

安徽宣城更新世红土正构烷烃分布特征及其古植被意义

梁 斌^{1,2}, 谢树成¹, 顾延生¹, 郭建秋¹, 阮小燕¹, 易 轶¹, 黄俊华¹

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

2. 西南科技大学城建学院, 四川绵阳 621000

摘要: 利用气相色谱—质谱联用仪(GC—MS)在安徽宣城更新世红土中检测出了微量的分子化石, 包括正构烷烃、一元正脂肪酸、一元正脂肪醇以及 α -正构脂肪酮等。正构烷烃的分布型式表明其来源于低等菌藻类生物和陆生高等植物, 其中高碳数正构烷烃主要以 C_{29} 为主峰, 显示流域中的植被类型以木本植物为主; $(C_{27} + C_{29}) / (C_{31} + C_{33})$ 比值的变化反映出, 在以木本植物占优势的背景下, 流域中草本植物的相对比例也发生了多次变化。这一比值在本剖面上表现出多阶段的变化, 而且这种变化与岩性、粒度变化密切相关, 反映出这些参数可能还蕴涵着古气候信息。

关键词: 分子化石; 红土; 第四纪; 古植被。

中图分类号: Q91

文章编号: 1000—2383(2005)02—0129—04

收稿日期: 2004—07—15

Distribution of *n*-Alkanes as Indicative of Paleovegetation Change in Pleistocene Red Earth in Xuancheng, Anhui

LIANG Bin^{1,2}, XIE Shu-cheng¹, GU Yan-sheng¹, GUO Jian-qiu¹, RUAN Xiao-yan¹, YI Yi¹, HUANG Jun-hua¹

1. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. School of City Construction, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China

Abstract: Using GC/MS analysis, a series of molecular fossils, including *n*-alkanes, *n*-alkanoic acids, *n*-alkanols, and *n*-alkan-2-ones, have been identified from the Pleistocene red earth in Xuancheng, Anhui Province. The *n*-alkanes are proposed to be of mixed origin, derived from microorganisms and higher plants. The dominance of C_{29} homologue in the *n*-alkane distribution in most samples suggests the occurrence of trees in the region studied here. The parameter of $(C_{27} + C_{29}) / (C_{31} + C_{33})$ *n*-alkanes, representative of the abundance of grassy plants relative to woody plants, infers a varied grassy density spanning the last 1 Ma. Profiles of this ratio of *n*-alkanes display a varied trend comparable with the lithology, an indirect inference of paleoclimate which merits further investigation.

Key words: molecular fossil; red earth; Quaternary; paleo-vegetation.

南方红土作为我国重要的第四纪堆积物, 分布面积达 220 万 km^2 , 与北方黄土共同构成了覆盖我国地表的两大土状堆积物。南方红土具有相当长的研究历史, 但以往的工作主要集中在粗略的地质年代、成土过程的本质、物质迁移与转化等方面。长期以来, 中国南方红土中缺乏可供确定时代和进行地

层划分与对比的古生物学证据, 生物地层学研究进展缓慢。同时, 南方热带—亚热带广泛发育的红土是地质时期活跃的生物—气候作用的产物, 在恢复我国南方第四纪环境和气候变迁方面的作用也越来越引起人们的关注(赵其国和杨浩, 1995; 朱照宇等, 1995; 李长安和顾延生, 1997; 乔彦松等, 2003)。因

©1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

基金项目: 中国地质调查局项目“中国南方红土型第四系的划分与对比”(No. 200113900072); 湖北省青年杰出人才基金项目。

作者简介: 梁斌(1967—), 男, 高级工程师, 现在中国地质大学攻读古生物学与地层学专业博士学位, 主要从事地球表层与环境研究。

此,红土的生物地层学以及生物—气候关系等问题亟待深入研究.

