

# 应用沉积有机质单体正构烷烃分子 碳同位素定量重建古降雨量的 方法及研究实例



Pre-pub. on line: www.  
geojournals.cn/georev

伊海生<sup>1)</sup>, 伊帆<sup>2,3,4)</sup>, 田康志<sup>1)</sup>, 石宇翔<sup>5)</sup>

- 1) 成都理工大学沉积地质研究院, 成都, 610059;
- 2) 成都理工大学地理与规划学院, 成都, 610059;
- 3) 甘肃省油气资源研究重点实验室, 兰州, 730000;
- 4) 中国科学院西北生态环境资源研究院, 兰州, 730000;
- 5) 成都理工大学地球科学学院, 成都, 610059

**内容提要:** 古气候的干湿变化是地质历史时期古环境研究和重建的一项重要内容, 降雨量大小的变化是划分干旱和湿润气候带的一个重要指标。根据全球和中国现代植物叶片碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$ )资料, 目前认为 C3 型植物  $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$  值的变化主要受降雨量大小控制, 湿润区  $\delta^{13}\text{C}$  叶片偏负, 干旱区  $\delta^{13}\text{C}$  叶片偏正, 年平均降雨量(MAP)与植物  $\delta^{13}\text{C}$  叶片之间可采用对数函数关系进行描述。研究表明, 陆生高等植物来源的有机质在沉积地层剖面以长链高碳数正构烷烃  $\text{nC}_{27}$ 、 $\text{nC}_{29}$  和  $\text{nC}_{31}$  为标志, 这些单体烷烃分子的碳同位素值( $\delta^{13}\text{C}$  正烷烃)记录古植物叶片的碳同位素信号( $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ ), 通过成壤和成岩校对, 可以定量计算和复原陆地古植物叶片碳同位素, 最后根据古大气  $\text{CO}_2$  碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{古大气}}$ )与古植物( $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ )分馏差值系数( $\Delta\%o = \delta^{13}\text{C}_{\text{古大气}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ ), 引用本文建立的  $\Delta\%o$  值与 MAP(mm/a) 数学拟合公式, 定量计算古降雨量, 标定地层剖面气候干湿变化过程, 讨论了纬度、高度、温度对计算结果的影响。中国新生代气候环境发生了重大变化, 它的表现是古近纪受行星风系控制, 而新近纪演变为季风气候, 本文以柴达木盆地 F104 井为例, 重建了始新统下干柴沟组上段至第四系七个泉组 4514~530 m 井深地层段的降雨量变化曲线, 发现柴达木盆地渐新统上干柴沟组降雨量最小, 仅为 250 mm/a, 而上新统狮子沟组降雨量最大, 可达 1200 mm/a, 提出 8 Ma 降雨量增加可能与亚洲季风的出现和中国气候湿润化有关。

**关键词:** 陆地古植物 长链正构烷烃 碳同位素 古降水量 新生代 气候干湿 柴达木盆地

古气候的干湿变化是地质历史时期古环境研究和重建的一项重要内容, 而且陆表气温的变化与降雨量大小有时并不一致, 如现代低纬度赤道地区既有热带雨林也有热带沙漠, 中国温带气候区见有落叶阔叶林, 也出现草原植被和干旱沙漠, 因此降雨量是古气候研究的一个重要参数。根据现代气象观测的降水量大小将气候带划分湿润区和干旱区 2 个端元, 而在地质历史时期通常采用岩石标志和古植物化石和孢粉组合判断降雨量的高低。一般认为, 煤和油页岩的出现在湿润气候背景, 蒸发岩如石膏、岩盐沉积是干旱气候的标志。苏铁和蕨类植物化石是生长在湿润环境的最为典型的喜湿植物之一, 而麻

黄科、蕨藜科以及豆科、菊科孢粉化石则是干旱荒漠植被的标志(赵英娘等, 1995; 孙湘君等, 2005; 王晓梅, 2005)。中国新生代是一个气候干湿变化最剧烈的时期, 据 Wang Pinxian 等(1990)和 Guo Zhengtang 等(2008)重建的中国新生代气候古地理图, 揭示古近纪时期中国气候受行星风系控制, 一条宽阔的干旱带由西向东横跨中国大陆, 表现为东西向的带状气候格局, 新近纪时期季风气候兴盛, 中国南方湿润化, 干旱区退缩至中国西北部地区, 形成季风主控的气候环境, 并延续至今。根据现代植物叶片和土壤有机质碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )与降雨量的数学关系式, 本文试图采用沉积地层剖面样品沉积有机质

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号: 42172121)和甘肃省油气资源研究重点实验室开放课题基金项目(编号: SZDKFJJ2022002)的成果。

收稿日期: 2024-08-21; 改回日期: 2024-12-13; 网络首发: 2025-01-20; 责任编辑: 李明, 章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2025.01.032

作者简介: 伊海生, 男, 1959 年生, 教授, 主要从事青藏高原沉积地质学研究; Email: yhs@cdu.edu.cn。

分离的正构烷烃单体烃分子碳同位素值,求解和校对古植物碳同位素值,进而建立定量计算古降雨量大小变化的理论和方法。文中以柴达木盆地 F104 井为例,重建了距今 36 Ma 至第四纪时期的降雨量变化曲线,预计研究结果可以为重建古气候变化过程提供一个定量参数。

## 1 陆地植物碳同位素变化与降雨量的关系

### 1.1 陆地 C3 和 C4 植物碳同位素分布

按照植物在光合作用过程吸收和固定大气  $\text{CO}_2$  方式,可将陆生植物划归 3 大类,即 C3 型植物、C4 型植物和 CAM 型植物。C3 型植物分布最广,C4 型植物仅在距今 10 Ma 才开始出现,在现代非洲草原常见 (Schefuß et al., 2003; Bush et al., 2015), CAM 植物仅见于干旱荒漠地区 (Keeley et al., 2003; Boom et al., 2014)。地质历史时期的陆生植物,包括木本植物、草本植物、蕨类植物一般是 C3 型植物,这是我们重点关注的研究对象。

据 Li Mingxu 等 (2017) 发表的中国植物叶片碳同位素资料, C3 型陆生植物  $\delta^{13}\text{C}$  变化范围  $-38.65\text{‰} \sim -21.05\text{‰}$  之间,平均值  $-27.38\text{‰}$ , C4 型陆生植物  $\delta^{13}\text{C}$  分布区间  $-19.59\text{‰} \sim -7.77\text{‰}$ ,平均

值  $-13.37\text{‰}$ 。同时, Rao Zhiguo 等 (2017) 统计的全球 C3 型陆生植物  $\delta^{13}\text{C}$  平均值为  $-28.11\text{‰}$ , C4 型陆生植物  $\delta^{13}\text{C}$  平均值为  $-13.11\text{‰}$ 。这说明 C3 型植物富轻碳同位素  $^{12}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  偏负,而 C3 型植物富  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  偏正,二者界线在  $\delta^{13}\text{C} = -20.5\text{‰}$ 。

如果我们引用 Rao Zhiguo 等 (2017) 列表数据,按湿润区、干旱区和过渡区年平均降雨量 (MAP) 大于  $800\text{ mm/a}$ 、小于  $400\text{ mm/a}$  及  $800 \sim 400\text{ mm/a}$  分 3 组统计陆地植物叶片  $\delta^{13}\text{C}$  分布范围和平均值,可以发现降雨量高的植物碳同位素明显偏负,  $\delta^{13}\text{C}$  平均值为  $-29.92\text{‰}$ , 干旱区植物碳同位素相对偏正,  $\delta^{13}\text{C}$  平均值为  $-25.97\text{‰}$ , 而半干旱—半湿润区植物碳同位素  $\delta^{13}\text{C}$  位居之间,  $\delta^{13}\text{C}$  平均值为  $-27.75\text{‰}$ 。同时,低纬度、低山区植物碳同位素偏负,高纬度、高山区植物碳同位素偏正 (图 2, 图 3)

为了定量评估地理纬度 (latitude)、海拔高程 (altitude) 以及年平均温度 (MAT) 和年平均降雨量 (MAP) 对植物碳同位素  $\delta^{13}\text{C}$  的影响,可以 Rao Zhiguo 等 (2017) 发表的 C3 型植物  $\delta^{13}\text{C}$  与样品位置、高度和温度、降雨 4 个参数进行多元线性回归方程予以说明。C3 型植物列表中共有数据点 4487 个,删除无数据空值点,对剩余 3076 个数据点进行计算,求得线性相关方程如下:

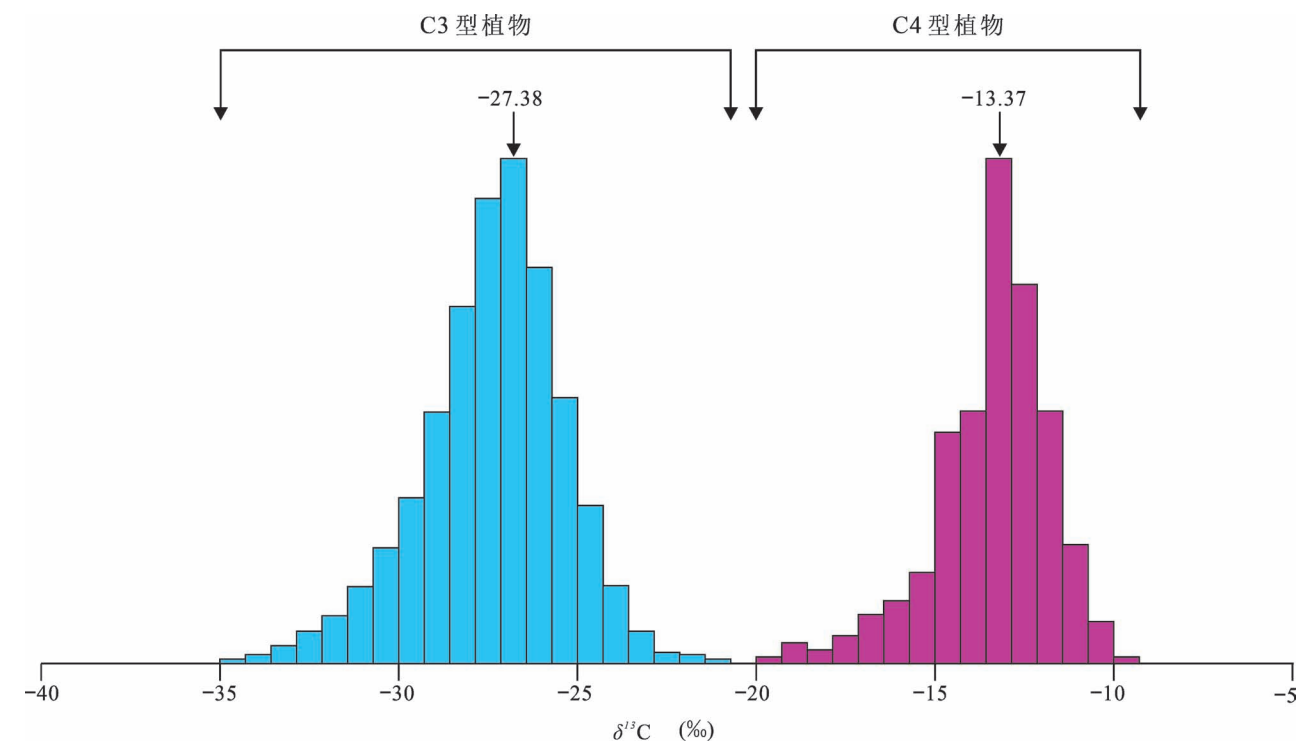


图 1 现代陆生 C3 植物和 C4 植物  $\delta^{13}\text{C}$  分布范围及平均值 (原始数据引自 Li Mingxu et al., 2017)

Fig. 1  $\delta^{13}\text{C}$  distribution and mean value of modern C3 and C4 terrestrial higher plants (raw data from Li Mingxu et al., 2017)

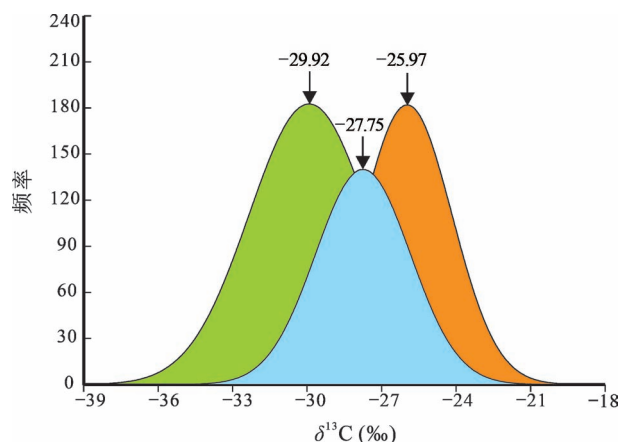


图2 现代湿润区 ( $MAP > 800$  mm/a, 绿色左图) 干旱区 ( $MAP < 400$  mm/a, 褐色右图) 及过渡区 ( $400$  mm/a  $< MAP < 800$  mm/a, 蓝色中间图) C3 植物  $\delta^{13}C$  分布区间与平均值(原始数据引自 Rao Zhiguo et al., 2017)

Fig. 2  $\delta^{13}C$  distribution and mean value of modern C3 terrestrial higher plants in humid area ( $MAP > 800$  mm/a, green) and Arid area ( $MAP < 400$  mm/a, brown) as well as transition region ( $400$  mm/a  $< MAP < 800$  mm/a, blue) (raw data from Rao Zhiguo et al., 2017)

