

# 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

段毅,夏嘉,何金先,张晓丽,徐丽,吴保祥

中国科学院地质与地球物理研究所油气资源研究重点实验室,兰州,730000

**内容提要:**为了认识盐湖典型沉积环境中沉积和生物中正构烷烃及其氢同位素特征;应用 GC-MS 和 GC-TC-IRMS 同位素分析技术,首次对茶卡盐湖沉积物和周围地区陆生植物中正构烷烃及其氢同位素进行了测定,研究了正构烷烃及其氢同位素组成。结果表明,茶卡盐湖周围地区植物中正构烷烃呈单峰型分布,主峰碳数为  $C_{25}$  和  $C_{27}$ ;存在强的奇偶优势,并且碳链长度 ACL 值与植物的类型有关。茶卡盐湖底层沉积物中正构烷烃的分布都是类似的,其特征主要与该地区陆生草本植物的更接近。茶卡盐湖周围地区木本树叶的正构烷烃氢同位素组成较重,平均  $\delta D$  值为  $-81.7\%$ ;草本植物的正构烷烃氢同位素组成较轻,平均  $\delta D$  值为  $-164.3\%$ 。不同种类植物的正构烷烃合成期间具有不同的氢同位素分馏效应,与木本植物相比较,草本植物的正构烷烃相对于环境水更富集轻氢同位素。茶卡盐湖底层沉积物中正构烷烃氢同位素组成分布在  $-208.0\%$  ~  $-107.8\%$  之间,平均值为  $-163.8\%$  ~  $-127.7\%$ ,并且高碳数正构烷烃(大于  $C_{24}$ )平均  $\delta D$  值分布表现为偶碳数正构烷烃重于奇碳数正构烷烃。沉积物中正构烷烃的平均碳链长度 ACL 值和氢同位素组成与该地区陆生早熟禾和嵩草草本植物的相近,反映了沉积物中正构烷烃主要来自这些植物。这些资料和认识,为单体正构烷烃氢同位素应用研究提供了科学依据。

**关键词:**盐湖;生物;沉积物;正构烷烃分布;氢同位素组成;同位素分馏;成因

单体脂类氢同位素组成可以提供沉积正构烷烃的成因信息,因此它在地球化学研究领域中具有广泛的应用前景(Xie et al., 2000; Sauer et al., 2001; Yang and Huang, 2003; Sachse et al., 2004; Li et al., 2001; Dawson et al., 2004; 熊永强等, 2004)。例如,认识地质样品中有机质来源(Li et al., 2001; 熊永强等, 2004; Chikaraishi and Naraoka, 2006)及研究地区古环境(Xie et al., 2000; Sachse et al., 2004; Huang et al., 2002; Duan and Wu, 2009)。为了这种应用研究,已经对植物和现代沉积物中正构烷烃的氢同位素组成及氢同位素分馏效应进行了许多研究(Sessions et al., 1999; Chikaraishi et al., 2004; Bi et al., 2005; Sessions, 2006; Sachse et al., 2006; Smith and Freeman, 2006; Chikaraishi and Naraoka, 2007; Duan and Wu, 2009)。对于现代沉积物中正构烷烃的氢同位素研究主要集中在湖泊沉积物中,特别

是淡水湖泊沉积物(Sachse et al., 2004; Chikaraishi and Naraoka, 2005; Huang et al., 2004; Yang and Huang, 2003)。Mügler 等(2008)对咸水湖泊沉积物中正构烷烃的氢同位素进行了测定,并且与淡水湖泊沉积物的进行了对比研究认为,在潮湿气候环境下,降水量大于蒸发量,湖水保持了正的水平衡,由于水生正构烷烃没有受蒸发富集的影响,使沉积物中水生正构烷烃相对陆生正构烷烃富集轻同位素;可是,在半干旱—干旱气候环境下,蒸发量大于降水量,由于湖水额外蒸发导致水生正构烷烃相对雨水富集重同位素,使沉积物中水生正构烷烃氢同位素比陆生正构烷烃的重。可是盐湖沉积物中正构烷烃的氢同位素研究都是缺乏的。

我国茶卡盐湖为一封闭的内陆湖泊,无出湖的泄水口,主要出湖水量为湖面上蒸发水量,年蒸发量为  $1.146 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ ,目前水体为卤水,处于氯化钠析盐阶段。该盐湖缺乏水生生物,卤水底层泥质沉

注:本文为国家自然科学基金项目(编号 40772069、40872092)和国家"973"项目(编号 2005CB422105)资助成果。

收稿日期:2011-03-15;改回日期:2011-10-10;责任编辑:周健。

作者简介:段毅,男,博士。现为中国科学院兰州地质研究所研究员,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。

DOI:CNKI:11-1951/P.20111206.1222.001 网络出版时间:2011-12-6 12:22

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1951.P.20111206.1222.001.html>

积物中有机质应该主要来自陆生生物。为了认识这种沉积环境中正构烷烃氢同位素特征及其环境意义,本文对茶卡盐湖浅水湖岸地区卤水底层泥质沉积物和周围地区植物进行了采集,应用 GC-MS 和 GC-TC-IRMS 同位素分析技术,对沉积物和周围地区植物中单体正构烷烃及其氢同位素进行了分析,研究了正构烷烃和氢同位素的组成,并且结合相邻茶卡盐湖地区植物的研究成果,阐明了沉积正构烷烃和生物源之间的关系,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