与其他沉积地层相比,红土地层中生物化石极其稀少,在地层中仅发现了孢粉、旧石器、植硅石等生物证据(李长安和顾延生,1997;顾延生等,1997;王伟铭等,1997),这极大地影响了红土的生物地层、年代地层以及气候地层的研究.因此,红土地层学研究的深入有赖于生物化石研究的新方法和新手段的引入,其中以分子化石为研究对象的分子地层学便是其中之一.分子地层学是研究地层中那些来自生物有机体、具有一定沉积学、地层学和古生物学意义的有机化合物的学科(Brassell *et al.*, 1986; Farrimond and Flannagan, 1995).这些有机分子虽然经历了成岩、成土作用的变化,但它们因具有一定的稳定性、基本保存了原始生化组分的碳骨架,可以反映出有机质的生物面貌(谢树成和 Evershed, 2001; 谢树成等, 2002).对于红土地层中分子化石的研究已有涉及,并且在揭示其形成时期的古植被、古气候环境变迁等方面已取得了一些进展(王志远等, 2002; Xie *et al.*, 2003).本文主要对安徽宣城更新世红土中正构烷烃分子化石的特征进行了研究,并讨论了它的古植被意义.

1 研究区地貌和样品分析方法

宣城地区位于安徽省东南部,地形以低山丘陵、山间盆地与河间平原相间为特征,属北亚热带湿润气候.宣城市向阳村陈山红土剖面,地处长江下游水阳江南岸,位于二级阶地之上.地理坐标为 30°52′24.5″N, 118°51′56″E,剖面顶部海拔 45 m,地层厚约 10 m.剖面为人工开挖的岩壁,出露良好.根据岩性和结构,自上而下可分为下蜀黄土层、网纹红土层、粉砂层和砾石层.

作为长江中下游重要的红土剖面,对该处红土地层的结构、成因类型、地质年代及气候旋回已进行一些研究(赵其国和杨浩, 1995; 乔彦松等, 2003).磁性地层、光释光和石英 ESR 测年结果表明地层时代为早更新世晚期—中更新世晚期(乔彦松等, 2003).本次研究在剖面底部 10.7 m 处的粉砂层中采集了石英 ESR 样品,测年结果为 1 086 ka.因此,安徽宣城红土为早更新世晚期以来的沉积物.

在剖面上系统采集了有机分析样品,每个样品样长 10 cm.样品风干后,粉碎至 100 目以下.每个

样品取 120~150 g 粉末,用氯仿在索氏抽提器中抽提 72 h,将抽提浓缩称重.用层析柱法分理出饱和烃、芳烃、非烃和沥青质,饱和烃直接进行 GC/MS 分析.共分析测试样品 52 件.

红土中有机质含量极少,对分析过程中人为污染的防止和监控至关重要,所用试剂均重蒸 2 次,玻璃仪器均用洗液洗涤,使用前用纯化的试剂淋洗.空白样与红土样品同时进行分析.空白样中未检出本文所讨论到的微量分子化石.

气相色谱—质谱(GC/MS)分析采用 HP6890 型气相色谱与 HP5973A 型质谱联用仪.色谱条件:HP—5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 mm),起始温度 70℃,升温速率 3℃/min,终温 280℃,终温恒温 20 min,进样口温度 300℃,进样量 2 μL,氦气为载气.质谱条件:电子轰击源,电离能量 70 eV,GC 与 MS 接口温度 280℃.

2 正构烷烃分子化石特征

红土中的氯仿沥青“*A*”含量极低,变化于 3.8~20.0 μg/g,平均含量为 5.6 μg/g.利用 GC/MS 从红土中检测出丰富的分子化石种类,包括 C₁₆—C₃₃ 正构烷烃、C₉—C₂₈ 一元正脂肪酸、C₁₂—C₃₀ 一元正脂肪醇、C₁₄—C₃₃ α—正构脂肪酮.本文主要讨论正构烷烃分子化石的分布特征.

正构烷烃的碳数分布范围为 C₁₆—C₃₃,以 C₁₈ 和 C₂₉ 为主峰的双峰型分布,但一般均以前峰为主峰,后峰为较弱的次主峰,在 C₂₃ 以上具有明显的奇偶优势(图 1),碳优势指数 CPI_H 为 1.2~2.4.

