

文章编号: 1000-0550(2025)05-1743-15

植物化石碳同位素与长链正构烷烃单体分子碳同位素对比研究

伊海生¹, 伊帆^{2,3,4}, 田康志¹, 石宇翔⁵, 徐学敏⁶

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. 成都理工大学地球与行星科学学院, 成都 610059
6. 国家地质实验测试中心, 北京 100037

摘要 【目的】现代陆地植物叶片碳同位素值($\delta^{13}\text{C}_{\text{现代植物}}$)的变化受大气 CO_2 浓度和大气 CO_2 同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$)以及陆表气温、降水量的控制, $\delta^{13}\text{C}_{\text{现代植物}}$ 与这些参数之间已经建立了数学函数关系式,这为应用古植物叶片碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$)定量重建古气候参数提供了可能。然而, $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 分析资料稀少,且古植物化石在地层中间断分散出现,难以建立连续的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 随剖面深度或时间的曲线,同时成岩埋藏过程中温度和压力的变化还可能对古植物叶片的碳同位素值产生干扰。来源于陆生木本和草本植物叶片的长链高碳数正构烷烃单体分子碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{正构烷烃}}$)记录了陆地 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 变化过程,但两者之间缺乏系统的对比研究。【方法】系统采集了柴达木盆地侏罗纪、古近纪植物化石叶片和茎秆样品14件,同步测量了古植物化石和化石围岩的正构烷烃的碳同位素。【结果】古植物化石围岩样品的长链正构烷烃单体分子 $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$ 、 $n\text{C}_{31}$ 碳同位素平均值($\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27-n\text{C}_{29-n\text{C}_{31}}}}$)比14件植物化石叶片同位素偏负约为-5.0‰,侏罗系大煤沟组与煤层互层产出的沼泽相黑色泥岩 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27-n\text{C}_{29-n\text{C}_{31}}}}$ 较全岩有机质碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ 偏负-5.3‰,古近纪下干柴沟组与盐湖相蒸发岩共生的黑色泥岩 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27-n\text{C}_{29-n\text{C}_{31}}}}$ 较干酪根有机质碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 偏负-5.1‰。【结论】鉴于全岩有机质中存在一定量的腐泥质组分,而干酪根组分中镜质体、惰质体和壳质组碳同位素存在差异,提出地质历史时期古植物叶片的碳同位素可按下式简化计算获得,即 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}} = \delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27-n\text{C}_{29-n\text{C}_{31}}}} + 5.0\text{‰}$ 。

关键词 陆生古植物;叶片化石;长链正构烷烃;碳同位素差值;校正计算;侏罗纪;古近纪;柴达木盆地

第一作者简介 伊海生,男,1959年出生,教授,沉积地质学,E-mail: yhs@cdut.edu.cn

中图分类号 P615.13 **文献标志码** A

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2025.026

CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2025.026

0 引言

近20年来对现代植物叶片的碳同位素变化及其控制因素的研究取得了一系列重要的进展,其中有两个方面的研究成果引起地学界古气候研究领域专家和学者的普遍关注。一是Kohn^[1]和Diefendorf *et al.*^[2]发现陆生C3型植物的叶片碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$)受平均年降水量控制,Stein *et al.*^[3]研究证实现代土壤有机质碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{土壤}}$)与平均年降水量之间也呈负相

关关系。而Schubert *et al.*^[4]和Cui *et al.*^[5]提出陆生C3型植物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$ 记录了大气 $p\text{CO}_2$ 浓度变化。如果采用实验室分离和测试方法,提取沉积有机质中保存的陆地植物叶片的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$ 信号,这时引用现代植物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$ 与降雨量和大气 $p\text{CO}_2$ 浓度的数学函数关系式,则可以定量重建古气候的干湿变化历史,描述驱动冰室和温室气候状态转换过程中古大气 CO_2 浓度的变化过程。解决这一问题有两种手段,一是直接测定地层剖面中植物化石叶片的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$ ^[6-9],二

收稿日期:2025-01-08;修回日期:2025-07-18;录用日期:2025-09-29;网络出版日期:2025-09-29

基金项目:国家自然科学基金项目(42172121);甘肃省油气资源研究重点实验室开放课题基金(SZDKFJJ2022002)[**Foundation:** National Natural Science Foundation of China, No. 42172121; Foundation of Key Laboratory of Petroleum Resources Exploration and Evaluation, Gansu Province, No. SZDKFJJ2022002]