植物样品采自于茶卡盐湖湖岸地区,包括陆生草和树叶;泥质沉积物样品采自于浅湖湖岸地区,为黑色淤泥。这些样品于 2007 年和 2008 年 8 月采集,植物样品均为新鲜植物叶;沉积物样品用直径为 5 cm 的 PVC 管采集,底层泥质样深度大约 0~4 cm,采样卤水深度 10~15 cm 左右。

茶卡盐湖位于青藏高原东北部(图 1),以青海南山与青海湖相邻(地理坐标为东经 99°02′~99°02′,北纬 36°18′~36°45′)。盐湖长 15.8 km,宽 9.2 km,面积 100 km<sup>2</sup>左右,湖面海拔 3059 m;湖泊地区年均降水量 197.6 mm,年均蒸发量达 2074.1 mm,气候属于高原干旱气候。水深在丰水季节为 50 cm 左右,枯水季节仅 5 cm 左右。湖水的矿化度高达 320 g/L, pH 值为 7.8,水化学类型为硫酸盐型硫酸镁亚型,目前处于氯化钠析盐阶段(刘兴起等,2007)。

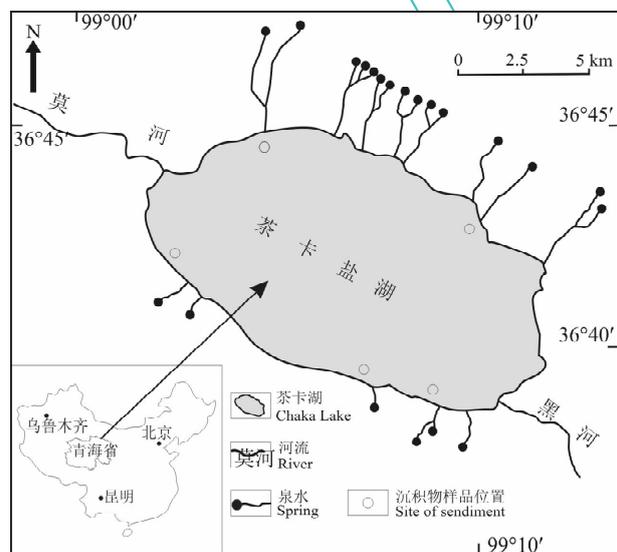


图 1 采样位置图

Fig. 1 Collection sites for the studied samples

植物样品采集后首先进行挑选,除去杂物,并用自来水冲洗,最后用蒸馏水冲洗,然后在室温下自然凉干并粉碎;沉积物样品采取后,低温保存,分析时,样品在室温下自然凉干并粉碎至 80 目。样品冷冻保存至分析。粉碎的植物叶和沉积物样品用二氯甲烷-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/硅胶柱色谱进行分离,饱和烃馏分用正己烷冲洗,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。

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

饱和烃馏分在气相色谱-高温热转变-同位素比值质谱仪(GC-TC-IRMS)上进行了单体正构烷烃碳和氢同位素测定。气相色谱仪为 Finnigan Combustion III 型,同位素比值质谱仪为 Delta plus XP 型,它们之间的高温热转变装置由 GC-C III 接口连接。单个化合物氢同位素测定是,单个化合物经气相色谱分离后依次进入热解炉装置,并在 1440℃ 下定量分解转换为 H<sub>2</sub>。然后 H<sub>2</sub> 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 SE-54 (60 m×0.32 mm i. d. ×0.25 μm) 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 30 min。质谱通过调谐使 H<sub>3</sub> 因子稳定在 5~10 左右;大约每 6 个样品测定一次 H<sub>3</sub> 因子,以观察仪器的稳定性和保证数据的可靠性。实验中大约 4 次样品分析测定 1 次已知同位素组成的氢同位素标准(使用经典离线燃烧法测定 C<sub>14</sub>、C<sub>16</sub>、C<sub>18</sub>、C<sub>23</sub>、C<sub>28</sub> 和 C<sub>32</sub> 共 6 个烷烃化合物),以保证氢同位素数据的重现性和准确性。在每次样品分析中,通过引入已知同位素组成的参考氢气来计算未知样品中单个化合物的氢同位素组成。单个化合物碳同位素测定只是高温热转变装置为氧化炉,单个化合物经气相色谱分离后依次进入氧化炉装置,并在 840℃ 下定量氧化转换为 CO<sub>2</sub>。然后 CO<sub>2</sub> 进入同位素比值质谱仪进行碳同位素组成的测定,并且用已知碳同位素的 CO<sub>2</sub> 作为标准。碳同位素分析的其他条件与氢同位素分析相同。每个样品测定 1~3 次,所有的 δ<sup>13</sup>C 和 δD 值分别相对于 PDB 和 VSMOW 标准,在测定化合物具有良好的色谱分离和适合的

强度下,大多数实测正构烷烃碳和氢同位素分析标准偏差分别 $<0.5\%$ 和 $<5\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正构烷烃分布 chaka

对茶卡盐湖周围地区早熟禾和青杨中正构烷烃进行了分析,结果列于表1和图2。早熟禾和青杨植物中正构烷烃碳数分布范围在 $C_{19} \sim C_{31}$ 之间,呈单峰型分布,主峰碳数为 $C_{25}$ 和 $C_{27}$ 。所研究的草本植物和木本植物中正构烷烃主峰碳数的分布没有明显的差别,这与以前研究认为草本植物为 $C_{31}$ 和木本植物为 $C_{27}$ 、 $C_{29}$ 存在一定的差异(Cranwell, 1973; Cranwell et al., 1987)。我们以前研究发现,同类型植物中正构烷烃主峰碳数分布,与植物生长地区年平均气温有关。生长地区年平均气温低时,草类植物中正构烷烃主峰碳数可以降低,气温高时,主峰碳数可以升高,并且解释为气温高和植物生长期长、