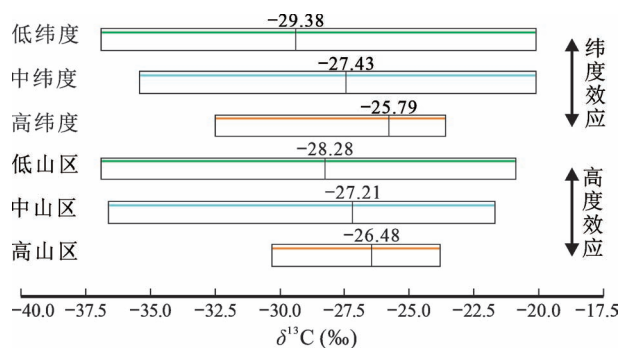


图3 C3 植物  $\delta^{13}C$  分布与纬度和高程变化的关系(原始数据引自 Rao Zhiguo et al., 2017, 分别按南北纬  $0^\circ \sim 30^\circ$ 、 $30^\circ \sim 55^\circ$ 、 $55^\circ \sim 75^\circ$  分组统计, 高程按  $0 \sim 1000$  m、 $1000 \sim 3500$  m、 $3500 \sim 5500$  m 分段统计)

Fig. 3  $\delta^{13}C$  distribution of modern C3 terrestrial higher plants according to latitude and altitude district (raw data from Rao Zhiguo et al., 2017, north and south latitude rang:  $0^\circ \sim 30^\circ$ ,  $30^\circ \sim 55^\circ$ ,  $55^\circ \sim 75^\circ$ , and altitude rang:  $0 \sim 1000$  m,  $1000 \sim 3500$  m,  $3500 \sim 5500$  m)

这一方程表明: 纬度增加  $10^\circ$ ,  $\delta^{13}C$  偏正  $0.035\text{‰}$ , 高度上升  $100$  m,  $\delta^{13}C$  偏正  $0.062\text{‰}$ 。在北半球和南半球纬度变化在  $0^\circ \sim 90^\circ$  范围, 纬度变化引起的  $\delta^{13}C$  变化增  $3.15\text{‰}$ , 而在高度变化自海平面  $0$

m 上升到  $5230$  m 高山区,  $\delta^{13}C$  增加幅度约为  $3.09\text{‰}$ 。在距今  $250$  Ma 以来全球大陆板块运动速率为  $30$  km/Ma, 相当于纬度变化速率  $0.27^\circ/\text{Ma}$ , 则在地质年龄时长  $10$  Ma 期间, 古纬度变化  $2.7^\circ$  (Zahirovic et al., 2015)。另据 Zhou Yongchun 等 (2011) 资料, 青藏高原 C3 植物随着高度增加  $\delta^{13}C$  变重, 海拔高程每升高  $1000$  m,  $\delta^{13}C$  偏正  $0.78\text{‰}$ , 为了简化计算过程, 可以忽略纬度和高度的影响。

根据  $4487$  个数据点计算的  $MAT$  和  $MAP$  线性拟合方程如下:

$$\delta^{13}C = -26.107 + 0.00044955 \times MAT - 0.0020854 \times MAP \quad (3)$$

这一简化关系式显示, 年平均温度升高  $10$  度,  $\delta^{13}C$  偏正  $0.004\text{‰}$ , 年平均降雨量增加  $100$  mm,  $\delta^{13}C$  偏负  $0.02\text{‰}$ 。在地面温度变化区间在  $-18.5^\circ \sim 29.5^\circ$ ,  $\delta^{13}C$  正负偏移范围  $\pm 0.02\text{‰}$ , 而在年平均降雨量在  $5 \sim 3731$  mm 分布范围,  $\delta^{13}C$  正负偏移范围可达  $\pm 7.77\text{‰}$ , 因此降雨量大小是控制陆生植物  $\delta^{13}C$  变化的主导因素。

## 1.2 陆地 C3 植物碳同位素与降水量关系

Kohn (2010) 和 Diefendorf 等 (2010) 根据现代陆地 C3 植物碳同位素  $\delta^{13}C_{\text{plant}}$  与降雨量 ( $MAP$ ) 的关系, 首次提出了  $\delta^{13}C_{\text{plant}}$  与降雨量的定量数学关系式, 这为重建古降雨量和古气候体制奠定了理论指导。值得注意的是, 在现代陆生植物叶片  $\delta^{13}C$  变化与环境要素如纬度、高度温度和湿度关系的研究工作中, 因为现代全球大气二氧化碳的碳同位素  $\delta^{13}C_{\text{CO}_2}$  值恒定为  $-8.0\text{‰}$ , 一般仅关注环境参数如年平均温度 ( $MAT$ ) 和年平均降雨量 ( $MAP$ ) 对  $\delta^{13}C_{\text{plant}}$  正负向偏移的影响, 而在地质时期古大气二氧化碳的碳同位素  $\delta^{13}C_{\text{CO}_2}$  值是变化的, 例如工业化前大气  $\delta^{13}C_{\text{CO}_2} = -6.5\text{‰}$ , 2014 年全球大气  $\delta^{13}C_{\text{CO}_2} = -8.4\text{‰}$  (Francey et al., 1999; Keeling et al., 2017), 它是影响陆生高等植物  $\delta^{13}C_{\text{plant}}$  值波动的第一要素 (Gröcke, 2002)。Kohn (2010) 和 Diefendorf 等 (2010) 指出首先要对古植物化石  $\delta^{13}C_{\text{plant}}$  进行校对 (Strauss et al., 2003; Nordt et al., 2016), 即采用  $\Delta = \delta^{13}C_{\text{CO}_2} - \delta^{13}C_{\text{plant}}$  差值而不能直接引用植物叶片和茎秆化石测量的  $\delta^{13}C$  进行古降雨量的计算。但是他们建立的数学方程中包含古纬度和古高程 2 个参数, 这 2 个数据研究地层层位有时面临要么缺失, 要么有争议的困难。针对这一问题, 我们引用 Kohn (2010) 发表的数据列表, 进行了重新计算, 建立了

应用大气  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  与陆生植物  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  差值的定量数学公式,结果如下图4所示。

观察图4可以发现,陆生植物  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  差值或称之为分馏值与年平均降雨量之间呈指数关系, $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  偏向负值时降雨量  $\text{MAP}(\text{mm}/\text{a})$  增加, $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  偏向正值时降雨量  $\text{MAP}(\text{mm}/\text{a})$  减小,而  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  的高值指示降雨量  $\text{MAP}(\text{mm}/\text{a})$  升高, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  的低值指示降雨量  $\text{MAP}(\text{mm}/\text{a})$  减小。

$$\text{年平均降雨量 } \text{MAP}(\text{mm}/\text{a}) = 0.0079 \times \exp(-0.4108 \times \delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}) \quad (4)$$

$$\text{年平均降雨量 } \text{MAP}(\text{mm}/\text{a}) = 0.2453 \times \exp[0.3920 \times (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{plant}})] \quad (5)$$

公式中降雨量单位为  $(\text{mm}/\text{a})$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  单位为  $\text{PDB}\text{‰}$ 。按现代气候带降雨量大小的定义,湿润气候带  $\text{MAP} > 800$   $(\text{mm}/\text{a})$ ,对应的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}} < -28.06\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{plant}} > 26.24\text{‰}$ ,干旱气候区  $\text{MAP} < 400$   $(\text{mm}/\text{a})$ ,对应的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}} > -26.37\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{plant}} < 18.87\text{‰}$ ,这是根据现代植物  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  和古代  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  差值判别气候区带的界线值。如果以  $400 \text{ mm}$  降水量线划分中国东南地区湿润区和西北地区干旱区,降水量大于  $400 \text{ mm}$  地区  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  平均值为  $-27.7\text{‰}$ ,降水量小于  $400 \text{ mm}$  地区  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  平均值为  $-25.6\text{‰}$  (Wang Jia et al., 2018),这可以为古气候干湿变化定性解释提供参照标准。

### 1.3 陆生植物正构烷烃单体分子的鉴别与分布特征

饱和烃馏分的色谱分析是研究现代植物和古代沉积有机质最常用的分析方法。一般认为色谱图中  $< n\text{C}_{20}$  低碳数短链正构烷烃起源与水生菌藻类植物,

特征峰为奇数碳  $n\text{C}_{15}$ 、 $n\text{C}_{17}$  和  $n\text{C}_{19}$  正构烷烃,色谱图中  $> n\text{C}_{21}$  的高碳数长链正构烷烃是陆生高等植物的鉴别标志,特征峰为奇数碳  $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$  和  $n\text{C}_{31}$  正构烷烃(伊海生等,2002)。最近20年的研究发现,湖泊和海洋滨岸浅水区常见的水生高等植物如沉水植物、浮叶植物和漂浮植物显示中等碳数的正构烷烃含量高,色谱图中特征峰为  $n\text{C}_{23}$  和  $n\text{C}_{25}$  正构烷烃(Ficken et al., 2000; Aichner et al., 2010; Ankit et al., 2017; Liu Hu et al., 2019; Yu Xiaofang et al., 2021; Gong Xusheng et al., 2021)。根据 Bush 等(2013)发表的数据,我们按木本植物、灌木植物、草本植物和蕨类植物的饱和烃分布和含量重新进行了计算,结果如图5所见。观察图4正构烷烃碳数分布图可以发现,在现代陆生植物饱和烃色谱图中,奇数碳  $n\text{C}_{29}$  和  $n\text{C}_{31}$  正构烷烃含量最高,次为  $n\text{C}_{27}$  和  $n\text{C}_{33}$ ,同时显示草本植物  $n\text{C}_{31}$  略大于木本植物  $n\text{C}_{29}$ 、蕨类植物  $n\text{C}_{31}$  稍高于灌木植物  $n\text{C}_{29}$  的分布特点(刘虎等,2015)。目前研究证实,木本植物和草本植物、C3植物与C4植物以及裸子植物和被子植物,长链奇数碳正构  $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$  和  $n\text{C}_{31}$  是陆生植物最典型的识别标志(Chikaraishi et al., 2003; Diefendorf et al., 2011; Bush et al., 2015; Pedentchouk et al., 2018; Sheldon et al., 2020; Hare et al., 2021)。因此,沉积有机质中饱和烃馏分中  $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$  和  $n\text{C}_{31}$  正构烷烃分子的丰度大小和碳同位素分布特征,是记录地质时期陆地高等植物输入量和古植被、古气候变化的标识。

### 1.4 古植物碳同位素计算与校对

现代陆生高等植物叶片的碳同位素值 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$ ),与正构烷烃单体烃分子碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alkane}}$ ) 并不相同,正构烷烃  $\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alkane}}$  要比  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  之偏负。Tippie 等(2010)统计了早期实验

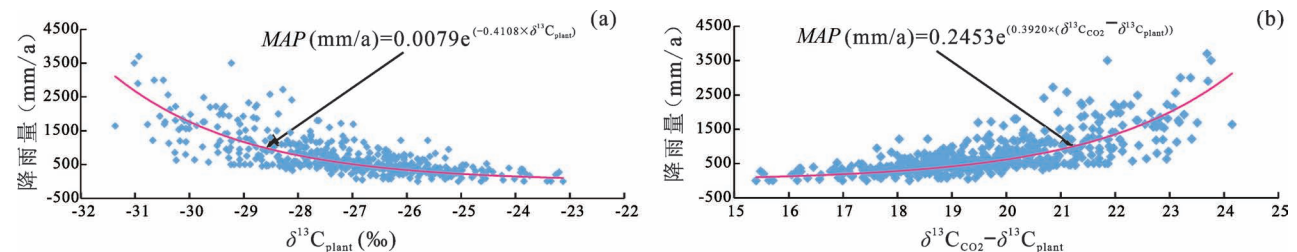


图4 (a)现代C3植物碳同位素  $\delta^{13}\text{C}$  测量值;(b)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  分馏值与年平均降雨量 ( $\text{MAP} \text{ mm}/\text{a}$ ) 的拟合方程曲线(原始数据引自 Kohn,2010)

Fig. 4 (a) Fitting equation curves of mean annual precipitation ( $\text{MAP} \text{ mm}/\text{a}$ ); (b)  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  data of modern C3 terrestrial higher plants (Raw data from Kohn,2010)

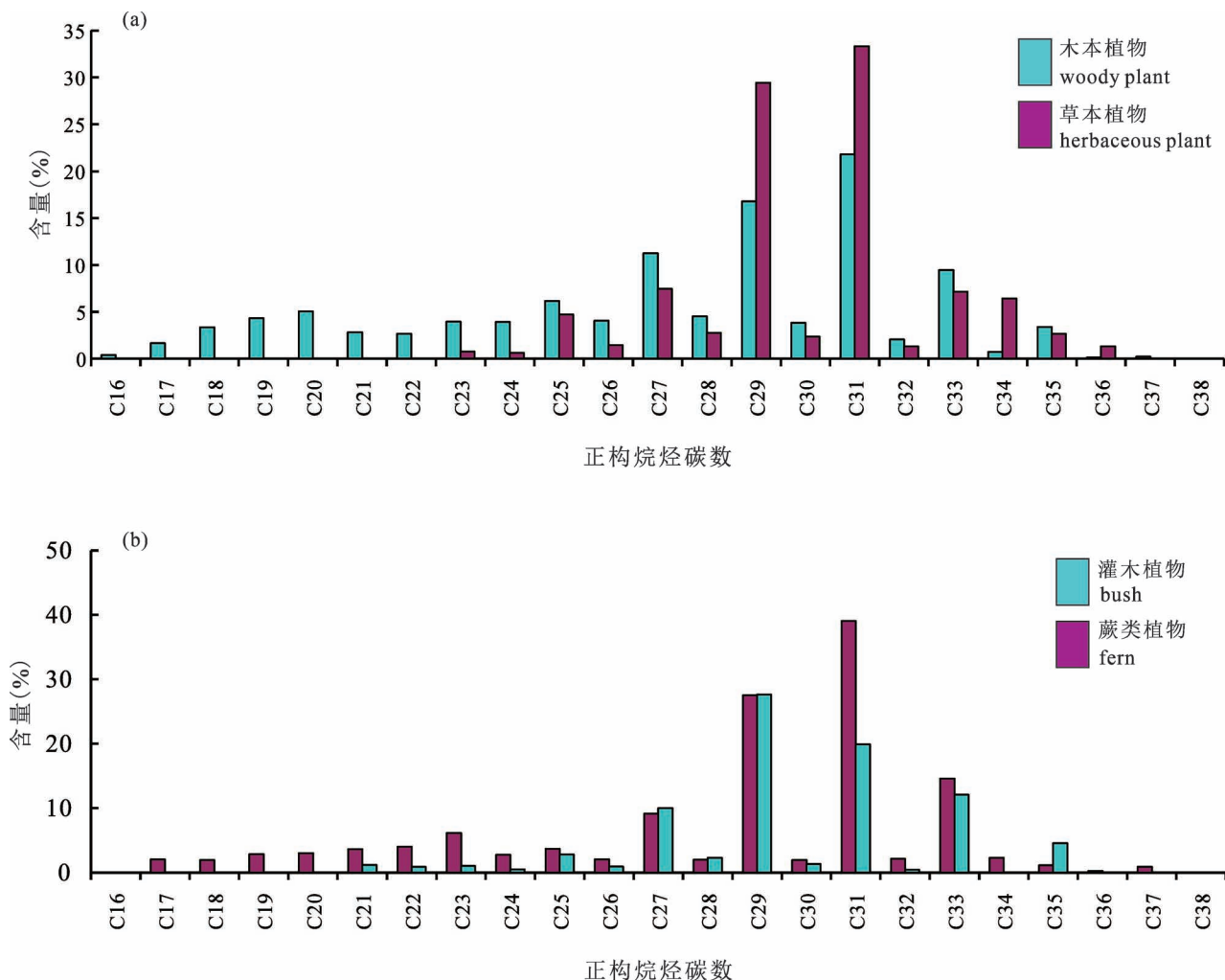


图5 (a) 现代木、草本植物正构烷烃分布图; (b) 现代灌木和蕨类植物正构烷烃分布图 (原始数据引自 Bush et al., 2013)