正构烷烃广泛分布于植物和其他生物体中,不同生物源的正构烷烃具有不同的分布类型、碳数范围及主峰碳数.来源于藻类、菌类等低等生物的正构

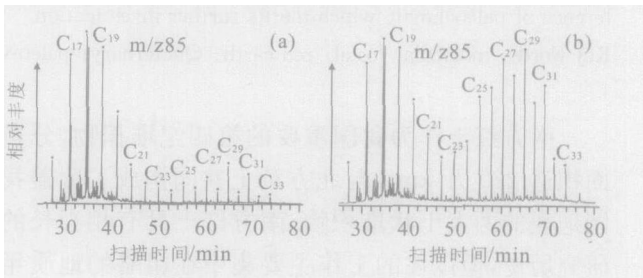


图 1 安徽宣城红土剖面正构烷烃的质量色谱
Fig. 1 GC/MS mass chromatograms of *n*-alkanes in red earth
a. 4.8 m 处的样品; b. 7.8 m 处的样品

烷烃碳链较短(C_{13-21})通常以 C_{17} 、 C_{18} 或 C_{19} 为主的单峰型分布,缺少高碳数($>C_{25}$)的正构烷烃,无明显的奇偶优势(Wakeham, 1990);陆生高等植物来源的正构烷烃碳链较长(C_{23-35})通常以 C_{27} 、 C_{29} 或 C_{31} 为主峰的单峰型特征,具有显著的奇偶优势(Huang *et al.*, 1999);而双峰型分布则被认为是混合来源.从红土样品中正构烷烃的分布特征来看为混合来源,其中以 C_{18} 为主峰的低碳数正构烷烃来源于菌藻类低等生物,具明显奇偶优势的高碳数正构烷烃来源于高等植物.

3 正构烷烃分子化石的古植被意义

由于烷烃与其他类型的有机质相比不容易被微生物所降解,它更能够记录有机质的来源信息(Meyers, 2003),因此它在一定程度上能够反映沉积物形成过程中周围的植被类型及其变化情况.

研究表明,在以木本植物为主的流域内,高碳数的正构烷烃以 C_{27} 或 C_{29} 占优势(Cranwell, 1973).安徽宣城红土剖面上,绝大多数红土样品中的源自高等植物那部分高碳数($>C_{21}$)正构烷烃分子都是以 C_{29} 为主峰(图 1).样品中正构烷烃的这一特征表明,在安徽宣城长江支流水阳江流域,乃至相邻更大范围内存在着以木本植物为主的植被类型.王志远等(2002)在浙江长兴红土剖面中发现了正构烷烃主峰 C_{29} 与 C_{31} 相当的分布特点,反映了木本植物与草本植物相当的植被类型,某些样品甚至出现草本植物(C_{31} 主峰)略占优势的现象,这反映出不同红土剖面的植被类型可能会有差异,也可能是不同年代植被类型差异的反映.当然,由于安徽宣城剖面是风成沉积的(乔彦松等, 2003),因此本剖面更可能是区域植被的反映,而浙江长兴红土剖面可能是局部植被的反映.这些差异有待于进一步调查.

现代分子有机地球化学的研究显示,正构烷烃 C_{27} 、 C_{29} 主要来源于木本植物, C_{31} 、 C_{33} 则主要来源于草本植物(Cranwell, 1973; Meyers, 1993),正构烷烃 $(C_{27} + C_{29}) / (C_{31} + C_{33})$ 比值变化反映了木本和草本植物的相对变化关系.因此,尽管红土剖面上正构烷烃以 C_{29} 为主峰,表明其植被类型以木本植物占优势,但从 $(C_{27} + C_{29}) / (C_{31} + C_{33})$ 比值上还是可以看出本区草本植物的相对变化情况.本剖面正构烷烃分子化石 $(C_{27} + C_{29}) / (C_{31} + C_{33})$ 比值的变化具有明显的三阶段式分布特征(图 2):4 m 以上($C_{27} +$