受光照强,则植物叶为了避免因蒸发使水份损失,要合成高碳数正构烷烃(Duan and Wu, 2009)。茶卡盐湖区年平均气温为 $1.6^{\circ}\text{C}$ ,草本植物主峰碳数低可能与这种低气温有关。

所研究的早熟禾和青杨植物样品中正构烷烃碳优势指数CPI值分布在 $2.4 \sim 7.8$ 和 $3.7 \sim 6.2$ 之间,表现出较强的奇碳数优势,与以前研究的结果一致(Volkman et al., 1983; Rieley et al., 1991; Collister et al., 1994; Duan 2000; Duan and Ma, 2001)。植物中正构烷烃的平均碳链长度ACL值为 $26.6 \sim 27.7$ ;除了QR-55早熟禾样品外,ACL值是草本植物略高于木本植物,这进一步说明植物中正构烷烃的平均碳链长度ACL值除了与环境因素有关外,还与植物的类型有关(Cranwell, 1973; Cranwell et al., 1987; Schwark et al., 2002; Huang et al., 2000; Rommerskirchen et al., 2003; Duan and Wu, 2009)。

表1 茶卡盐湖沉积物及其周围植物中正构烷烃参数

Table 1 Parameters of *n*-alkanes in sediments from Chaka Salt Lake and plants from its surrounding area

样号	沉积物	相对湖泊位置	坐标	碳数范围	$C_{\max}$	ACL	CPI
沉积物							
QM-3	黑色盐泥	西部	$36^{\circ}44'30''\text{N}; 99^{\circ}04'22''\text{E}$	$C_{19} \sim C_{31}$	$C_{27}$	27.9	15.3
QM-21	黑色盐泥	西部	$36^{\circ}41'34''\text{N}; 99^{\circ}01'34''\text{E}$	$C_{17} \sim C_{31}$	$C_{27}$	27.0	4.4
QM-22	黑色盐泥	南部	$36^{\circ}39'50''\text{N}; 99^{\circ}04'32''\text{E}$	$C_{19} \sim C_{31}$	$C_{27}$	27.1	4.7
QM-23	黑色盐泥	南部	$36^{\circ}39'12''\text{N}; 99^{\circ}06'42''\text{E}$	$C_{16} \sim C_{31}$	$C_{27}$	26.8	3.8
QM-24	黑色盐泥	东部	$36^{\circ}37'55''\text{N}; 99^{\circ}08'32''\text{E}$	$C_{17} \sim C_{31}$	$C_{27}$	27.3	4.4
QM-26	黑色盐泥	北部	$36^{\circ}45'14''\text{N}; 99^{\circ}10'35''\text{E}$	$C_{17} \sim C_{31}$	$C_{27}$	27.2	4.1
植物							
QP-50	早熟禾	西部	$36^{\circ}40'34''\text{N}; 98^{\circ}58'09''\text{E}$	$C_{21} \sim C_{31}$	$C_{27}$	27.7	7.8
QP-53	早熟禾	南部	$36^{\circ}39'15''\text{N}; 99^{\circ}03'41''\text{E}$	$C_{21} \sim C_{31}$	$C_{27}$	27.5	7.2
QP-55	早熟禾	南部	$36^{\circ}39'12''\text{N}; 99^{\circ}06'42''\text{E}$	$C_{19} \sim C_{29}$	$C_{25}$	26.6	3.5
QP-59	早熟禾	北部	$36^{\circ}47'00''\text{N}; 99^{\circ}07'20''\text{E}$	$C_{21} \sim C_{31}$	$C_{27}$	27.1	3.2
QP-61	早熟禾	东部	$36^{\circ}42'17''\text{N}; 99^{\circ}18'22''\text{E}$	$C_{19} \sim C_{31}$	$C_{27}$	27.5	2.4
QP-62	青杨	东部	$36^{\circ}42'45''\text{N}; 99^{\circ}16'04''\text{E}$	$C_{21} \sim C_{31}$	$C_{27}$	26.7	3.7
QP-64	青杨	东部	$36^{\circ}40'50''\text{N}; 99^{\circ}19'20''\text{E}$	$C_{21} \sim C_{29}$	$C_{27}$	26.9	6.2

注:  $\text{CPI} = [(C_{25} + C_{27} + \dots + C_{33}) / (C_{24} + C_{26} + \dots + C_{32}) + (C_{25} + C_{27} + \dots + C_{33}) / (C_{26} + C_{28} + \dots + C_{34})] / 2$ ;  $\text{ACL} = [25(nC_{25}) + 27(nC_{27}) + 29(nC_{29}) + 31(nC_{31}) + 33(nC_{33})] / (nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33})$ 。

茶卡盐湖表层沉积物中正构烷烃碳数分布范围在 $C_{16} \sim C_{31}$ 之间,呈单峰型分布,主峰碳数均为 $C_{27}$ (图3和表1),这与青海湖和茶卡盐湖周围生物中正构烷烃主峰碳数分布相类似(Duan, 2010)。所研究的沉积物样品中正构烷烃呈明显地奇偶优势分布,碳优势指数CPI值在QM-3样品中为15.3,其他样品分布在 $3.8 \sim 4.7$ 之间,主要与茶卡盐湖和青海湖周围陆生草本植物早熟禾中正构烷烃的CPI值相似(Duan, 2010)。沉积物中正构烷烃的平均碳