Fig. 5 (a) Average n-alkane distributions of tree, grass; (b) average n-alkane distributions of shrubs and fern

(raw data from Bush et al., 2013)

和实测分析数据,提出正构烷烃  $\delta^{13}\text{C}_{\text{n}29}$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{n}31}$  平均值分别为  $-33.3\text{‰}$  和  $-33.9\text{‰}$ , 正构烷烃  $\delta^{13}\text{C}_{\text{n}29}$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{n}31}$  与 C3 植物平均值  $-27.8\text{‰}$  对比, 分别偏负  $-5.5\text{‰}$  和  $-6.1\text{‰}$ 。Liu Jinzhao 等 (2020) 发表的全球陆生植物叶片  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{n}27}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{n}29}$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{n}31}$  数据, 发现正构烷烃  $\text{nC}_{27}$ 、 $\text{nC}_{29}$  和  $\text{nC}_{31}$  单体烃碳同位素值分别为  $-34.07\text{‰}$ 、 $-35.00\text{‰}$ 、 $-35.34\text{‰}$ , 它与 C3 植物平均值  $-27.8\text{‰}$  对比, 分别偏负  $-6.27\text{‰}$ 、 $-7.20\text{‰}$ 、 $-7.54\text{‰}$ 。图 6 是引用 Liu Jinzhao 等 (2020) 和 Li Mingxu 等 (2017) 数据列表统计的 C4 与 C3 植物汇编的植物叶片  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  与奇数碳正构烷烃单体烃  $\text{nC}_{27} \sim \text{nC}_{35}$  平均值对比图, 可以观察到 C3 植物  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  比单体烃  $\delta^{13}\text{C}_{\text{n}27} \sim \delta^{13}\text{C}_{\text{n}35}$  偏正  $7.53\text{‰}$ , C4 植物  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  比单体烃  $\delta^{13}\text{C}_{\text{n}27} \sim \delta^{13}\text{C}_{\text{n}35}$

偏正  $+8.61\text{‰}$ 。

沉积有机质中分离的陆地高等植物来源的正构烷烃分子, 它们至少经历了 2 个阶段的变化, ① 在表层土壤形成期经历氧化降解, ② 在埋藏阶段的受热裂解, 这就使得校对和复原原始陆生植物地  $\delta^{13}\text{C}$  的初始值更为复杂。另外, 现代陆生植物是在一个大气  $\text{CO}_2$  浓度偏低的时期, 而地质时期  $\text{CO}_2$  浓度要比现在高  $10 \sim 25$  倍 (Royer et al., 2004), 它也可能对陆生植物地  $\delta^{13}\text{C}$  值产生影响 (Cui Ying et al., 2016), 但有研究表明, 大气  $\text{CO}_2$  浓度增加  $100 \times 10^{-6}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  仅降低  $-0.04 \pm 0.26\text{‰}$  或  $-0.3 \pm 0.09\text{‰}$  (Kohn., 2016; Schlanser et al., 2020)。

这个问题可以通过如下方法解决, ① 对比现代陆生植物与地表土壤有机质的碳同位素, 计算

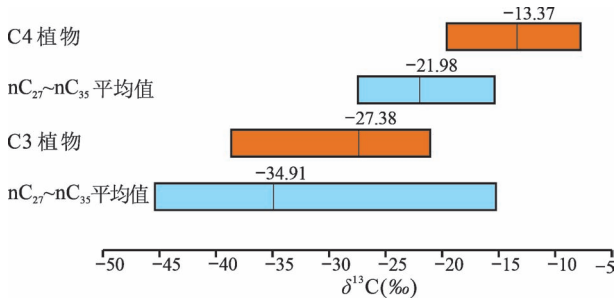


图6 现代C3植物和C4植物长链正构烷烃 nC<sub>27</sub>~nC<sub>35</sub> 单体烃分子 δ<sup>13</sup>C 分布范围对比图

(原始数据引自 Liu Jinzhao et al., 2020 和 Li Mingxu et al., 2017)

Fig. 6 Compound—specific δ<sup>13</sup>C distribution from n-alkanes (nC<sub>27</sub>~nC<sub>35</sub>) of modern C3 and C4 terrestrial higher plants (raw data from Liu Jinzhao et al., 2020 and Li Mingxu et al., 2017)

δ<sup>13</sup>C<sub>plant</sub> 与 δ<sup>13</sup>C<sub>soil</sub> 差值,求得校对系数;② 直接测量古植物叶片的碳同位素 (Tu et al., 2002), 与含植物化石沉积岩层中萃取的高碳数长链正构烷烃碳同位素对比, 计算古植物叶片 δ<sup>13</sup>C<sub>fossil</sub> 与岩石单体烃 δ<sup>13</sup>C<sub>n27</sub>、δ<sup>13</sup>C<sub>n29</sub> 和 δ<sup>13</sup>C<sub>n31</sub> 的碳同位素差值,恢复古代陆生植物的初始值。

图7是引用 Li Mingxu 等(2017)发表的中国植物叶片 δ<sup>13</sup>C 数据和 Rao Zhiguo 等(2017)收集的中国土壤有机质 δ<sup>13</sup>C 数据编制的现代植物和土壤碳同位素分布直方图。对比可以发现在成壤阶段植物叶片 δ<sup>13</sup>C 偏正 4.09‰。

据和 Li Mingxu 等(2017)和 Rao Zhiguo 等(2017)以及 Cui Ying 等(2020)研究资料(图8), 现代C3植物叶片的碳同位平均值为-27.38‰, 正构烷烃 nC<sub>27</sub>、nC<sub>29</sub> 和 nC<sub>31</sub> 平均值为-34.96‰, δ<sup>13</sup>C 偏负高达-7.58‰。而新近纪沉积有机质正构烷烃 nC<sub>27</sub>、nC<sub>29</sub> 和 nC<sub>31</sub> 平均值为-29.74‰, 这比新近纪陆生C3植物有机质平均值-24.78‰偏负-4.96‰。有关埋藏成岩阶段正构烷烃分子碳同位变化的资料稀少, Tu 等(2004)和 Struck 等(2020)认为植物叶片的正构烷烃分子的碳同位素在降解成土过程变化大,但在埋藏成岩阶段变化小。Hirave 等(2020)报道在地面土壤层中植物叶片 δ<sup>13</sup>C<sub>plant</sub> 发生重碳同位素<sup>13</sup>C 明显富集, δ<sup>13</sup>C<sub>plant</sub> 偏正幅度最大可达 5.6‰, Smith 等(2017)热模拟实验研究发现被子植物单体烃碳同位素在成岩期热裂解阶段变化幅度小于 1.0‰。根据这些测量和实验结果,在侏罗系和白垩

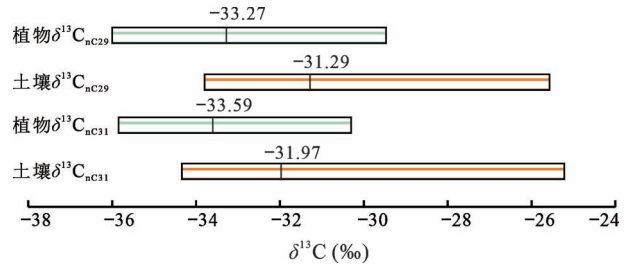


图7 中国C3现代植物与现代土壤碳同位素 δ<sup>13</sup>C 分布区间对比图(现代C3植物 δ<sup>13</sup>C 数据引自 Li Mingxu et al., 2017; 现代土壤 δ<sup>13</sup>C 数据引自 Rao Zhiguo et al., 2017; 现代植物和土壤单体烃 δ<sup>13</sup>C<sub>nC29</sub> 和 δ<sup>13</sup>C<sub>nC31</sub> 数据引自 Struck et al., 2020)

Fig. 7 δ<sup>13</sup>C distribution comparison of modern C3 terrestrial higher plants and surface soils from China (Modern C3 plants δ<sup>13</sup>C rawdata from Li Mingxu et al., 2017; Modern surface soils δ<sup>13</sup>C rawdata from Rao Zhiguo et al., 2017; Modern plant and surface soil hydrocarbons δ<sup>13</sup>C<sub>nC29</sub> and δ<sup>13</sup>C<sub>nC31</sub> data from Struck et al., 2020)

系沉积地层中,通常取 4.0‰~4.5‰作为陆生植物正构烷烃分子 δ<sup>13</sup>C<sub>n27</sub>、δ<sup>13</sup>C<sub>n29</sub>、δ<sup>13</sup>C<sub>n31</sub> 求取原始植物叶片的碳同位素值 (Kenig, 1994; Naafs, 2016; Boudinot, 2021)。

## 2 柴达木盆地新生代时期古降雨量研究实例

### 2.1 采样位置

柴达木盆地是中国西部一个新生代陆相沉积盆地,它的北缘以阿尔金山为界,东至祁连山,西达昆仑山,海拔高程 3 km,盆地内充填巨厚的新生代陆相沉积地层,最大厚度达 150 m。柴达木盆地新生代地层划分 7 个地层组 (樊小龙等,2016)。研究区位于柴达木盆地西北部风西构造区,采样钻井编号 F104 井,钻井深度 4.8 km,钻井位置和地层单元岩性、底界深度、年龄及采样井段如图 9 所示。根据录井岩性描述和测井曲线以及地震剖面对比, F104 井钻遇下干柴沟组上段 (E<sub>3</sub><sup>2</sup>)、上干柴沟组 (N<sub>1</sub>)、下油砂山组 (N<sub>2</sub><sup>1</sup>)、下油砂山组 (N<sub>2</sub><sup>2</sup>)、狮子沟组 (N<sub>2</sub><sup>3</sup>) 和七个泉组 (Q<sub>1+2</sub>) 6 个地层单元。参考 Fang Xiaomin 等(2007)和 Ji Junliang 等(2017)发表的 Huaitoutala 剖面 and Dahonggou 剖面磁性地层年龄,这 6 个岩石地层单元的界线年龄分别为 34.2 Ma、19.5 Ma、12.9 Ma、8.1 Ma、2.5 Ma。采样井段深度 4514~530

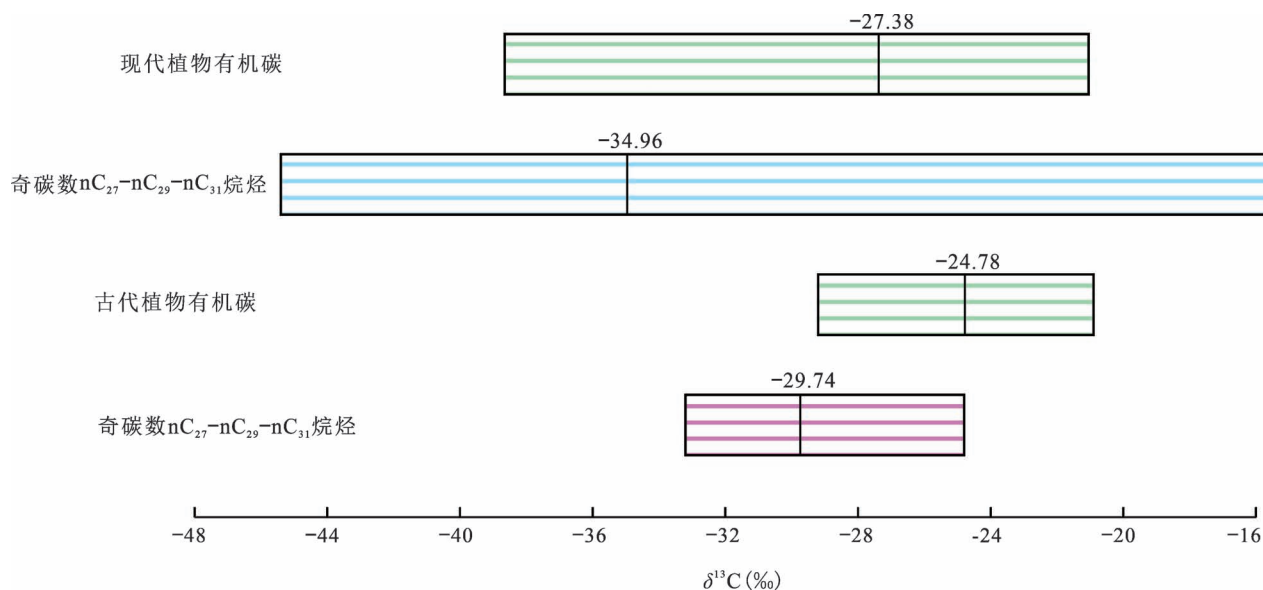


图8 现代 C3 植物  $\delta^{13}\text{C}$  值与正构烷烃  $\text{nC}_{27}$ 、 $\text{nC}_{29}$ 、 $\text{nC}_{31}$  单体烃分子  $\delta^{13}\text{C}$  值分布图(现代植物正构烷烃分子  $\delta^{13}\text{C}$  值引自 Liu Jinzhao et al., 2020;古代植物有机碳和正构烷烃分子  $\delta^{13}\text{C}$  值引自 Cui Ying et al., 2020)

