102~107 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Jingxiu, Chen Jialun. 1983. The level and quantity of water in the Fuxian Lake. Transactions of Oceanology and Limnology, 2: 1~6 (in Chinese with English abstract).

参考文献

- 艾建林,温庆忠,陶晶.2010. 云南省抚仙湖流域森林植被及其水土 保持价值研究. 安徽农业科学,38(20):11010~11012.
- 袁静秀,陈加伦. 1983. 抚仙湖的水位和水量. 海洋湖沼通报,(2):1 ~6.

- 段毅,吴保祥,徐丽,张晓丽,何金先.2011a.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.
- 段毅,夏嘉,何金先,张晓丽,徐丽,吴保祥. 2011b. 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,吴应忠,赵阳. 2016. 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. 地质学报,90(5): 1030~1039.
- 戴丽,李荫玺,祁云宽. 2012.抚仙湖生态脆弱性特征分析与改善对 策研究.环境科学导刊,31(4):48~52.
- 程三友,李英杰. 2010. 抚仙湖流域地貌特征及其构造指示意义. 地质力学学报, 16(4): 383~392.
- 巩俊成,张菀漪,张成君,李军,樊荣,赵琦.2012. 青藏高原可可西里 地区湖泊沉积物中有机质正构烷烃分布特征. 地质论评,58 (4):636~642.
- 孔维琳,王余舟,向伶,王崇云,和兆荣,杨树华. 2012. 抚仙湖流域 植被景观格局分析. 云南大学学报(自然科学版),34(4):468 ~475.
- 王小雷,杨浩,丁兆运,杨本俊,张明礼.2011. 云南抚仙湖近现代沉 积速率变化研究.地理学报,66(11):1551~1561.
- 熊飞,李文朝,潘继征,夏天翔,李爱权.2006. 云南抚仙湖沉水植物 分布及群落结构特征.云南植物研究,28(3):277~282.
- 熊飞,刘红艳,董元火,柯凡,潘继征.2011.抚仙湖轮藻植物的时空 格局. 江汉大学学报(自然科学版),39(3):102~107.
- 中国科学院南京地理与湖泊研究所,1990. 抚仙湖. 北京:海洋出版社.

Hydrogen Isotopic Composition of *n*-Alkanes in Sediments from Freshwater Lake, the Low Latitude Region of China: Implications for Organic Matter Source and Environment

DUAN Yi^{1,3,4)}, YAO Jingli²⁾, WU Yingzhong^{1,4)}, QI Yalin²⁾, ZHANG Hui²⁾,

HE Jinxian $^{\scriptscriptstyle 5)}$, ZHANG Xiaoli $^{\scriptscriptstyle 5)}$, XU Li $^{\scriptscriptstyle 6)}$, YU Yongjin $^{\scriptscriptstyle 7)}$, MA Lanhua $^{\scriptscriptstyle 8)}$

1) Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province / Key Laboratory of Petroleum Resources Research,

Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000;

2) National Engineering Laboratory for Exploration and Development of Low Permeability Oil and Gas Fields,

Exploration and Development Institute of Changqing Oilfield Company, CNPC, Xi'an, 710021;

3) School of Earth Science & Resources, Chang'an University, Xi'an, 710054;

4) University of Chinese Academy of Science, Beijing, 100049;

5) China University of Mining and Technology, Xuzhou, 221116;

6) Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Lanzhou, 730020;

7) Second Oil Production Plant of Changqing Oilfield Company, CNPC, Qingyang, 745000;

8) Earthquake Research Institute of Lanzhou, SSB, Lanzhou, 730000, China

Abstract

In order to understand the hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes in sediments from low latitude freshwater lake and the relationships among hydrogen isotopic composition of sedimentary n-alkanes and biological sources as well as ecological environment, n-alkanes and their hydrogen isotopes in the systematically sampled sediments from the Fuxian Lake were analyzed using GC-MS and GC-TC-IRMS methods. The δD values of *n*-alkanes in sediments from the lake range from -219.3% to -142.5% with average δD values of -208.1% to -154.5%. According to the δD values of odd-numbered *n*-alkanes, the samples can be obviously divided into two types. The odd-numbered n-alkanes in type I samples have heavier hydrogen isotopic composition than those in type II samples. This isotopic difference results from their different biological sources. The results indicate that C_{17} and C_{21} to C_{25} *n*-alkanes were derived from submerged plants in the lake, C27 and C29 n-alkanes mainly from woody plants in the surrounding area and C_{31} and C_{33} *n*-alkanes principally from the mixture of the aquatic and terrestrial herbaceous plants. The comparison study shows that the ecological environment of lake area is an important factor in controlling hydrogen isotopic composition of lake sedimentary n-alkanes. When studying the ancient hydrological characteristics using sedimentary n-alkane hydrogen isotopes, the influence of ancient ecological environment should be considered. Only through combination of sedimentary *n*-alkane ACL and Qw values with n-alkane hydrogen isotopic composition can we accurately explain the hydrogen isotopic composition and difference of *n*-alkanes in sedimentary organic matter.

Key words: low latitude region; freshwater lake; sedimentary *n*-alkanes; hydrogen isotopic composition; biological source and environment