链长度ACL值为 $26.8 \sim 27.9$ ,主要与茶卡盐湖和青海湖周围陆生草本植物中正构烷烃的ACL值更接近(Duan, 2010)。

### 2.2 正构烷烃的氢同位素组成

茶卡盐湖为一封闭的内陆湖泊,现在茶卡盐湖水体为卤水。对于这种盐湖底部泥质沉积物及其周围地区生物中正构烷烃氢同位素组成特征的认识,可以为有机地球化学应用研究提供科学依据。茶卡盐湖周围地区青杨树叶的正构烷烃氢同位素组成

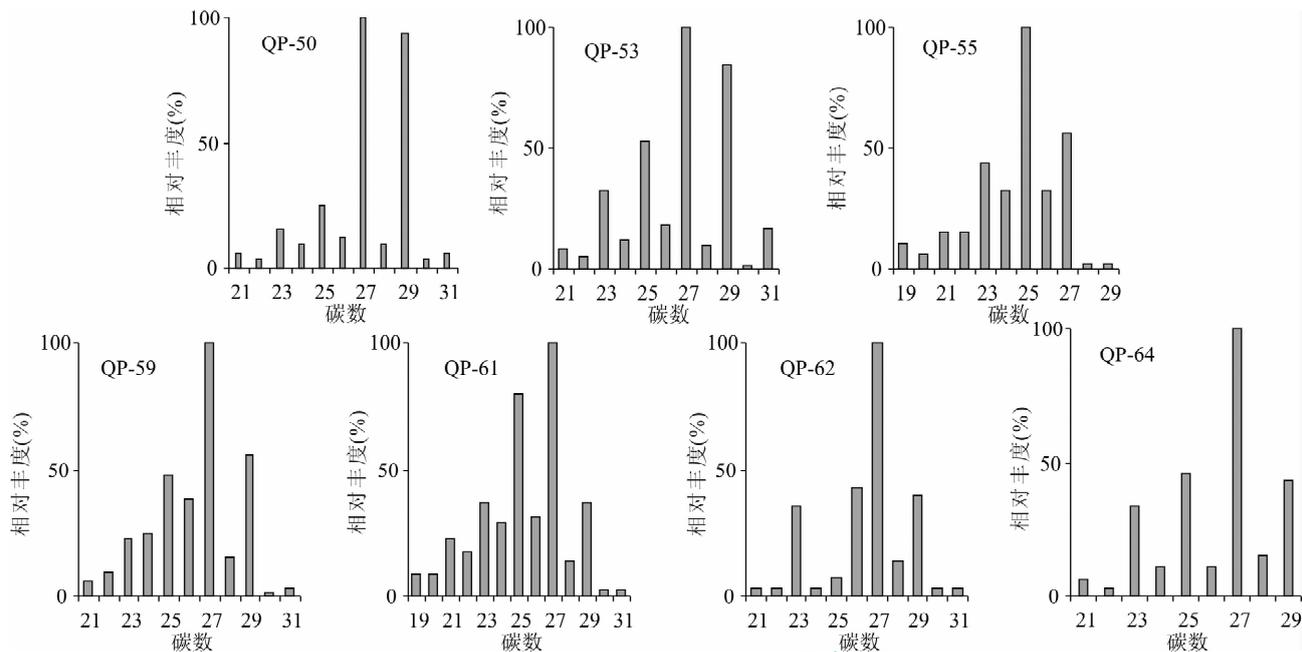


图 2 茶卡盐湖周围地区植物中正构烷烃分布(样号同表 1)

Fig. 2 Histograms of the molecular distributions of *n*-alkanes in plants from surrounding area of Chaka Salt Lake (with the same sample No. as Table 1)

重,正构烷烃  $\delta D$  值分布在  $-99.6\text{‰} \sim -60.4\text{‰}$  之间,平均值为  $-86.6\text{‰} \sim -76.7\text{‰}$  (表 2)。这些值重于青海湖周围地区同类植物中正构烷烃氢同位素组成(为  $-126.2\text{‰} \sim -108.6\text{‰}$ ; Duan, 2010)。茶卡盐湖周围地区早熟禾的正构烷烃氢同位素组成较轻,其  $\delta D$  值分布在  $-201.7\text{‰} \sim -120.6\text{‰}$  之间,每个早熟禾的正构烷烃平均  $\delta D$  值为  $-176.7\text{‰} \sim -150.7\text{‰}$ ,所研究的 6 个早熟禾的正构烷烃平均  $\delta D$  值为  $-164.3\text{‰}$ ,这与青海湖周围地区同一类型植物平均  $\delta D$  值( $-165.0\text{‰}$ )相一致。这说明茶卡盐湖和青海湖周围地区草本植物正构烷烃的氢同位素组成是相似的。

一般认为,植物中正构烷烃氢同位素组成依赖于环境水的氢同位素组。因此,植物正构烷烃与环境水之间的氢同位素差异,可以认识植物合成过程中不同植物中正构烷烃氢同位素分馏。我们应用下列公式计算了茶卡盐湖周围地区植物中正构烷烃与环境水之间的氢同位素分馏:

我们对茶卡盐湖周围水域 5 个水样的  $\delta D$  值进行了测定,分布范围为  $-8\text{‰} \sim -4\text{‰}$ ,平均  $\delta D$  值为  $-6.2\text{‰}$ 。对茶卡盐湖周围河水 3 个水样  $\delta D$  值进行了测定,分布在  $-65\text{‰} \sim -42\text{‰}$  之间,平均  $\delta D$  值为  $-50.0\text{‰}$  (表 3)。利用这些环境水样平均  $\delta D$  值和植物样品正构烷烃平均  $\delta D$  值计算的  $\epsilon_{w/a}$  值数据