Fig. 8  $\delta^{13}\text{C}$  distribution of of modern C3 terrestrial higher plants and n-alkanes ( $\text{nC}_{27}$ ,  $\text{nC}_{29}$ ,  $\text{nC}_{31}$ ) (raw  $\delta^{13}\text{C}$  data of modern C3 terrestrial higher plants from Liu Jinzhao et al., 2020; Raw  $\delta^{13}\text{C}$  data of paleoplants from Cui Ying et al., 2020)

m,岩性为一套湖相沉积灰色砂泥岩,间夹石灰岩和白云岩,底部发育棕红色砂岩,顶部见有膏盐岩。钻井岩屑采样 147 件,组段样品数见表 1。

## 2.2 分析方法

样品采自 F104 井,共计 147 件岩屑样品。在选送实验室分析前首先目测挑选钙质和粉砂少的泥质岩,称重约 500 g,粉碎过筛至 0.075mm,寄送华北油田生油室分析测试。沉积岩中干酪根分离按照 SY/T5123-1995 标准进行。分离步骤:① 称取定量岩样,放入酸反应容器中,用蒸馏水浸泡,使岩样中的泥质充分膨胀,除去上部清液。② 按每 g 样品加入 6~8 mL 盐酸的比例,将浓度为 6 mol/L 的盐酸加入样品中,在 60~70 °C 下搅拌 1~2 h,使碳酸盐充分分解,除去酸液,用热蒸馏水洗涤至中性。③ 按规定的比例在搅拌下依次加入浓度为 6 mol/L 盐酸及浓度为 40% 的氢氟酸。在 60~70 °C 下搅拌 2 h,除去酸液,用 1 mol/L 盐酸洗涤 3 次,离心并除去清液。④ 将所得干酪根置于 50 mL 离心管内,加入相对密度为 2.0~2.1 的重液,在超声波清洗器内处理 20 min,待分层后取出上部干酪根,底部剩余物再用重液进行第二次浮选,分层后取出上部干酪根。合并 2 次浮选后的干酪根再用重液浮选一次,分层后取出上部干酪根,并用 1% 的醋酸液清洗,然后用蒸馏水

洗涤至无卤离子,最后冷冻、干燥。

岩石中氯仿沥青抽提和族组分离按 SY/T5118-1995 和 SY/T5118-2005 规范执行。仪器由加热冷凝、抽提脱硫、过滤蒸馏和自动控制系统组成,采用索氏抽提法,族组分分析采用柱层析法。正构烷烃色谱分析采用 Agilent 6890 N 型气相色谱仪,实验方法及流程按照《岩石抽提物及原油中饱和烃分析 气相色谱方法》(GB/T 18340.5—2010)执行。正构烷烃单体碳同位素分析及流程按照《SY/T 5238-2019 有机物和碳酸盐岩碳、氧同位素分析方法》执行,采用 Delta V Advantage 同位素质谱仪进行单体碳同位素分析,色谱仪柱箱中的色谱柱为 DB-5MS 硅熔融毛细管色谱柱,载气为  $\text{N}_2$ ,无分流进样为 1~1.2  $\mu\text{L}$ ,升温程序为:色谱仪柱箱初始温度 60 °C,以 10 °C/min 升至 250 °C,后以 6 °C/min 升至 320 °C,恒温 7 min;质谱仪初始温度 70 °C,以 4 °C/min 持续升至 320 °C,持续 10 min。正构烷烃单体碳同位素计算公式为  $\delta^{13}\text{C} = [(R \text{ 样品}/R \text{ 标样}) - 1] \times 1000$ , $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  采用 VPDB 标准的千分含量,所有样品至少测定 2 次,分析误差应小于  $\pm 0.2\text{‰}$ ,两次测量的误差范围在  $\pm 0.2\text{‰}$  以内。

## 3 分析结果

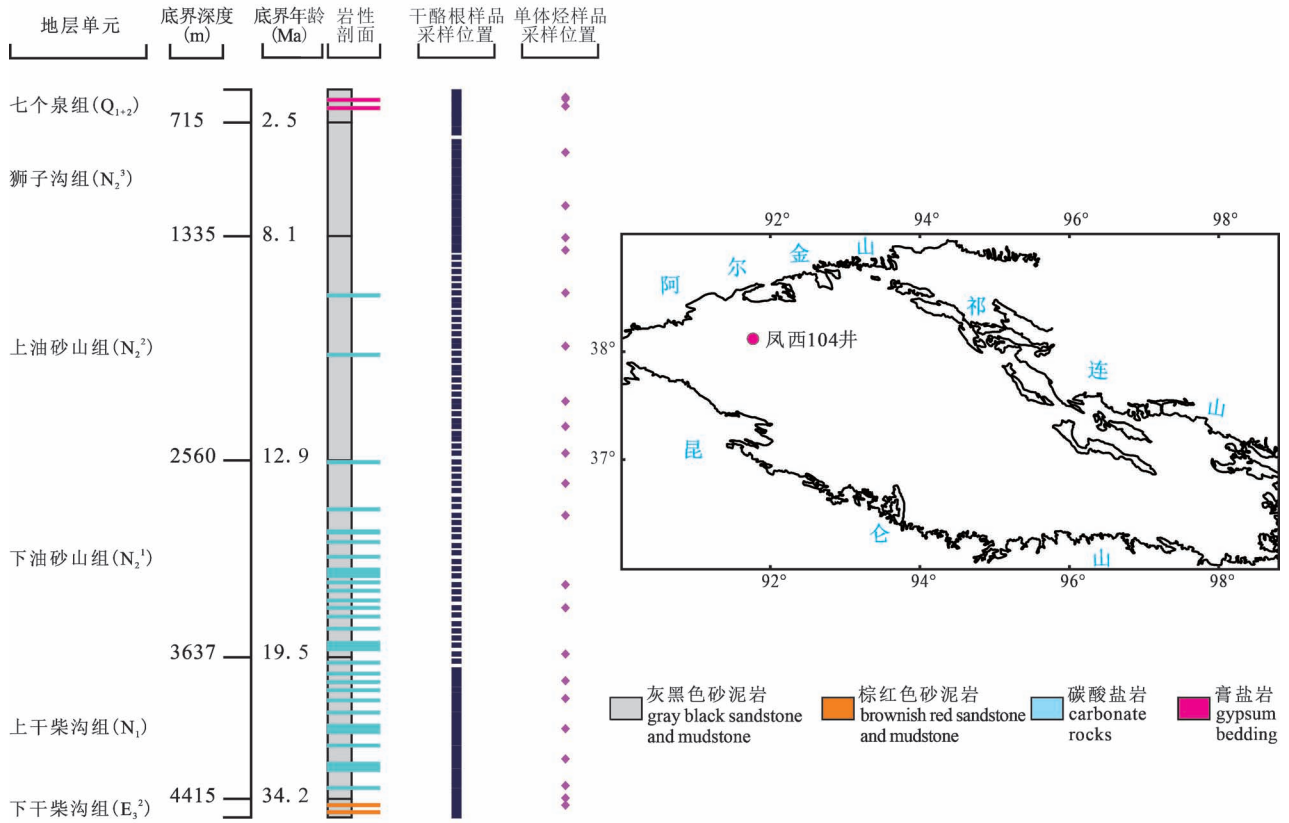


图9 柴达木盆地大风山地区采样钻井剖面位置和样品分布简图

Fig. 9 Sketch location of sampling well drilling and sample distribution of stratigraphic profile in the Dafengshan area of the Qaidam Basin

表1 柴达木盆地大风山地区 F104 井干酪根、正烷烃碳同位素和饱和烃色谱分析结果一览表

Table 1 Analysis results of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{kerogen}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{n-alkane}}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Saturated hydrocarbon}}$  from the Well Fengxi 104 in the Dafengshan area of the Qaidam Basin

地层单元	底界井深 (m)	底界年龄 (Ma)	样品数	统计值	干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\text{nC}_{15}\text{-nC}_{19}$ (%)	$\text{nC}_{21}\text{-nC}_{25}$ (%)	$\text{nC}_{27}\text{-nC}_{35}$ (%)	正烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)
七个泉组 ( $\text{Q}_{1+2}$ )	715	2.5	11	最小值	-28.81	10.72	16.69	19.88	-30.27
				最大值	-25.33	19.91	20.58	30.47	
				平均值	-27.52	16.24	18.18	23.71	
狮子沟组 ( $\text{N}_2^3$ )	1330	8.1	29	最小值	-28.75	9.88	11.7	19.94	-30.85
				最大值	-26.09	24.15	21.92	33.49	
				平均值	-27.6	15.48	17.38	26.29	
上油沙山组 ( $\text{N}_2^2$ )	2560	12.9	30	最小值	-29.62	6.55	16.35	17.7	-28.99
				最大值	-25.05	18.62	23.68	37.66	
				平均值	-26.98	10.49	19.6	25.52	
下油沙山组 ( $\text{N}_2^1$ )	3637	19.5	31	最小值	-28.52	5.42	20.8	12.37	-26.55
				最大值	-25.32	17.26	26.73	21.59	
				平均值	-27.04	10.28	23.97	16.74	
上干柴沟组 ( $\text{N}_1$ )	4415	34.2	35	最小值	-29.89	5.44	17.96	8.27	-27.37
				最大值	-26.21	23.64	27.45	21.18	
				平均值	-28.21	14.68	22.48	13.31	
下干柴沟组 ( $\text{E}_3^2$ )	4514	36.12	11	最小值	-29.54	12.75	20.24	9.99	-28.41
				最大值	-27.73	18.57	23.69	13.89	
				平均值	-28.63	16.68	21.71	11.59	



### 3.1 干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 分布

F104 井共计 147 件样品有机碳 TOC 含量变化范围在 0.18%~1.56% 之间,平均值 0.38%; 氯仿沥青“A”分布区间为 0.005%~0.137% 之间,平均值 0.024%; 饱和烃含量变化范围在 14.37%~68.96%, 平均值为 39.40%。实验分离的 147 件干酪根样品碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ ) 分布范围在  $-29.89\text{‰}$ ~ $-25.05\text{‰}$  之间,平均值  $-27.57\text{‰}$ 。按钻井剖面干酪根碳同位素分布层位统计,下干柴沟组 ( $E_3^2$ ) 和上干柴沟组 ( $N_1$ )  $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$  偏负值,平均值分别为  $-28.63\text{‰}$ 、 $-28.21\text{‰}$ ,上油沙山组 ( $N_2^2$ )  $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$  偏正值, $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$  平均值  $-26.98\text{‰}$ ,下油沙山组 ( $N_2^1$ )、狮子沟组 ( $N_2^3$ ) 和七个泉组 ( $Q_{1+2}$ )  $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$  值介于二者之间,平均值变化范围在  $-27.60\text{‰}$ ~ $-27.04\text{‰}$  之间(表 1)。

选择 24 件样品进行了饱和烃组分的碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}}$ ) 分析,同时它与对应一样品的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$  进行了对比分析,结果如图 10 所示。观察图 10 可以发现,钻井剖面岩屑样品  $\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}}$  比  $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$  偏正,狮子沟组 ( $N_2^3$ ) 是一个例外,它的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}}$  平均值要比  $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$  平均值偏负。同时,饱和烃碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}}$ ) 比正构烷烃碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{正烷烃}}$ ) 偏正,即柴达木盆地 F104 井存在  $\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{正烷烃}}$  碳同位素分布形式。据张爱云等 (1992) 研究,沉积有机质碳同位素,一般表现为干酪根>氯仿沥青、沥青质>非烃>芳香烃>饱和烃的分布规律,当  $\delta^{13}\text{C}_{\text{氯仿沥青}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$  时称之为碳同位素逆转,目前认为  $\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}}$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$  及  $\delta^{13}\text{C}_{\text{正烷烃}}$  递增或递减的顺序可能与细菌改造、生源母质混合以及热成熟度有关(张中宁等, 2006; 张克银等, 2011)。

### 3.2 正构烷烃碳数分布

饱和烃色谱分析是鉴别沉积有机质来源常用方法,一般根据植物群落的碳数分布和丰度及比值进行分类描述。特征峰  $n\text{C}_{15}$ 、 $n\text{C}_{17}$  短链低碳数正构烷烃是低等藻类植物的标志,水生高等植物包括沉水植物、漂浮植物以及苔藓植物以中链正构烷烃  $n\text{C}_{23}$ 、 $n\text{C}_{25}$  的出现为特征,长链高碳数  $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$ 、 $n\text{C}_{31}$ 、 $n\text{C}_{33}$  正构烷烃则指示陆生木本植物和草本植物 (Bush et al., 2013)。