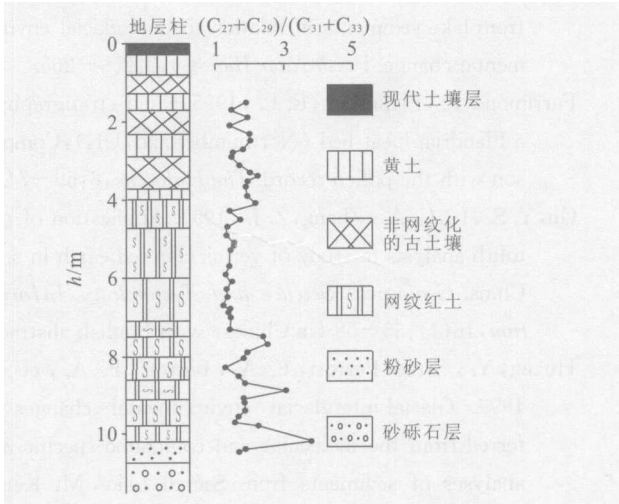


图 2 红土正构烷烃 $(C_{27} + C_{29}) / (C_{31} + C_{33})$ 比值的变化曲线(剖面 4 m 以上的分层及岩性据乔彦松等, 2003)

Fig. 2 $(C_{27} + C_{29}) / (C_{31} + C_{33})$ of *n*-alkanes in red earth $C_{29}) / (C_{31} + C_{33})$ 比值较高;4~7 m,则正好相反;7~10.2 m,两比值变化均较频繁,波动较大,与前两个阶段形成鲜明对比.根据乔彦松等(2003)的磁性地层资料及热释光测年数据,可以大致推算出 4 m 处的年龄为 0.36 Ma,7 m 处的年龄为 0.65 Ma.在 7~10.2 m (0.65~约 1 Ma) 之间, $(C_{27} + C_{29}) / (C_{31} + C_{33})$ 比值表现为频繁而幅度较大的波动,反映了该区草本植物的相对比例发生了多次幅度较大的变化;在 4~7 m (0.36~0.65 Ma) 之间, $(C_{27} + C_{29}) / (C_{31} + C_{33})$ 比值具有与上下地层不同的特点,表现为 $(C_{27} + C_{29}) / (C_{31} + C_{33})$ 值较低,且变化幅度很小,反映了这一时期草本植物的相对比例有所提高;4 m (0.36 Ma) 以上, $(C_{27} + C_{29}) / (C_{31} + C_{33})$ 相对升高,反映出草本植物相对增加,而且该比值还表现为较频繁的变化.有意义的是,分子化石在剖面上的变化与岩性、粒度的变化相对应.如 4 m 为黄土与红土分界线(图 2),4 m 以上为下蜀黄土沉积(乔彦松等, 2003);该处也是全球气候发生变化的一个重要的关键界线(汪品先, 2003).再如,7 m 处红土粒度发生明显的变化(乔彦松等, 2003).因此,正构烷烃在剖面上的变化还可能蕴涵着古气候信息,有待于进一步工作.