列于表 2,从表中可以看出,茶卡盐湖周围青杨树叶  $\epsilon_{w/a}$  值为  $-32.8\text{‰} \sim -25.2\text{‰}$ ,平均值为  $-29.0\text{‰}$ ,与青海湖周围地区同一类型植物平均  $\epsilon_{w/a}$  值( $-74.5\text{‰}$ )相比较,其  $\epsilon_{w/a}$  值偏大 46‰。茶卡盐湖周围早熟禾陆生植物  $\epsilon_{w/a}$  值为  $-133.4\text{‰} \sim -106.0\text{‰}$ ,平均值为  $-120.3\text{‰}$ ,这与青海湖周围地区同一类型植物平均  $\epsilon_{w/a}$  值( $-125.4\text{‰}$ )相类似。茶卡盐湖以青海南山与青海湖相隔,茶卡盐湖湖面海拔较青海湖的低,年平均气温略高于青海湖,年平均降水量少于青海湖,年平均蒸发量大于青海湖。两个湖泊地区气候环境这种较小的变化,影响了树叶水份蒸发损失差异,使茶卡盐湖周围青杨树叶更富集 D,但是未影响低小的草本植物氢同位素分馏。

茶卡盐湖底层泥质沉积物中正构烷烃氢同位素组成分布在  $-208.0\text{‰} \sim -107.8\text{‰}$  之间,平均值为  $-163.8\text{‰} \sim -127.7\text{‰}$  (表 2)。沉积物中高碳数正构烷烃(大于  $C_{24}$ )平均  $\delta D$  值分布,具有偶碳数正构烷烃重于奇碳数正构烷烃的特征。不同沉积物样品之间正构烷烃的氢同位素组成差别明显,QM-3 和 QM-24 样品氢同位素组成较轻,平均  $\delta D$  值小于  $-153\text{‰}$ ;其他沉积物样品氢同位素组成较重,平均  $\delta D$  值大于  $-141\text{‰}$ 。茶卡盐湖缺乏水生生物;其周围地区树木植物极少,主要为草本植物,并且早熟禾和蒿草为优势种之一。因此,茶卡盐湖沉积物中正

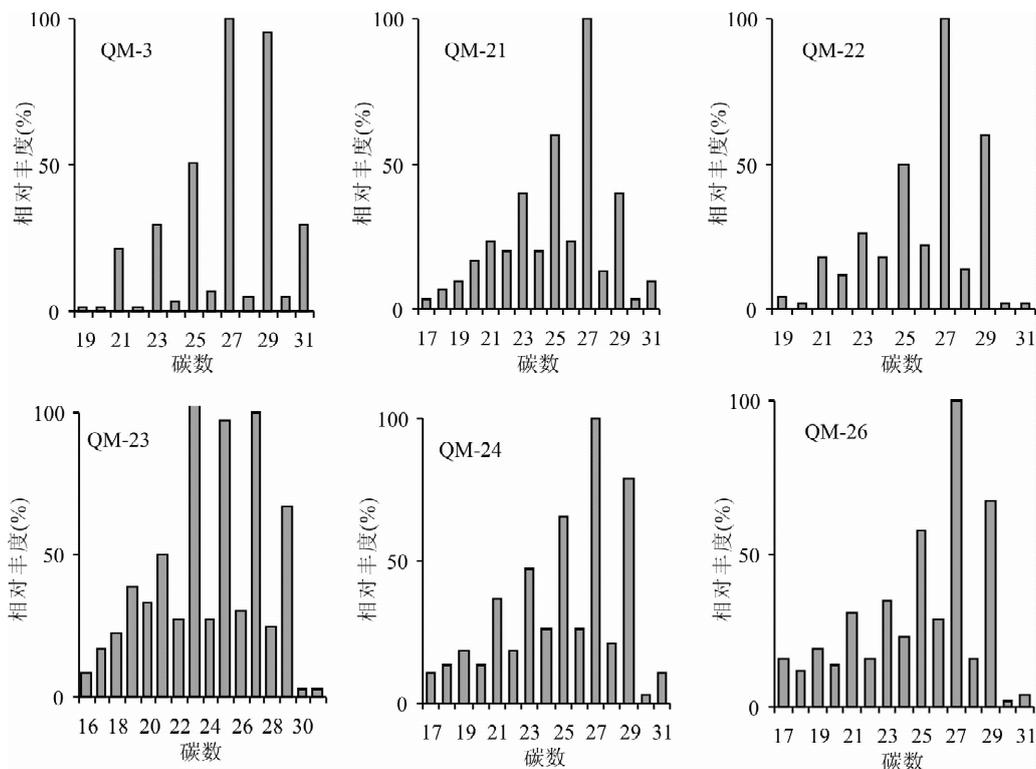
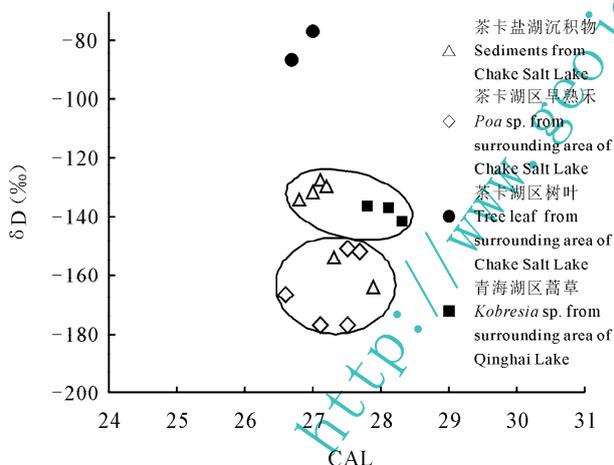