根据 F104 井 147 件样品饱和烃色谱分析的结果,按钻井剖面 6 个地层单元进行统计,结果如表 1 和图 11。观察图 11 可以发现,钻井剖面下部下干

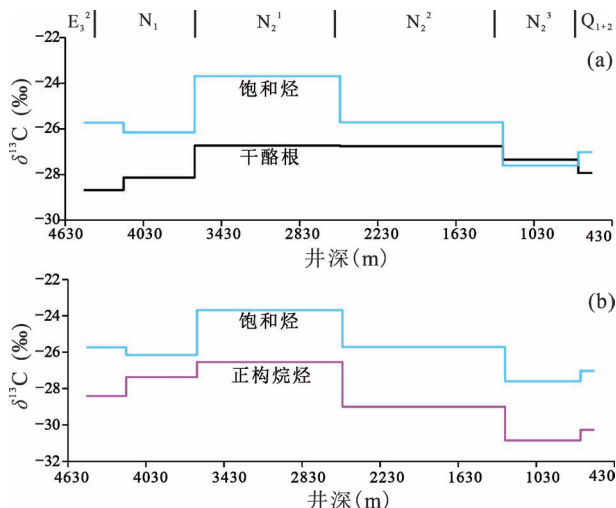


图 10 柴达木盆地大风山地区钻井剖面样品干酪根  $\delta^{13}\text{C}$  和饱和烃  $\delta^{13}\text{C}$  分组平均值 (a) 及饱和烃  $\delta^{13}\text{C}$  和正构烷烃  $\delta^{13}\text{C}$  碳同位素分组平均值 (b)

Fig. 10  $\delta^{13}\text{C}$  average values (a) of kerogen and saturated hydrocarbon and  $\delta^{13}\text{C}$  average values (b) of saturated hydrocarbon and n-alkanes in the well drilling profile samples from the Dafengshan area of the Qaidam Basin

柴沟组 ( $E_3^2$ ) 和上干柴沟组 ( $N_1$ ) 和上部狮子沟组 ( $N_2^3$ ) 和七个泉组 ( $Q_{1+2}$ ) 指示低等植物来源的短链奇数碳正构烷烃  $n\text{C}_{15} \sim n\text{C}_{19}$  含量高,而记录陆地和水生高等植物来源的长链奇数碳  $n\text{C}_{21} \sim n\text{C}_{35}$  自下而上呈递次增加分布形式。

湖泊水体中藻类植物按生态类型有浮游和底栖 2 类生活方式,底栖藻类分布在滨湖区和湖底浅水区,浮游藻类生活在深水区湖水表面。原地浮游藻类含量的升高反映湖平面上升、湖盆面积扩大,异地陆地植物含量的升高是入湖河流沉积物供应量增加的标识。

### 3.3 正构烷烃单体分子 $\delta^{13}\text{C}$ 分布

湖泊环境的沉积有机质包括水生藻类植物、水生高等植物和陆生高等植物 3 个来源。水生高等植物如沉水植物、挺水植物、漂浮植物生长在近岸浅水区,水生藻类植物有浮游群落和底栖群落之分,陆生高等植物按茎的形态划分为木本植物和草本植物两个大类。这 3 类植物群的碳同位素分布具有一定的差别,它们分别受到湖水溶解  $\text{CO}_2$  和大气  $\text{CO}_2$  碳同位素的控制,因此我们可以通过对比它们特有正构烷烃分子碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) 描述钻井剖面碳同位素分布特点和变化过程。表 2 和图 12 是根据 24 件样品的正构烷烃单体分子  $\delta^{13}\text{C}$  分析结果绘制的单体正

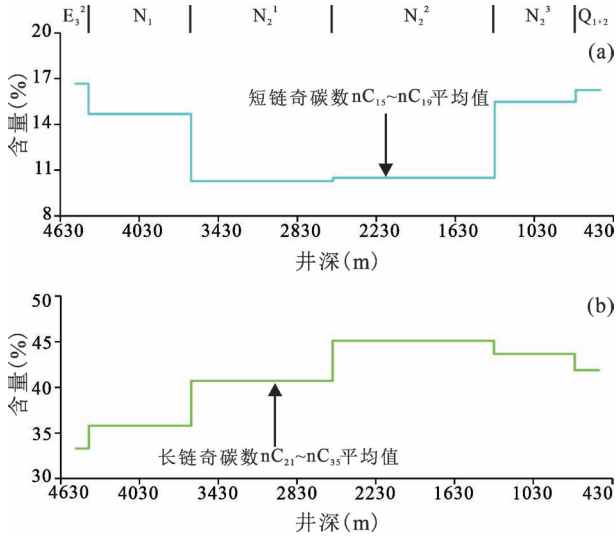


图 11 柴达木盆地大风山地区钻井剖面短链奇数碳  $nC_{15} \sim nC_{19}$  (a) 和长链奇数碳  $nC_{21} \sim nC_{35}$  (b) 相对含量分组平均值

Fig. 11 Average concentration values (a) of odd short-chain n-alkanes  $nC_{15} \sim nC_{19}$  and odd long-chain n-alkanes  $nC_{21} \sim nC_{35}$  (b) in well drilling profile samples from the Dafengshan area of the Qaidam Basin

构烷烃分子碳同位素分组平均值变化曲线。观察图 12 可见,藻类植物以  $nC_{15}$ 、 $nC_{17}$  和  $nC_{19}$  为标志的藻类植物正烷烃单体分子  $\delta^{13}C_{nC_{15} \sim nC_{19}}$  平均值明显偏正,而具有  $nC_{21}$ 、 $nC_{23}$  和  $nC_{25}$  奇数碳优势的水生高等植物正烷烃单体分子  $\delta^{13}C_{nC_{21} \sim nC_{25}}$  平均值以及显示奇数碳  $nC_{27}$  和  $nC_{29}$  陆生植物的正烷烃单体分子  $\delta^{13}C_{nC_{27} \sim nC_{29}}$  平均值偏负, $\delta^{13}C_{nC_{21} \sim nC_{25}}$  和  $\delta^{13}C_{nC_{27} \sim nC_{29}}$  最大值出现在下油沙山组 ( $N_2^1$ ),最小值见于在狮子沟组 ( $N_2^3$ )。同时,水生高等植物  $\delta^{13}C_{nC_{21} \sim nC_{25}}$  与陆生高等植物  $\delta^{13}C_{nC_{27} \sim nC_{29}}$  大小相近且具有同步变化的特点,没有见到现代沉水植物  $\delta^{13}C$  偏正的鉴定特征,滨湖带的生长的水生植物可能是挺水植物、漂浮植物和浮叶植物 (Gong Xusheng et al., 2021)。

### 3.4 古植物 $\delta^{13}C$ 分布与古降雨量计算

引用现代植物叶片  $\delta^{13}C$  值与降雨量 ( $MAP$ ) 的定量函数关系式计算古降雨量,首先,要解决 2 个问题,① 通过沉积地层有机质中陆地高低植物长链奇数正构烷烃  $nC_{27}$ 、 $nC_{29}$  和  $nC_{31}$  单体分子碳同位素求解古植物叶片  $\delta^{13}C_{古植物}$ , ② 计算古大气  $CO_2$  碳同位素  $\delta^{13}C_{古大气}$  与古植物叶片  $\delta^{13}C_{古植物}$  的分馏系数  $\varepsilon$  或差值  $\Delta$ ,即:

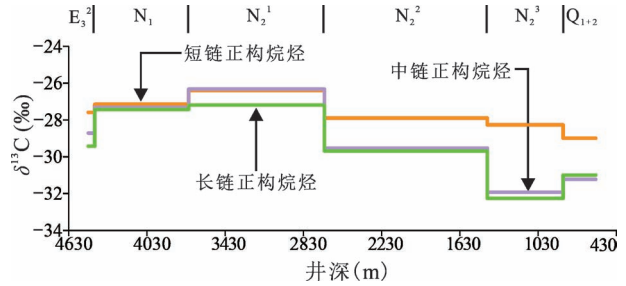


图 12 柴达木盆地大风山地区钻井剖面短链、中链和长链正构烷烃分子  $\delta^{13}C$  分组平均值

Fig. 12  $\delta^{13}C$  average values of short-chain, mid-chain and long-chain n-alkanes from stratigraphic units of well drilling profile in the Dafengshan area of the Qaidam Basin

$$\varepsilon = \frac{\delta^{13}C_{古大气} - \delta^{13}C_{古植物}}{1 + \delta^{13}C_{古植物}/1000}$$

$$\text{简化式 } \Delta = (\delta^{13}C_{古大气} - \delta^{13}C_{古植物})$$

因为古大气  $CO_2$  碳同位素 ( $\delta^{13}C_{古大气}$ ) 是控制陆生植物碳同位素  $\delta^{13}C_{古植物}$  最重要的因素, $\delta^{13}C_{古大气}$  与  $\delta^{13}C_{古植物}$  二者之间具有正向相关关系, $\delta^{13}C_{古大气}$  减小时  $\delta^{13}C_{古植物}$  偏负,它们之间的变化可用如下公式描述:即  $\delta^{13}C_{古植物} = 1.1 \times \delta^{13}C_{古大气} - 18.67$  (Arens et al., 2000; Gröcke, 2001; Strauss et al., 2003)。

据 Diefendorf 等 (2011; 2017) 资料,现代植物叶片正构烷烃  $\delta^{13}C_{正构烷烃}$  比植物叶片  $\delta^{13}C_{植物叶片}$  偏负可达 10‰,其中被子植物 (angiosperm) 偏负 -4.5‰,裸子植物 (gymnosperm) 偏负 -2.5‰。根据白垩纪和侏罗纪地层采集的植物叶片化石的对比研究,正构烷烃  $\delta^{13}C_{正构烷烃}$  相对古植物叶片  $\delta^{13}C_{植物化石}$  亏损 -4.0‰ 和 -4.5‰ (Kenig et al., 1994; Tu et al., 2004; Naafs et al., 2016; Boudinot et al., 2021)。我们取校对值 -4.0‰ 计算,则研究区 F104 井陆地植物  $\delta^{13}C_{古植物}$  变化范围在 -27.93‰ ~ -23.64‰ 之间,平均值 -25.59‰,这与 Bocherens 等 (1993) 和 Nordt 等 (2016) 以及 Bechtel 等 (2008) 报道的新生代植物化石和陆源有机质的同位素分布范围一致。应该强调指出,现代云南热带雨林植物叶片  $\delta^{13}C$  分布区间在 -38.65‰ ~ -27.60‰ 之间,平均值 -33.11‰ (渠春梅等, 2011),新疆准格尔盆地荒漠植物  $\delta^{13}C$  变化范围在 -30.10‰ ~ -23.27‰,平均值 -26.77‰ (孙惠玲等, 2007)。对比而言, F104 井重建的古植物碳同位素分布区间与现代西北温带荒漠植物  $\delta^{13}C$  变化范围对应,它远比热带雨林植物  $\delta^{13}C$  偏正。

表 2 柴达木盆地大风山地区 F104 井正构烷烃  $nC_{27}$  和  $nC_{29}$  单体烃分子和古植物、古大气  $\delta^{13}C$  及古降雨量计算结果一览表

Table 2 The  $\delta^{13}C$  values of n-alkanes  $nC_{27}$  and  $nC_{29}$  and calculation results of ancient atmospheric carbon dioxide and ancient plants as well as ancient precipitation from the Well Fengxi 104 in the Dafengshan area of the Qaidam Basin

地层单元	钻井井深 (m)	地质年龄 (Ma)	$\delta^{13}C$ $nC_{27} \sim nC_{29}$ 平均值 (‰)	$\delta^{13}C$ $nC_{27} \sim nC_{29}$ 分组平均值 (‰)	校对值 (‰)	陆地 古植物 $\delta^{13}C_p$ (‰)	古大气 $\delta^{13}C_{CO_2}$ (‰)	$\delta^{13}C_{CO_2}$ — $\delta^{13}C_p$ 分馏值 (‰)	古降雨量 MAP (mm/a)
$Q_{1+2}$	590	1.40	-30.58						740
	630	1.76	-31.23	-31.11	4	-27.11	-6.68	20.44	
	690	2.30	-31.53						
$N_2^3$	840	3.65	-31.59						1200
	1010	5.19	-32.84	-31.93	4	-27.93	-6.26	21.67	
	1175	6.68	-31.03						
	1270	7.53	-32.26						
$N_2^2$	1420	8.44	-33.16						552
	1675	9.44	-29.66						
	1805	9.95	-27.84	-29.68	4	-25.68	-5.99	19.69	
	2185	11.44	-29.59						
	2355	12.10	-28.74						
	2520	12.75	-29.11						
$N_2^1$	2670	13.58	-29.02						296
	2812	14.45	-28.75						
	3108	16.26	-27.96	-27.64	4	-23.64	-5.54	18.10	
	3408	18.09	-26.69						
	3637	19.49	-25.77						
$N_1$	3711	20.88	-28.22						247
	3885	24.19	-27.24	-27.70	4	-23.70	-6.06	17.64	
	4182	29.82	-27.65						
$E_3^2$	4431	34.54	-30.32						596
	4471	35.30	-30.60	-29.86	4	-25.86	-5.98	19.89	
	4481	35.49	-28.67						

古大气  $CO_2$  同位素数据参考 Tipple 等 (2010) 发表的数据列表,原始数据引用 0.5 Ma 平滑处理的古大气  $\delta^{13}C_{CO_2}$  数列。因为, F104 井古植物的碳同位素  $\delta^{13}C$  古植物是以钻井深度标定的深度域数列,而古大气  $\delta^{13}C_{CO_2}$  是以时间域刻度的数列,为了对比计算,① 要进行深度和时间转换,深时转换采用 Arand for Windows 软件包,调用 Ager 程序,根据钻井分层深度对应的地层单元底界古地磁年龄 (Fang Xiaomin et al., 2007; Ji Junliang et al., 2017), 计算结果见表 2。② 分别统计地层单元年龄区间的  $\delta^{13}C_{CO_2}$  平均值和分馏系数  $\Delta = \delta^{13}C_{CO_2} - \delta^{13}C_{古植物}$ 。③ 根据现代植物  $\delta^{13}C_{CO_2} - \delta^{13}C_{古植物}$  差值  $\Delta$  与年平均降雨量 (MAP) 相关方程,计算 F104 井地层单元的古降雨量的平均值,结果如表 2 和图 13 所示。