References

Brassell, S. C., Eglinton, G., Marlowe, I. T., et al., 1986. Molecular stratigraphy: A new tool for climatic assessment. *Nature*, 320, 129-133.
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.
- Farrimond, P., Flannagan, R. L., 1995. Lipid stratigraphy of a Flandrian peat bed (Northumberland, UK): Comparison with the pollen record. *The Holocene*, 6: 69—74.
- Gu, Y. S., Li, C. A., Zhang, Z. J., 1997. Application of phytolith analysis in study of vermicular red earth in south China. *Geological Science and Technology Information*, 16(4): 55—58 (in Chinese with English abstract).
- Huang, Y., Street-Perrott, F. A., Perrott, F. A., et al., 1999. Glacial-interglacial environmental changes inferred from the molecular and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses of sediments from Sacred Lake, Mt Kenya. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 1383—1404.
- Li, C. A., Gu, Y. S., 1997. A preliminary study on phytolith assemblages and its paleoenvironmental indication of the vermicular red earth. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 22(2): 195—198 (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*, 30(34): 261—289.
- Meyers, A., 1993. Lacustrine organic geochemistry—An overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 20(7): 867—900.
- Qiao, Y. S., Guo, Z. T., Hao, Q. Z., et al., 2003. Study on magnetostratigraph of aeolian products-soil sequence and its implication of paleoenvironment in the southern Anhui Province. *Chinese Science Bulletin*, 48(13): 1465—1469 (in Chinese).
- Wakeham, S. G., 1990. Algal and bacterial hydrocarbons in particulate matter and interfacial sediment of the Cariaco trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 1325—1336.
- Wang, P. X., 2003. Prediction of the next glacial: A controversial issue. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 23(1): 1—6 (in Chinese with English abstract).
- Wang, W. M., Yu, Z. Y., Yang, H., et al., 1997. Study on phytoliths and palynomorphs of Quaternary red earth in Xingzi County, Jiangxi Province and its significance. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 14(1): 41—48 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Z. Y., Yu, J. H., Gu, Y. S., et al., 2002. Molecular fossils as indicators for paleoenvironment from Quaternary red earth Changxing, Zhejiang. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 22(1): 97—102 (in Chinese with English abstract).
- Xie, S. C., Lai, X. L., Yi, Y., et al., 2003. Molecular fossils in a Pleistocene river terrance in south China related to paleoclimate variation. *Organic Geochemistry*, 30(34): 789—797.
- Xie, S. C., Evershed, R. P., 2001. Peat molecular fossils recording climatic variation and organism replacement. *Chinese Science Bulletin*, 46(10): 863—866 (in Chinese).
- Xie, S. C., Wang, Z. Y., Wang, H. M., et al., 2002. Grassy vegetation since the last interglacial in the Loess Plateau: Molecular fossil record. *Science in China (Series D)*, 32(1): 28—35 (in Chinese).
- Zhao, Q. G., Yang, H., 1995. A preliminary study on red earth and changes of Quaternary environment in south China. *Quaternary Sciences*, 2: 107—116 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, Z. Y., Wang, J. D., Huang, B. L., et al., 1995. Red earth, loess and globe change. *Quaternary Sciences*, 3: 267—277 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 顾延生, 李长安, 章泽军, 1997. 植硅石分析在第四纪环境研究中的应用. *地质科技情报*, 16(4): 55—58.
- 李长安, 顾延生, 1997. 网纹红土中的植硅石组合及其环境意义的初步研究. *地球科学——中国地质大学学报*, 22(2): 195—198.
- 乔彦松, 郭正堂, 郝青振, 等, 2003. 皖南风尘堆积—土壤序列的磁性地层学研究及其古环境意义. *科学通报*, 48(13): 1465—1469.
- 汪品先, 2003. 下次冰期预测之迷. *海洋地质与第四纪地质*, 23(1): 1—6.
- 王伟铭, 虞子冶, 杨浩, 等, 1997. 江西星子县第四纪红土层的植硅石和孢粉研究及意义. *微体古生物学报*, 14(1): 41—48.
- 王志远, 喻建华, 顾延生, 等, 2002. 浙江长兴更新世红土中的分子化石及其古环境意义. *海洋地质与第四纪地质*, 22(1): 97—102.
- 谢树成, Evershed, R. P., 2001. 泥炭分子化石记录气候变迁和生物演替的信息. *科学通报*, 46(10): 863—866.
- 谢树成, 王志远, 王红梅, 等, 2002. 末次间冰期以来黄土高原的草原植被景观: 来自分子化石的证据. *中国科学(D辑)*, 32(1): 28—35.
- 赵其国, 杨浩, 1995. 中国南方红土与第四纪环境变迁的初步研究. *第四纪研究*, 2: 107—116.
- 朱照宇, 王俊达, 黄宝林, 等, 1995. 红土黄土全球变化. *第四纪研究*, 3: 267—277.