图 3 茶卡盐湖沉积物中正构烷烃分布

Fig. 3 Histograms of the molecular distributions of *n*-alkanes in the sedimentary samples from Chaka Salt Lake图 4 茶卡盐湖沉积物及其周围植物中正构烷烃平均  $\delta D$  值与 ACL 值关系图Fig. 4 Cross plot of mean  $\delta D$  values vs. ACL values of *n*-alkanes in the studied samples

构烷烃来源应该是陆生草本植物。茶卡盐湖底层沉积物中正构烷烃的平均碳链长度 ACL 值为 26.8~27.9, 平均值为 27.2。茶卡盐湖周围陆生早熟禾中正构烷烃 ACL 值为 26.6~27.7, 平均值为 27.3; 青海湖周围陆生蒿草中正构烷烃 ACL 值为 27.8~28.3, 平均值为 28.1 (Duan, 2010), 沉积物中正构烷

烃的平均碳链长度 ACL 值与该地区陆生早熟禾和蒿草草本植物的相近。

生物化学研究认为, 沉积物中不同碳数正构烷烃来自不同的生物源,  $C_{15} \sim C_{19}$  正构烷烃主要来自菌藻类 (Cranwell et al., 1987; Meyers, 2003),  $C_{21} \sim C_{25}$  正构烷烃主要来自水生沉浮生物 (Baas et al., 2000; Ficken et al., 2000),  $C_{27} \sim C_{29}$  正构烷烃主要来自陆生生物 (Eglinton and Hamilton, 1967; Meyers, 2003)。可是, 茶卡盐湖底层沉积物中低碳数正构烷烃氢同位素成分分布未表现出咸水水生生物的特征, 例如青海湖咸水绿藻和眼子菜中  $C_{25}$  正构烷烃  $\delta D$  值重于相邻的偶碳数 (Duan, 2010), 与该地区陆生植物的明显不同, 这与茶卡盐湖缺乏水生生物是一致的。如上所述, 陆生相同类型的草本植物氢同位素组成在茶卡盐湖和青海湖周围地区相同, 因此可以应用青海湖周围地区草本植物  $\delta D$  值与茶卡盐湖底层沉积物中的进行对比研究。QM-3 和 QM-24 样品中正构烷烃具有轻的氢同位素组成, 平均  $\delta D$  值分别为  $-163.8\text{‰}$  和  $-153.8\text{‰}$ , 显示了这些样品中正构烷烃主要来自陆生早熟禾; 其他沉积物中正构烷烃平均  $\delta D$  值分布在  $-140.1\text{‰} \sim -127.7\text{‰}$  之间, 与青海湖周围地区蒿草的相似

表 2 茶卡盐湖沉积物及其周围植物中正构烷烃氢同位素组成(‰)

Table 2 Hydrogen isotopic values (‰) of *n*-alkanes in sediments from Chake Salt Lake and plants from its surrounding area

样号	样品	相对湖泊位置	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>21</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>23</sub>	C <sub>24</sub>	C <sub>25</sub>	C <sub>26</sub>	C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>	C <sub>30</sub>	C <sub>31</sub>	平均值	ε <sub>w/a</sub>
沉积物																	
QM-3	黑色盐泥	西部					-208.0		-164.7		-134.6					-176.3	-163.8
QM-21	黑色盐泥	西部		-117.1	-127.7	-117.1	-137.8	-175.9	-136.6	-117.2	-140.6		-114.8				-131.6
QM-22	黑色盐泥	南部					-120.0	-140.7	-128.4		-134.7		-115.1				-127.7
QM-23	黑色盐泥	南部	-178.1	-116.2	-141.7	-136.8	-136.4	-170.4	-134.8	-109.4	-118.6	-107.8	-123.8				-134.0
QM-24	黑色盐泥	东部			-155.6	-134.4	-166.9	-180.2	-161.4	-143.7	-160.1	-126.2	-155.7				-153.8
QM-26	黑色盐泥	北部			-115.0		-126.3	-128.8	-136.9	-129.5	-142.2		-127.4				-129.4
平均值			-178.1	-116.7	-135.0	-129.4	-149.2	-159.2	-143.8	-125.0	-138.5	-117.0	-128.7		-176.3	-140.1	
植物																	
QP-50	早熟禾	西部					-120.6		-144.0		-183.5		-157.8				-106.8
QP-53	早熟禾	南部					-167.4		-172.2		-201.7		-179.5		-162.7		-133.4
QP-55	早熟禾	南部			-160.0	-170.2	-183.7	-134.2	-170.1	-167.2	-181.4						-122.8
QP-59	早熟禾	北部					-160.2	-176.2	-179.4		-199.5	-162.4	-176.6				-132.3
QP-61	早熟禾	东部			-173.2	-183.3	-170.2	-155.2	-135.9	-134.2	-123.8			-139.2	-141.3		-106.0
平均值					-166.6	-176.8	-160.4	-155.2	-160.3	-150.7	-178.0	-162.4	-171.3	-139.2	-152.0		-120.3
QP-62	青杨	东部					-72.2		-99.6	-79.4	-92.4		-89.5				-32.8
QP-64	青杨	东部					-75.9	-96.1	-72.1	-60.4	-80.7		-74.9				-25.2
平均值							-74.05	-96.1	-85.85	-69.9	-86.55		-82.2				-29.0

注:ε<sub>w/a</sub> = 1000 × [(δDa + 1000) / (δDw + 1000) - 1]。

表 3 茶卡盐湖湖水及其周围河水氢同位素组成(‰)

Table 3 Hydrogen isotopic values (‰) of the enviroment waters from Chake Salt Lake and river in its surrounding area