观察表 2 和图 13 的古降雨量 (MAP) 大小和变

化曲线可以发现,狮子沟组 ( $N_2^3$ ) 是柴达木盆地降雨量最大的时期, 次为七个泉组 ( $Q_{1+2}$ ) 和下干柴沟组 ( $E_3^2$ ), 年平均降雨量分别为 1200 mm/a、740 mm/a、600 mm/a, 降雨量最小的时期出现在上干柴沟组 ( $N_1$ ), 年平均降雨量仅为 250 mm/a, 自下油沙山组 ( $N_2^1$ ) 到上油沙山组 ( $N_2^2$ ) 降雨量递次升高, 年平均降雨量分别为 295 mm/a、552 mm/a, 在狮子沟组 ( $N_2^3$ ) 达到最大值。对比观察钻井剖面湖泊沉积的岩相记录可以发现, 上干柴沟组 ( $N_1$ )、下油沙山组 ( $N_2^1$ ) 反映干旱气候咸水湖沉积的碳酸盐岩, 如石灰岩和白云岩常见, 向上进入上油沙山组 ( $N_2^2$ ) 和狮子沟组 ( $N_2^3$ ) 湖水淡化, 湖相沉积碳酸盐岩减少甚至消失, 这印证了降雨量计算可信度。

如果按中国气候带的干湿划分标准, 年平均降雨量  $>800$  mm/a 为湿润区,  $400 \sim 800$  mm/a 为半湿润区, 年平均降雨量  $<200$  mm/a 为干旱区,  $200 \sim 400$  mm/a 为半干旱区, 则狮子沟组 ( $N_2^3$ ) 沉积期柴达木盆地位于湿润气候带, 下干柴沟组 ( $E_3^2$ ) 和七个泉组 ( $Q_{1+2}$ ) 沉积期当时柴达木盆地还是一个半湿润气候区, 上干柴沟组 ( $N_1$ ) 沉积期气候最为干旱, 下油沙山组 ( $N_2^1$ ) 和上油沙山组 ( $N_2^2$ ) 则为半干旱气候带。柴达木盆地现代气象记录的年平均降水量在 100 mm/a 左右 (相守贵等, 2018), 新生代距今 35.5 Ma 降雨量比现在至少要高 200 mm/a。

## 4 讨论

(1) 在沉积有机质的常规抽提的氯仿沥青组分

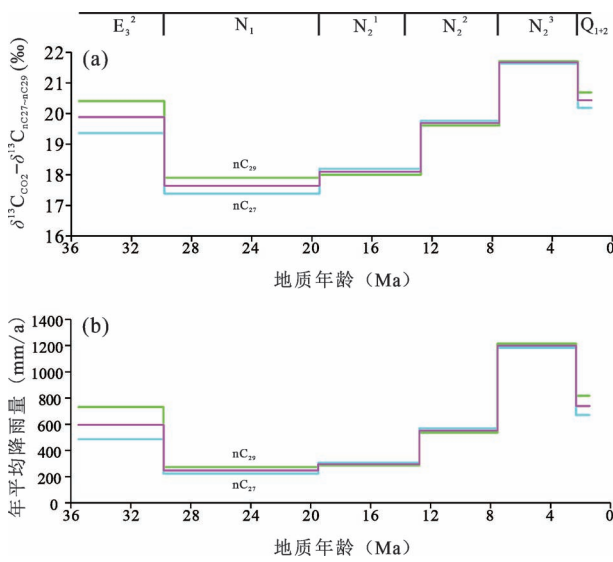


图 13 柴达木盆地大风山地区钻井剖面

Fig. 13 Well drilling profile samples in the Dafengshan area of the Qaidam Basin

(a)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{古大气}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$  差值—地质时代图解; (b) 重建的年平均降雨量变化图解 (图中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{nC}_{27}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{nC}_{29}}$  及其平均值指示古植物  $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$  和古降水量计算的误差)

(a) Carbon isotope discrimination ( $\Delta = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$ ); (b) calculation values of ancient precipitation in the Dafengshan area of the Qaidam Basin (the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{nC}_{27}}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{nC}_{29}}$  curves and average values indicate calculation error of ancient plants and precipitation)

中,可进一步分离为饱和烃、芳烃、非烃和沥青质四部分,这其中饱和和烃色谱分析是鉴别水生植物和陆生植物相对含量大小的重要方法,而饱和和烃组分中正构烷烃和异构烷烃如植烷(Ph)和姥姣烷(Pr)等单体分子化合物的碳和氢同位素是我们研究古环境和古气候变化的关键指标。根据现代陆地植物的研究资料,正构烷烃(n-alkanes)或称烷基脂类(n-alkyl lipids)初始来源是植物叶片表皮蜡(leaf epicuticular waxes),除了正构烷烃,叶片蜡还含有正构脂肪醇(n-alkanols)、正构脂肪酸(n-alkanoic acids)。现代陆地高等植物正构烷烃以长链奇碳数 nC<sub>27</sub>、nC<sub>29</sub> 和 nC<sub>31</sub> 出现为鉴别标志,而水生高低植物则以富集中链奇碳数 nC<sub>23</sub> 和 nC<sub>25</sub> 为特征,而正烷醇和正烷酸则显示偶碳数优势(Pancost et al., 2004; Chikaraishi et al., 2007; Diefendorf et al., 2011)。但在古代富有机质泥页岩的地层样品中,埋藏成岩过程可能导致正构烷烃奇偶优势消失,高碳数长链正构烷烃衰减,而中链和短链正构烷烃丰度升高,而且奇数碳和偶数碳单体正构烷烃分子碳同位素差异极小。为了提

取陆生植物碳同位素的原始信息,我们采用实验测量数据完整齐全的 nC<sub>27</sub> 和 nC<sub>29</sub> 单体正构烷烃分子碳同位素作为古植物和降雨量计算的参数。

(2) 现代植物叶片  $\delta^{13}\text{C}$  与降雨量的拟合方程函数并不能在古代钻井和露头剖面直接套用,这是因为① 沉积有机质的单体正构烷烃分子碳同位素  $\delta^{13}\text{C}_{\text{正烷烃}}$  一般要比植物叶片  $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$  偏负,但  $\delta^{13}\text{C}_{\text{正烷烃}}$  负偏的大小则因植物群落不同如裸子植物和被子植物或是木本植物、草本植物而有所差异;② 通过直接测量古植物叶片碳同位素值可能是重建地层剖面  $\delta^{13}\text{C}$  波动是一个方法,但是古植物叶片碳同位素要受到地质时期古大气二氧化碳同位素  $\delta^{13}\text{C}_{\text{古大气}}$  的影响,如现生银杏叶片与银杏化石的  $\delta^{13}\text{C}$  可能并不相同(张成君等,2004;肖良等,2017)。

(3) 全球现代 C3 植物叶片正构烷烃单体烃分子 nC<sub>27</sub>、nC<sub>29</sub> 和 nC<sub>31</sub> 碳同位素平均值为  $-34.80\text{‰}$ , 它比全球 C3 植物叶片碳同位素平均值  $-27.8\text{‰}$  偏负  $-7.0\text{‰}$  (Tippel et al., 2011; Liu Jinzhao et al., 2020)。应该强调指出,湖泊和海洋中沉积的有机质,它是雨水冲刷的陆表植物叶片和茎秆以及微生物降解的土壤有机质经过河流搬运注入沉积盆地的产物,因此采用现代土壤有机质  $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$  与植物叶片  $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$  之间的差值进行校对最为合理。

(4) 参考 Diefendorf (2012, 2105) 发表的植物化石与正构烷烃单体烃碳同位素值,文中以 Li Mingxu 等 (2017) 和 Rao Zhiguo 等 (2017) 中国植物样品和现代土壤碳同位素统计结果  $+4.0\text{‰}$  作为校对系数,采用 F104 井 nC<sub>27</sub> 和 nC<sub>29</sub> 单体烃分子计算古植物和降雨量。需要说明的是,校对系数取值大小直接影响古植物  $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{降雨量}}$  的绝对值大小,但是它不影响地层剖面降雨量高低波动形态和干湿变化过程。

(5) 关于  $\delta^{13}\text{C}$  古植物变化的控制因素,古大气  $\delta^{13}\text{C}$  是主导因素,一般采用分馏差值  $\Delta = \delta^{13}\text{C}_{\text{古大气}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$  消除  $\delta^{13}\text{C}$  古大气波动的影响 (Arens et al., 2000)。另外,关于地质历史时期  $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$  变化的是受降雨量大小还是古大气二氧化碳浓度 [ $p(\text{CO}_2)$ ] 高低的控制,目前,还没有取得一致意见。据 Badger 等 (2011) 和 Zhang Yige 等 (2014) 以及 Tremblin (2016) 等研究,距今 34.5 Ma 南极冰盖的出现标志新生代全球气候进入冰室期,一般认为冰盖出现的古大气  $p(\text{CO}_2)$  浓度为  $750 \times 10^{-6}$ , 自中新世 23 Ma 到第四纪古大气  $p(\text{CO}_2)$  浓度稳定在  $300 \times 10^{-6}$  左

右,北极冰盖的出现古大气  $p(\text{CO}_2)$  浓度下降至  $280 \times 10^{-6}$ 。如果取第四纪时期古大气  $\delta^{13}\text{C}_{\text{古大气}} = -6.4\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}} = -25.1\text{‰}$ , 则按照 Nordt 等 (2016) 和 Cui Ying 等 (2016) 提出的分馏方程计算, 在古大气  $p(\text{CO}_2)$  浓度变化范围  $280 \times 10^{-6} \sim 750 \times 10^{-6}$ , 古植物的  $\delta^{13}\text{C}$  古植物自  $-25.9\text{‰}$  降低到  $-30.5\text{‰}$ , 即古大气升高  $100 \times 10^{-6}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$  平均偏负  $-0.95$ , 而年平均降雨量增加  $100 \text{ mm}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$  平均偏负  $-0.25$ 。但是古近纪与新近纪陆地植物碳同位素值对比,  $\delta^{13}\text{C}$  古植物测量值不是偏负而是偏正 (Nordt et al., 2016), 这似乎说明古大气二氧化碳浓度并不是影响  $\delta^{13}\text{C}$  古植物变化的主要因素。

(6) 根据我们重建的降雨量变化曲线, 下干柴沟组下段 ( $E_3^2$ ) 常见蒸发岩, 尤以出现湖相是碳酸盐岩为特征 (王建等, 1996; 王建功等, 2018), 但是根据计算的年平均降雨量划分, 它是一个半干旱—半湿润的气候环境, 指示干旱气候状态蒸发岩仅局部见于柴达木盆地西北干柴沟和英雄岭地区。柴达木盆地最干旱的时期在上干柴沟组 ( $N_1$ ), 向上延续到下油沙山组 ( $N_2^1$ ) 和上油沙山组 ( $N_2^2$ ), 地质时代自  $34.2 \text{ Ma}$  延续到  $8.1 \text{ Ma}$ , 它是古近纪中国东西向巨型干旱带的一部分 (刘东生等, 1998; 孙湘君等, 2005; 张仲石等, 2005)。距今  $8 \text{ Ma}$  狮子沟组 ( $N_2^3$ ) 沉积期开始, 柴达木盆地降雨量增加, 进入气候湿润期, 这是中国黄土开始堆积、亚洲季风出现的时间节点, 当时中国气候由行星风系主控型演变为季风风系主控型, 湿润气候区扩大, 干旱区向西北方向退缩 (安芷生等, 2000; Wang Pinxian et al., 2003; 郑洪波等, 2005; Guo Zhengtang et al., 2008)。

## 5 结论

根据采自柴达木盆地 F104 井 147 件钻井岩屑样品进行的干酪根碳同位素分析和饱和烃色谱分析, 在初步研究基础上挑选 24 件饱和烃样品开展了饱和烃和正烷烃单体分子开展了  $\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}}$  和  $\delta^{13}\text{C}_{\text{正烷烃}}$  碳同位素分析, 通过对比分析和计算, 兹有如下结论:

(1) 根据收集的全球陆地 C3 型植物的碳同位素数据, 建立了年平均降雨量 ( $MAP$ ) 与现代植物  $\delta^{13}\text{C}$  的拟合方程, 讨论了纬度、温度和高度的影响, 提出采用  $\Delta = \delta^{13}\text{C}_{\text{大气CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{植物叶片}}$  的差值可以定量计算古降雨量 ( $\text{mm/a}$ ), 标定古气候干湿变化过程。

(2) 长链奇数碳正构烷烃  $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$  和  $n\text{C}_{31}$  是

陆地植物特有生物标记化合物分子, 它在木本和草本植物、被子和裸子植物以及 C3 和 C4 植物普遍存在, 但是在沉积地层有机质中检测的长链奇数碳正构烷烃含量可能因为埋藏期热成熟度的增加而发生变化, 而长链正构烷烃  $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$  和  $n\text{C}_{31}$  单体分子的碳同位素值变化小, 可以作为记录地质历史时期陆地古植物  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的参数。

(3) 本文以柴达木盆地 F104 井为例, 开展了新生代时期距今  $36 \text{ Ma}$  钻井剖面的干酪根、饱和烃和正烷烃单体分子的碳同位素分析, 重建的古植物  $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$  变化范围在  $-27.93\text{‰} \sim -23.64\text{‰}$  之间, 平均值  $-25.59\text{‰}$ 。古大气  $\delta^{13}\text{C}_{\text{古大气}}$  与古植物  $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$  的差值分布区间在  $17.64\text{‰} \sim 21.67\text{‰}$ , 平均值  $19.55\text{‰}$ 。

(4) 柴达木盆地渐新统上干柴沟组 ( $N_1$ ) 降雨量最小, 仅为  $250 \text{ mm/a}$ , 而上新统狮子沟组 ( $N_2^3$ ) 降雨量最大, 可达  $1200 \text{ mm/a}$ 。文中讨论了根据植物群落、孢粉组合和岩相标志记录编绘的中国新生代气候古地理的对应关系, 特别指出  $8 \text{ Ma}$  降雨量升增加可能与亚洲季风的出现和中国气候湿润化有关。

**致谢:** 博士研究生唐闻强、陈云, 硕士研究生吴劲宣、郑永盛、白鑫参与了野外采样工作, 周羽漩和汪素风参与了室内整理和选送样品和数据收集统计工作, 感谢青海油田提供岩屑样品, 在此一并致谢。

## 参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

- 安芷生, 孙东怀, 陈明扬, 孙有斌, 李立, 陈宝群. 2000. 黄土高原红粘土序列与晚第三纪的气候事件. 第四纪研究, 20(5): 435~446.
- 樊小龙, 余平辉, 曾亮, 焦学尧, 江小青, 杨平, 马锦龙. 2016. 柴达木盆地新生界生物地层年代研究. 微体古生物学报, 33(4): 363~378.
- 刘东生, 郑绵平, 郭正堂. 1998. 亚洲季风系统的起源和发展及其与两极冰盖和区域构造运动的时代耦合性. 第四纪研究(03): 194~204.
- 刘虎, 刘卫国. 2015. 植物叶蜡正构烷烃分子分布特征与植被类型的关系. 地球环境学报, 6(3): 168~179.
- 渠春梅, 韩兴国, 苏波, 黄建辉, 蒋高明. 2001. 云南西双版纳片断化热带雨林植物叶片  $\delta^{13}\text{C}$  值的特点及其对水分利用效率的指示. Acta Botanica Sinica (植物学报: 英文版), 43(2): 186~192.
- 孙惠玲, 马剑英, 王绍明, 张霞. 2007. 准噶尔盆地荒漠植物碳同位素组成研究. 中国沙漠, 27(6): 972~976.
- 孙湘君, 汪品先, 王晓梅, 贺娟. 2005. 从中国古植被记录看东亚季风的年龄. 同济大学学报: 自然科学版, 33(9): 1137~1143.
- 王建, 席萍, 刘泽纯, 江永进. 1996. 柴达木盆地西部新生代气候与

- 地形演变. 地质论评, 42(2): 166~173.
- 王建功, 张道伟, 易定红, 袁剑英, 石亚军, 马新民, 高妍芳, 张平, 王鹏. 2018. 柴西地区下干柴沟组上段湖相碳酸盐岩沉积特征及相模式. 30(4): 1~13.
- 王晓梅, 王明镇, 张锡麒. 2005. 中国晚始新世—早渐新世地层孢粉组合及其古气候特征. 地球科学, (3): 309~316.
- 相守贵, 张成毅, 李生辰, 韩廷芳, 樊万珍, 祁栋林. 2018. 柴达木盆地近 55 年降水特征分析. 青海科技, 25(1): 46~52.
- 肖良, 漆亚玲, 马文忠, 李相传, 郭俊锋, 孙楠, 姚肖永. 2017. 吐哈盆地北缘中侏罗世植物化石稳定碳同位素的古环境意义. 沉积学报, 35(3): 489~498.
- 伊海生, 林金辉, 王成善, 彭平安. 2002. 藏北可可西里地区中新世湖相油页岩的生物分子标识及碳同位素异常. 成都理工大学学报, 29(5): 473~480.
- 张爱云, 蔡云开, 初志明, 徐永昌, 沈平. 1992. 沉积有机质中稳定碳同位素逆转现象初探. 沉积学报, 10(4): 49~59.
- 张成君, 孙柏年, 王云鹏, 刘金钟, 闫德飞. 2004. 甘肃窑街中侏罗世化石角质层有机质及其碳同位素组成与古环境的关系. 西北地质, 37(2): 42~47.
- 张克银, 刘光祥. 2011. 中上扬子区下组合烃源岩有机质碳同位素组成特征. 资源环境与工程, 25(3): 203~208.
- 张中宁, 刘文汇, 郑建京, 王琪, 陈国俊. 2006. 塔里木盆地塔北, 塔中地区寒武—奥陶系碳酸盐岩中可溶有机组分的碳同位素逆转现象. 矿物岩石, 26(4): 69~74.
- 张仲石, 郭正堂. 2005. 根据地质记录恢复渐新世和中新世不同时期环境空间特征及其意义. 第四纪研究, 25(4): 523~530.
- 赵英娘, 王大宁, 孙秀玉. 1995. 中国早第三纪孢粉植物群与古气候、古地理、古生态的关系. 地层古生物论文集, (2): 115~123.
- 郑洪波, 黄湘通, 刘锐, 强小科. 2005. 晚中新世以来亚洲季风阶段性演化的海陆记录. 矿物岩石地球化学通报, 24(2): 103~109.
- Aichner B, Herzsuh U, Wilkes H. 2010. Influence of aquatic macrophytes on the stable carbon isotopic signatures of sedimentary organic matter in lakes on the Tibetan Plateau. Organic Geochemistry, 41(7): 706~718.
- An Zhisheng, Sun Denghuai, Chen Mingyang, Sun Youbin, Li Li, Chen Baoqun. 2000. Red clay sequences in Chinese loess plateau and recorded paleoclimate events of the Late Tertiary. Quaternary Sciences, 20(5): 435~446.
- Ankit Y, Mishra P K, Kumar P, Jha D K, Kumar V V, Ambili V, Anoop A. 2017. Molecular distribution and carbon isotope of n-alkanes from Ashtamudi Estuary, South India: Assessment of organic matter sources and paleoclimatic implications. Marine Chemistry, 196: 62~70.
- Arens N C, Jahren A H, Amundson R. 2000. Can C3 plants faithfully record the carbon isotopic composition of atmospheric carbon dioxide? Paleobiology, 26(1): 137~164.
- Badger M P S, Pancost R D, Harrison T G. 2011. Determining how atmospheric carbon dioxide concentrations have changed during the history of the Earth. School Science Review, 93(343): 49~57.
- Bechtel A, Gratzner R, Sachsenhofer R F, Gusterhuber J, Lücke A, Püttmann W. 2008. Biomarker and carbon isotope variation in coal and fossil wood of Central Europe through the Cenozoic. Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology, 262(3~4): 166~175.
- Bocherens H, Friis E M, Mariotti A, Pedersen K R. 1994. Carbon isotopic abundances in Mesozoic and Cenozoic fossil plants; Palaeoecological implications. Lethaia, 26(4): 347~358.
- Boom A, Carr A S, Chase B M, Grimes H L, Meadows M E. 2014. Leaf wax n-alkanes and  $\delta^{13}\text{C}$  values of CAM plants from arid southwest Africa. Organic geochemistry, 67: 99~102.
- Boudinot F G, Kopf S, Dildar N, Sepúlveda J. 2021. Carbon cycling during oceanic anoxic event 2: Compound - specific carbon isotope evidence from the western interior seaway. Paleoclimatology and Paleoclimatology, 36(9): e2021PA004287.
- Bush R T, McInerney F A. 2013. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. Geochimica et Cosmochimica Acta, 117: 161~179.
- Bush R T, Mcinerney F A. 2015. Influence of temperature and C4 abundance on n-alkane chain length distributions across the central USA. Organic Geochemistry, 79:65~73.
- Cheng Wenbin, Yi Haisheng, Tan Fuwen, Liao Zhongli, Fu Xiugeng, Du Bowei, Feng Xinglei. 2010. Carbon isotope characteristics of the components of chloroform bitumen "A" of Jurassic hydrocarbon source rocks in south Qiangtang Basin. Geology in China, 37(6): 1740~1746.
- Chikaraishi Y, Naraoka H. 2003. Compound-specific  $\delta\text{D} - \delta^{13}\text{C}$  analyses of n-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. Phytochemistry, 63(3): 361~371.
- Chikaraishi Y, Naraoka H. 2007.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  relationships among three n-alkyl compound classes (n-alkanoic acid, n-alkane and n-alkanol) of terrestrial higher plants. Organic Geochemistry, 38(2): 198~215.
- Cui Ying, Schubert B A, Jahren A H. 2020. A 23 my record of low atmospheric  $\text{CO}_2$ . Geology, 48(9): 888~892.
- Cui Ying, Schubert B A. 2016. Quantifying uncertainty of past  $p(\text{CO}_2)$  determined from changes in C3 plant carbon isotope fractionation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 172: 127~138.
- Diefendorf A F, Freeman K H, Wing S L, Graham H V. 2011. Production of n-alkyl lipids in living plants and implications for the geologic past. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75(23): 7472~7485.
- Diefendorf A F, Freeman K H, Wing S L. 2012. Distribution and carbon isotope patterns of diterpenoids and triterpenoids in modern temperate C3 trees and their geochemical significance. Geochimica et Cosmochimica Acta, 85: 342~356.
- Diefendorf A F, Freeman K H, Wing SL, Currano E D, Mueller K E. 2015. Paleogene plants fractionated carbon isotopes similar to modern plants. Earth and Planetary Science Letters, 429: 33~44.
- Diefendorf A F, Freimuth E J. 2017. Extracting the most from terrestrial plant-derived n-alkyl lipids and their carbon isotopes from the sedimentary record: A review. Organic Geochemistry, 103: 1~21.
- Diefendorf AF, Mueller KE, Wing SL, Koch PL, Freeman KH. 2010. Global patterns in leaf  $^{13}\text{C}$  discrimination and implications for studies of past and future climate. Proceedings of the National Academy of Sciences, 107(13): 5738~5743.
- Fan Xiaolong, Yu Pinghui, Zeng Liang, Jiao Xuerao, Jiang Xiaoqing, Yang Ping, Ma Jinglong. 2016. The biostratigraphic and chronological research of cenozoic in the Oaidam basin, northwest China. Acta Micropalaeontologica Sinica, 33(4): 363~378.
- Fang Xiaomin, Zhang Weilin, Meng Qingquan, Gao Junping, Wang Xiaoming, King J, Song Chunhui, Dai Shuang, Miao Yunfa. 2007. High-resolution magnetostratigraphy of the Neogene Huaitoutala section in the eastern Qaidam Basin on the NE Tibetan Plateau,

- Qinghai Province, China and its implication on tectonic uplift of the NE Tibetan Plateau. *Earth and Planetary Science Letters*, 258(1~2): 293~306.
- 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.
- Francey R J, Allison C E, Etheridge D M, Trudinger C M, Enting I G, Leuenberger M, Langenfelds R L, Michel E, Steele L P. 1999. A 1000 - year high precision record of  $\delta^{13}\text{C}$  in atmospheric  $\text{CO}_2$ . *Tellus B*, 51(2): 170~193.
- Gong Xuesheng, Xu Zhiyan, Peng Qiutong, Tian Yuqing, Hu Yang, Li Zhongqiang, Hao Tao. 2021. Spatial patterns of leaf  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  of aquatic macrophytes in the arid zone of northwestern China. *Ecology and Evolution*, 11(7): 3110~3119.
- Gröcke D R. 2002. The carbon isotope composition of ancient  $\text{CO}_2$  based on higher-plant organic matter. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London (Series A): Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 360(1793): 633~658.
- Guo Zhengtang, Sun Bin, Zhang Zhongshi, Peng Shuzhen, Xiao Guoqiao, Ge Junyi, Hao Qingzhen, Qiao Yansong, Liang Meiyuan, Liu Jinfeng, Yin Qiuzhen, Wei Jianjing. 2008. A major reorganization of Asian climate by the early Miocene. *Climate of the Past*, 4(3): 153~174.
- Hare V J, Lavergne A. 2021. Differences in carbon isotope discrimination between angiosperm and gymnosperm woody plants, and their geological significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 300: 215~230.
- Hirave P, Wiesenberg G L, Birkholz A, Alewell C. 2020. Understanding the effects of early degradation on isotopic tracers: Implications for sediment source attribution using compound-specific isotope analysis (CSIA). *Biogeosciences*, 17(8): 2169~2180.
- Ji Junliang, Zhang Kexin, Clift P D, Zhuang Guangsheng, Song Bowei, Ke Xue, Xu Yadong. 2017. High-resolution magnetostratigraphic study of the Paleogene—Neogene strata in the northern Qaidam Basin: Implications for the growth of the northeastern Tibetan Plateau. *Gondwana Research*, 46: 141~155.
- Keeley J E, Rundel P W. 2003. Evolution of CAM and C4 carbon-concentrating mechanisms. *International journal of plant sciences*, 164(S3): S55~S77.
- Keeling R F, Graven H D, Welp L R, Resplandy L, Bi J, Piper S C, Sun Y, Bollenbacher A, Meijer H A. 2017. Atmospheric evidence for a global secular increase in carbon isotopic discrimination of land photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(39): 10361~10366.
- Kenig F, Hayes J M, Popp B N, Summons R E. 1994. Isotopic biogeochemistry of the Oxford Clay formation (Jurassic), UK. *Journal of the Geological Society*, 151(1): 139~152.
- Kohn M J. 2010. Carbon isotope compositions of terrestrial C3 plants as indicators of (paleo) ecology and (paleo) climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(46): 19691~19695.
- Kohn M J. 2016. Carbon isotope discrimination in C3 land plants is independent of natural variations in  $p\text{CO}_2$ . *Geochemical Perspectives Letters*, 2: 35~43.
- Li Mingxu, Peng Changhui, Wang Meng, Yang Yanzheng, Zhang Kerou, Li Peng, Yang Yan, Ni Jian, Zhu Quan. 2017. Spatial patterns of leaf  $\delta^{13}\text{C}$  and its relationship with plant functional groups and environmental factors in China. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 122(7): 1564~1575.
- Liu Dongsheng, Zheng Mianping, Guo Zhengtang. 1998. Initiation and evolution of the Asian Monsoon system timely coupled with the ice-sheet growth and the tectonic movements in Asia. *Quaternary Sciences*, 3: 194~204.
- Liu Hu, Liu Zhonghui, Zhao Cheng, Liu Weiguo. 2019. n-Alkyl lipid concentrations and distributions in aquatic plants and their individual  $\delta\text{D}$  variations. *Science China Earth Sciences*, 62: 1441~1452.
- Liu Hu., Liu Weiguo. 2015. Vegetation types relationship of plant leaf wax n-alkanes molecular distribution characteristics and vegetation types. *Journal of Earth Environment*, 6(3): 168~179.
- Liu Jinzhao, An Zhisheng. 2020. Leaf wax n-alkane carbon isotope values vary among major terrestrial plant groups: Different responses to precipitation amount and temperature, and implications for paleoenvironmental reconstruction. *Earth-Science Reviews*, 202: 103081.
- Naafs B D, Castro J M, De Gea G A, Quijano M L, Schmidt D N, Pancost R D. 2016. Gradual and sustained carbon dioxide release during Aptian Oceanic Anoxic Event 1a. *Nature Geoscience*, 9(2): 135~139.
- Nordt L, Tubbs J, Dworkin S. 2016. Stable carbon isotope record of terrestrial organic materials for the last 450 Ma yr. *Earth-science reviews*, 159: 103~117.
- Pancost R D, Boot C S. 2004. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry*, 92(1~4): 239~261.
- Pedentchouk N, Turich C. 2018. Carbon and hydrogen isotopic compositions of n-alkanes as a tool in petroleum exploration. *Geological Society, London, Special Publications*, 468(1): 105~125.
- Qu Chunmei, Han Xingguo, Su Bo, Hu Jianhui, Ji Gaoming. 2001. The characteristics of foliar  $\delta^{13}\text{C}$  values of plants and plant water use efficiency indicated by  $\delta^{13}\text{C}$  values in two fragmented rainforests in Xishuangbanna, Yunnan. *Acta Botanica Sinica*, 43(2): 186~192.
- Rao Zhiguo, Guo Wenkang, Cao Jiantao, Shi Fuxi, Jiang Hong, Li Chaohui. 2017. Relationship between the stable carbon isotopic composition of modern plants and surface soils and climate: A global review. *Earth-Science Reviews*, 165: 110~119.
- Royer D L, Berner R A, Montañez I P, Tabor N J, Beerling D J. 2004.  $\text{CO}_2$  as a primary driver of Phanerozoic climate. *GSA Today*, 14(3): 3~7.
- Schefuß E, Ratmeyer V, Stuut J B, Jansen J F, Damsté J S. 2003. Carbon isotope analyses of n-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(10): 1757~1767.
- Schlanser K, Diefendorf A F, Greenwood D R, Mueller K E, West C K, Lowe A J, Basinger J F, Currano E D, Flynn A G, Fricke H C, Geng J. 2020. On geologic timescales, plant carbon isotope fractionation responds to precipitation similarly to modern plants and has a small negative correlation with  $p(\text{CO}_2)$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270: 264~281.
- Sheldon N D, Smith S Y, Stein R, Ng M. 2020. Carbon isotope ecology of gymnosperms and implications for paleoclimatic and paleoecological studies. *Global and Planetary Change*, 184: 103060.
- Smith A C, Kendrick C P, Moss - Hayes V L, Vane C H, Leng M J. 2017. Carbon isotope alteration during the thermal maturation of non