样号	样品类型	相对湖泊位置	坐标	δD(‰)
Qw-43	河水	北部	36°42'17"N; 99°18'22"E	-43
Qw-30	河水	西部	36°46'17"N; 98°56'29"E	-65
Qw-39	河水	东部	36°37'26"N; 99°12'43"E	-42
平均值				-50.0
Qw-40	盐湖水	北部	36°42'23"N; 99°09'45"E	-5
Qw-41	盐湖水	北部	36°43'14"N; 99°08'20"E	-7
Qw-42	盐湖水	北部	36°44'38"N; 99°05'08"E	-8
Qw-7	盐湖水	西部	36°44'25"N; 99°03'20"E	-7
Qw-33	盐湖水	南部	36°41'34"N; 99°01'34"E	-4
平均值				-6.2

(Duan, 2010), 反映了这些样品中正构烷烃更多地来自陆生蒿草(图 4)。

### 3 结论

为了认识盐湖典型沉积环境中沉积和生物中正构烷烃及其氢同位素特征,应用 GC-MS 和 GC-TC-IRMS 同位素分析技术,首次对茶卡盐湖沉积物和周围地区陆生植物中正构烷烃及其氢同位素进行了测定,研究了正构烷烃及其氢同位素组成。

研究表明,茶卡盐湖周围地区植物中正构烷烃分布范围在  $C_{19} \sim C_{31}$  之间,呈单峰型分布,主峰碳数为  $C_{25}$  和  $C_{27}$ ;存在强的奇偶优势,CPI 值分布在 2.4~7.8 之间;平均碳链长度 ACL 值为 26.6~27.7,并且其值与植物的类型有关。茶卡盐湖底层沉积物中正构烷烃的分布都是类似的,其特征主要与茶卡盐湖和青海湖周围陆生草本植物的更接近。

茶卡盐湖周围地区木本树叶的正构烷烃氢同位素组成较重, $\delta D$  值分布在  $-99.6\% \sim -60.4\%$  之间,平均值为  $-86.6\% \sim -76.7\%$ ;草本植物的正构烷烃氢同位素组成较轻, $\delta D$  值分布在  $-201.7\% \sim -120.6\%$  之间,平均值为  $-176.7\% \sim -150.7\%$ 。不同种类植物的正构烷烃合成期间具有不同的氢同位素分馏效应,与木本植物相比较,草本植物的正构烷烃相对于环境水更富集轻氢同位素。

茶卡盐湖底层沉积物中正构烷烃氢同位素组成分布在  $-208.0\% \sim -107.8\%$  之间,平均值为  $-163.8\% \sim -127.7\%$ 。沉积物中高碳数正构烷烃(大于  $C_{24}$ )平均  $\delta D$  值分布表现为偶碳数正构烷烃重于奇碳数正构烷烃。沉积物中正构烷烃的平均碳链长度 ACL 值与该地区陆生早熟禾和蒿草草本植物的相近,沉积物中正构烷烃氢同位素组成与该地区早熟禾和蒿草的相似,反映了沉积物中正构烷烃主要来自这些植物。这些资料 and 认识,为单体正构烷烃氢同位素应用研究提供了科学依据。

### 参 考 文 献

刘兴起,王苏民,沈吉,张恩楼. 2003. 16 ka 以来青海湖沉积物有机碳同位素的变化特征及其影响因素. 自然科学进展, 13(2): 169~173.

熊永强,耿安松,潘长春,刘德勇,李超,彭平安. 2004. 陆相有机质中单体烃的氢同位素组成特征. 石油勘探与开发, 31(1): 60~63.

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.

Bi X, Sheng G, Liu X, Li C, Fu J. 2005. Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes in plant leaf waxes. Organic Geochemistry, 36: 1405~1417.

Chikaraishi Y, Naraoka H, Poulson S R. 2004. Hydrogen and carbon isotopic fractionations of lipid biosyntheses among terrestrial ( $C_3$ ,  $C_4$  and CAM) and aquatic plants. Phytochemistry, 65: 1369~1381.

Chikaraishi Y, Naraoka H. 2005.  $\delta^{13}C$  and  $\delta D$  identification of sources of lipid biomarkers in sediments of Lake Haruna (Japan). Geochim. Cosmochim. 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.

Chikaraishi Y, Naraoka H. 2007.  $\delta^{13}C$  and  $\delta D$  relationships among three *n*-alkyl compound classes (*n*-alkanoic acid, *n*-alkane and *n*-alcohol) of terrestrial higher plants. Organic Geochemistry, 38: 198~245.

Collister J W, Rieley G, Stern B, Eglinton G, Fry B. 1994. Compound-specific  $\delta^{13}C$  analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. Organic Geochemistry, 21: 619~627.

Cranwell P A. 1973. Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. Freshwater Biology, 3: 259~265.

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

Dawson D, Grice K, Wang S X, Alexander R, Radke J. 2004. Stable hydrogen isotopic compositions of hydrocarbons in torbanites (Late Carboniferous to Late Permian) deposited under various climatic conditions. Organic Geochemistry, 35: 189~197.

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

Duan Y. 2010. Compositions of *n*-alkanes and their hydrogen isotopes in plants from Qinghai Lake and its surrounding areas in China. Organic Geochemistry, 42: 720~726.

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

Duan Y, Wu B X. 2009. Hydrogen isotopic compositions and their environmental significance for individual *n*-alkanes in typical plants from land in China. Chinese Science Bulletin, 54 (3): 461~467.

Eglinton G, Hamilton R J. 1967. Leaf epicuticular waxes. Science, 156: 1322~1335.