- flowering plant species representative of those found within the geological record. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 31(1): 21~26.
- Strauss H, Peters - Kottig W. 2003. The Paleozoic to Mesozoic carbon cycle revisited: the carbon isotopic composition of terrestrial organic matter. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(10): 1~15.
- Struck J, Bliedner M, Strobel P, Schumacher J, Bazarradnaa E, Zech R. 2020. Leaf wax n-alkane patterns and compound-specific  $\delta^{13}C$  of plants and topsoils from semi-arid and arid Mongolia. *Biogeosciences*, 17(3): 567~580.
- Sun Huiling, Ma Jianying, Wang Shaoming, Zhang Xia. 2007&. The study of stable carbon isotope composition in desert plants of Junggar Basin. *Journal of Desert Research*, 27(6): 972~976.
- Sun Xiangjun, Wang Pinxian, Wang Xiaomei, He Juan. 2005&. How old is the Asian Monsoon system? —Palaeobotanica constraints from China. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 33(9): 1137~1143
- Tipple B J, Meyers S R, Pagani M. 2010. Carbon isotope ratio of Cenozoic  $CO_2$ : A comparative evaluation of available geochemical proxies. *Paleoceanography*, 25(3): PA3202.
- Tremblin M, Herness M, Minoletti F. 2016. Equatorial heat accumulation as a long-term trigger of permanent Antarctic ice sheets during the Cenozoic. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(42): 11782~11787.
- Tu T N, Derenne S, Largeau C, Bardoux G, Mariotti A. 2004. Diagenesis effects on specific carbon isotope composition of plant n-alkanes. *Organic Geochemistry*, 35(3): 317~329.
- Tu T T, Kvacek J, Ulicny D, Bocherens H, Mariotti A, Broutin J. 2002. Isotope reconstruction of plant palaeoecology. Case study of Cenomanian floras from Bohemia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 183(1~2): 43~70.
- Wang Jia, Xu Yunping, Zhou Liping, Shi Minrui, Axia E, Jia Yufu, Chen Zixun, Li Jiazhu, Wang Guoan. 2018. Disentangling temperature effects on leaf wax n-alkane traits and carbon isotopic composition from phylogeny and precipitation. *Organic Geochemistry*, 126: 13~22.
- Wang Jian, Xi Ping, Liu Zechun, Jiang Yongjin. 1996&. Cenozoic climatic and topographical changes in the western Qaidam basin. *Geological Review*, 42(2): 166~173.
- Wang Jiangong, Zhang Daowei, Yi Dinghong, Yuan Jianying, Shi Yajun, Ma Xinmin, Gao Yanfang, Zhang Ping, Wang Peng. 2018&. Depositional characteristics and facies model of lacustrine carbonate rocks in the upper member of lower Ganchaigou Formation in western Qaidam Basin. *Lithologic Reservoirs*. 30(4): 1~13.
- Wang Pinxian, Jian Zhimin, Zhao Quanhong, Li Qianyu, Wang Rujian, Liu Zhifei, Wu Guoxuan, Shao Lei, Wang Jiliang, Huang Baoqi, Fang Dianyong, Tian Jun, Li Jianru, Li Xianhua, Wei Gangjian, Sun Xiangjun, Luo Yunli, Su Xin, Mao Shaozhi, Chen Muhong. 2003. Evolution of the South China Sea and monsoon history revealed in deep-sea records. *Chinese Science Bulletin*, 48: 2549~2561.
- Wang Pinxian. 1990. Neogene stratigraphy and paleoenvironments of China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 77(3~4): 315~334.
- Wang Xiaomei, Wang Mingzhen, Zhang Xiqi. 2005&. Palynology assemblages and paleoclimatic character of the Late Eocene to the Early Oligocene in China. *Earth Science*, (3): 309~316.
- Xiang Shougui, Zhang Chengyi, Li Shengchen, Han Tingfang, Fan Wanzhen, Qi Donglin. 2018 #. Analysis of precipitation characteristics in the Qaidam Basin over the past 55 years. *Qinghai Science and Technology*, 25(1): 46~52.
- Xiao Liang, Qi Yaling, Ma Wenzhong, Li Chuanchuan, Guo Junfeng, Sun Nan, Yao Xiaoyong. 2017&. Stable carbon isotope of Middle Jurassic plant fossils in the north edge of Turpan—Hami Basin, Xinjiang and their palaeoenvironmental implications. *Acta Sedimentologica Sinica*, 35(3): 489~498.
- Yi Haisheng, Lin Jinhui, Wang Chengshan, Peng Ping'an. 2002&. Biomarkers and carbon isotopic anomaly from the Miocene lacustrine oil shales in Hoh Xil basin of northern Tibetan plateau. *Journal of Chengdu University of Technology*, 29(5): 473~480.
- Yu Xiaofang, Lü Xiaoxia, Meyers P A, Huang Xianyu. 2021. Comparison of molecular distributions and carbon and hydrogen isotope compositions of n-alkanes from aquatic plants in shallow freshwater lakes along the middle and lower reaches of the Yangtze River, China. *Organic Geochemistry*, 158: 104270.
- Zahirovic S, Müller R D, Seton M, Flament N. 2015. Tectonic speed limits from plate kinematic reconstructions. *Earth and Planetary Science Letters*, 418: 40~52.
- Zang Keyin, Liu Guangxiang. 2011&. The carbon isotopic component characteristics of organic matter of the source rock in middle—upper Yangtze area in Lower Palaeozoic Era. *Resources Environment & Engineering*, 25(3): 203~208.
- Zhang Aiyun, Cai Yunkai, Chu Zhiming, Xu Yongchang, Shen Ping. 1992&. Preliminary study on the reversed distribution of stable carbon isotopes in sedimentary organic matter. *Acta Sedimentologica Sinica*, 10(4): 49~59.
- Zhang Chengjun, Sun Bonian, Wang Yunpeng, Liu Jinzhong, Yan Defei. 2004&. The relation between fossil cuticle organic matter, their carbon isotopic compositions and paleoenvironment in Middle Jurassic series, Yaoli, Gansu. *Northwestern Geology*, 37(2): 42~47.
- Zhang Yige, Pagani M, Liu Zhonghui, Bohaty S M, DeConto R. 2013. A 40-million-year history of atmospheric  $CO_2$ . *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 371: 20130096.
- Zhang Zhongning, Liu Wenhui, Zeng Jianjing. 2006&. Carbon isotopic reversed distribution of the soluble organic components for the Cambrian and Ordovician carbonate rocks in Tabei and Tazhong Areas, Tarim basin. *Mineralogy and Petrology*, 26(4): 69~74.
- Zhang Zhongshi, Guo Zhengtang. 2005&. Spatial character reconstruction of different periods in Oligocene and Miocene. *Quaternary Sciences*, 25(4): 523~530.
- Zhao Yingniang, Wang Daning, Sun Xiuyu. 1995&. The relationship between the Early Tertiary spore pollen flora in China and paleoclimate, paleogeography, and paleoecology. *Collected Papers on Stratigraphy and Paleontology*, (2): 115~123.
- Zheng Hongbo, Huang Xiangtong, Liu Rui, Qiang Xiaoke. 2005. The evolution of the Asian monsoon since Late Miocene: Evidence from the continental and oceanic sediments. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 24(2): 103~109.
- Zhou Yongchun, Fan Jiangwen, Zhang Wenyan, Harris W, Zhong Huaping, Hu Zhongmin, Song Lulu. 2011. Factors influencing altitudinal patterns of C3 plant foliar carbon isotope composition of grasslands on the Qinghai—Tibet Plateau, China. *Alpine Botany*, 121: 79~90.



# Ancient precipitation reconstruction method and example by applying carbon isotopic composition of individual n-alkanes from marine sedimentary organic matters

YI Haisheng<sup>1)</sup>, YI Fan<sup>2, 3, 4)</sup>, TIAN Kangzhi<sup>1)</sup>, SHI Yuxiang<sup>5)</sup>

1) Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059;

2) College of Geography and Planning, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059;

3) Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Lanzhou, 730000;

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

5) College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059

**Objectives:** The wet and dry changes in paleoclimate is an important research content in study and reconstruction of paleoenvironments during geological history, while the paleo-precipitation is an important indicator of wet and dry zonation of the land surface climate. According to global and Chinese modern plant leaf carbon isotopes ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{leaf}}$ ) data, it is believed that the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{leaf}}$  values of the C3 plant are controlled by the magnitude of precipitation, with positive  $\delta^{13}\text{C}_{\text{leaf}}$  in arid zones and negative  $\delta^{13}\text{C}_{\text{leaf}}$  in humid zones, and it is straightforward to calculate mean annual precipitation (*MAP*) by using logarithmic equations of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{leaf}}$  versus *MAP*. This paper proposes and substantiates a method for quantitatively reconstructing ancient precipitation levels using  $\delta^{13}\text{C}$  values of higher terrestrial plants, which holds significant scientific importance for exploring terrestrial paleoclimatic conditions throughout geological history.

**Methods:** Previous studies shows that the  $\text{nC}_{27}$ ,  $\text{nC}_{29}$ , and  $\text{nC}_{31}$  spectral peaks in the saturated hydrocarbon chromatograms are typical markers for the identification of organic matter from terrestrial plants sources in sedimentary strata, and the  $\delta^{13}\text{C}$  of these n-alkanes ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{n-alkanes}}$ ) records the carbon isotopic signals of the leaf of the plants ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$ ), therefore it is possible to calculate and reconstruct the terrestrial plant leaf carbon isotopes ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{leaf}}$ ) after calibrating the effect of pedogenesis and diagenetic. Finally, based on the isotopic fractional coefficient ( $\Delta\%o = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$ ) between paleo-atmospheric  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ) and the plant ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{plant}}$ ), and by using the fitting equations of  $\Delta\%o$  values to *MAP* (mm/a) which was established in this paper, we quantitatively calculated the paleo-precipitation and delineated the dry/wet changes of the paleoclimate during the deposition process of the section, and we also discuss the influence of latitude, altitude, and temperature on the reconstruction results.

**Results:** In this paper, we reconstructs the variation curves of paleo-precipitation correspond to the succession from Eocene upper member of Xiaganchaigou Formation to the Quaternary Qigequan Formation of the Fengxi 104 wells (4514 ~ 530 m) in the Qaidam Basin. The result showed that during the deposition of the Oligocene Shangganchaigou Formation, the Qaidam Basin received the least amount of precipitation of only 250 mm/a, while during the deposition of Pliocene Shizigou Formation, the Qaidam Basin received the maximum precipitation which is up to 1200 mm/a.

**Conclusions:** The climate and environment of the Neogene period in China have undergone significant changes. It is hypothesized that the replacement of planetary wind systems and monsoon wind systems is the cause of the changes in precipitation.

**Keywords:** terrestria plants; long-chain n-alkanes; carbon isotope; paleo-precipitation, drought and humid climate; Cenozoic; Qaidam Basin

**Acknowledgements:** This study was financially supported by Project of the National Natural Science Foundation of China (No. 42172121).

**First author:** Yi Haisheng, born in 1959, Ph. D. , professor, doctoral supervisor, mainly engaged in research on sedimentary geology of the Qinghai Tibet Plateau; Email:yhs@cdut.edu.cn

**Manuscript** received on:2024-08-21;Accepted on: 2024-12-13; Published online on: 2025-01-20

**Doi:** 10. 16509 / j. georeview. 2025. 01. 032

**Edited by:** LI Ming, ZHANG Yuxu