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 (7 8): 745~749.

Huang Y S, Shuman B, Wang Y, Webb T. 2004. Hydrogen isotope

- ratios of individual lipids in lake sediments as novel tracers of climatic and environmental change: a surface sediment test. *Journal of Paleolimnology*, 31 (3): 363~375.
- Huang Y, Dupont L, Sarnthein M, Hayes J M, Eglinton G. 2000. Mapping of C<sub>4</sub> plant input from North West Africa into North East Atlantic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 3505~3513.
- Huang Y, Shuman B, Wang Y, Webb III T. 2002. Hydrogen isotope ratios of palmitic acid in lacustrine sediments record late Quaternary climate variations. *Geology*, 30: 1103~1106.
- Li M W, Huang Y S, Obermajer M, Jiang C Q, Snowdon L R, Fowler M G. 2001. Individual alkanes as a new approach to petroleum correlation: case studies from the Western Canada sedimentary basin. *Organic Geochemistry*, 32: 1387~1399.
- 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.
- Mügler I, Sachse D, Werner M, Xu B Q, Wub G J, Yao T D, Gleixner G. 2008. Effect of lake evaporation on  $\delta D$  values of lacustrine *n*-alkanes: a comparison of Nam Co (Tibetan Plateau) and Holzmaar (Germany). *Organic Geochemistry*, 39: 711~729.
- Rieley G, Collier R J, Jones D M, Eglinton G. 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U. K. — I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry*, 17: 901~912.
- Rommerskirchen F, Eglinton G, Dupont L, Güntner U, Wenzel C, Rullkötter J. 2003. A north to south transect of Holocene southeast Atlantic continental margin sediments: relationship between aerosol transport and compound-specific  $\delta^{13}C$  and plant biomarker and pollen records. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4: 1101.
- 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.  $\delta D$  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 (2): 213~222.
- Schwark L, Zink K, Lechterbeck J. 2002. Reconstruction of Postglacial to Early Holocene vegetation history in terrestrial Mid-Europe via cuticular lipid biomarkers and pollen records from lake sediments. *Geology*, 30: 463~466.
- Sessions A L. 2006. Seasonal changes in D/H fractionation accompanying lipid biosynthesis in *Spartina alterniflora*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 2153~2162.
- Sessions A L, Burgoyne T W, Schimmelmann A, Hayes J M. 1999. Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis. *Organic Geochemistry*, 30 (9): 1193~1200.
- Smith F A, Freeman K H. 2006. Influence of physiology and climate on  $\delta D$  of leaf wax *n*-alkanes from C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> grasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 1172~1187.
- Volkman J K, Farrington J W, Gagosian R B, Wakeham S G. 1983. Lipid composition of coastal marine sediments from the Peru upwelling region. In: Bjorøy M, et al., ed. *Advances in Organic Geochemistry 1981*. New York: Wiley, 228~240.
- Xie S, Nott C J, Avsejs L A, Volders F, Maddy D, Chambers F M, Gledhill A, Carter J F, Evershed R P. 2000. Palaeoclimate records in compound-specific  $\delta D$  values of a lipid biomarker in ombrotrophic peat. *Organic Geochemistry*, 31: 1053~1057.
- Yang H, Huang Y S. 2003. Preservation of lipid hydrogen isotope ratios in Miocene lacustrine sediments and plant fossils at Clarkia, northern Idaho, USA. *Organic Geochemistry*, 34: 413~423.

http://www.geojournals.org/doi/abs/10.1002/1522-0109(200809)39:09:1103::AID-GEOPY1103

## ***n*-alkanes and their Hydrogen Isotopic Compositions of Sediments in Chaka Salt Lake and Terrestrial Plants in Adjacent Areas**

DUAN Yi, XIA Jia, HE Jinxian, ZHANG Xiaoli, XU Li, WU Baoxiang

*Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000*

### **Abstract**

In order to understand *n*-alkanes and hydrogen isotope features of sediments and organisms in typical sedimentary environment of salt lakes, *n*-alkanes and their hydrogen isotope compositions of sediments in the Chaka Lake and terrestrial plants in its adjacent areas were first determined using GC-MS and GC-TC-IRMS techniques. The results show that *n*-alkanes of the plants from the adjacent areas around the Chaka Lake exhibit a unimodal pattern with main peaks at C<sub>25</sub> and C<sub>27</sub>, and characterize predominance of odd-carbon numbered alkanes over even-carbon ones, with average chain length (ACL) values closely related to plant types. The *n*-alkanes from the lake sediments have a similar distribution pattern and their features are close to those from terrestrial herbaceous plants in the studied area. The hydrogen isotopic compositions (averaged  $\delta D$  of  $-81.7\%$ ) of individual *n*-alkanes from woody plant leaves around the Chaka salt lake are heavier than those (averaged  $\delta D$  of  $-164.3\%$ ) of terrestrial herbaceous plants. Formation of *n*-alkanes derived from different plant species has different fractional distillation of hydrogen isotope. Compared with woody plants, the herbaceous plants are much more enriched in light hydrogen isotope relative to environment water. The ACL and  $\delta D$  values of *n*-alkanes from the sediments are similar to those in terrestrial *Poa* sp. and *Kobresia* sp. herbaceous plants, indicating that *n*-alkanes in the sediment are derived mainly from these plants. These data and results provide a scientific basis for the application study of hydrogen isotopic compositions of individual *n*-alkanes.

**Key words:** saline lake; organism; sediment; *n*-alkane distribution; hydrogen isotopic composition; isotope fractionation; genesis

<http://www.geojournals.cma.ac.cn/index.aspx>