是测定沉积有机质中长链正构烷烃分子单体的碳同位素,因为高碳数长链正构烷烃 nC_{27} 、 nC_{29} 和 nC_{31} 来源于陆地生长的木本和草本植物,这些长链正构烷烃单体分子的碳同位素平均值标记为 $\delta^{13}C_{nC_{27}\sim nC_{29}\sim nC_{31}}$,保存了古植物叶片的碳同位素 $\delta^{13}C_{\text{叶片}}$ 信号^[10-14]。目前的问题是,古植物叶片一般在地层剖面上分散出现,它记录的是沉积期一个短时段的气候状态,而长链高碳数正构烷烃分子的碳同位素在富有机质地层剖面可以连续采样,且正构烷烃分子 $\delta^{13}C_{\text{正构烷烃}}$ 较植物叶片 $\delta^{13}C_{\text{叶片}}$ 偏负。据Tippie *et al.*^[12]的资料,现代C3植物叶片 $\delta^{13}C$ 平均值 -27.8‰ ,正构烷烃 $\delta^{13}C_{nC_{29}}$ 、 $\delta^{13}C_{nC_{31}}$ 平均值分别为 -33.3‰ 、 -33.9‰ ,正构烷烃碳同位素比现代植物叶片碳同位素偏负 $-5.5\text{‰}\sim -6.1\text{‰}$;另外,Liu *et al.*^[15]统计发现,全球现代陆生植物正构烷烃 $\delta^{13}C_{nC_{27}}$ 、 $\delta^{13}C_{nC_{29}}$ 、 $\delta^{13}C_{nC_{31}}$ 平均值分别 -34.1‰ 、 -35.0‰ 、 -35.3‰ , $\delta^{13}C_{\text{正构烷烃}}$ 较现代C3植物叶片 $\delta^{13}C$ 平均值 -27.8‰ 偏负达 $-6.3\text{‰}\sim -7.5\text{‰}$ 。因此,如何选择参数将 $\delta^{13}C_{\text{正构烷烃}}$ 校对为 $\delta^{13}C_{\text{叶片}}$ 值面临挑战。目前,关于古植物化石与对应的同一件化石样品围岩的可溶有机质正构烷烃碳同位素之间关系的研究资料极为稀少,缺乏实测植物化石碳同位素与含化石岩层全岩有机质($\delta^{13}C_{\text{TOC}}$)或干酪根($\delta^{13}C_{\text{干酪根}}$)以及 $\delta^{13}C_{nC_{27}\sim nC_{29}\sim nC_{31}}$ 的分析对比资料。本文选择植物化石丰富的地层剖面,同时采集植物叶片、茎秆化石和含植物化石岩层的样品,室内同步分析古植物化石和岩石中可溶有机质中正构烷烃的碳同位素值,标定 $\delta^{13}C_{\text{古植物}}$ 与 $\delta^{13}C_{nC_{27}\sim nC_{29}\sim nC_{31}}$ 的校对值。同时,为了对比 $\delta^{13}C_{\text{TOC}}$ 或 $\delta^{13}C_{\text{干酪根}}$ 与高碳数

长链正构烷烃 $\delta^{13}C_{nC_{27}\sim nC_{29}\sim nC_{31}}$ 之间的差值,选择柴达木盆地英雄岭地区狮68井下干柴沟组盐湖相开展了 $\delta^{13}C_{\text{干酪根}}$ 与可溶有机质氯仿沥青($\delta^{13}C_{\text{氯仿沥青}}$)、饱和烃($\delta^{13}C_{\text{饱和烃}}$)以及正构烷烃单体分子碳同位素的研究,以期重建地质历史时期地层剖面 $\delta^{13}C_{\text{古植物}}$ 演化过程提供资料。

1 采样位置

植物化石采集点为柴达木盆地东北缘大煤沟地区,侏罗纪地层划分为下侏罗统小煤沟组、中侏罗统大煤沟组、采石岭组,上侏罗统红水沟组。这一地区是中国侏罗纪产植物化石最丰富的剖面之一,青海省地质科学研究所和中国科学院南京地质古生物研究所李佩娟等^[16]曾出版有关侏罗纪植物群专著,描述有植物化石63属198种。新生代植物化石采自宋博文^[17]报道的大红沟剖面,侏罗纪化石采自大煤沟组煤层顶底板和夹层(图1)。野外采集的植物化石经南京地质调查中心钱迈平研究员鉴定,侏罗纪地层见有费尔干似银杏(*Ginkgoites ferganensis*)、奇丽楔拜拉(*Sphenobaiera spectabilis*)、布列亚锥叶蕨(*Coniopteris burejensis*)、海庞枝脉蕨(*Cladophlebis haiburnensis*)、海西州新芦木(*Neocalamites haixizhouensis*)、乌兰枝脉蕨(*Cladophlebis ulanensis*)、美丽锥叶蕨(*Coniopteris spectabilis*)、中华蒂尔姆叶(*Tyrmyia sinensis*)、青海假托勒利叶(*Pseudotorellia qinghaiensis*),古近纪地层见有豆科植物(*Leguminosae*)和木贼(*Equisetum* sp.)化石碎片。

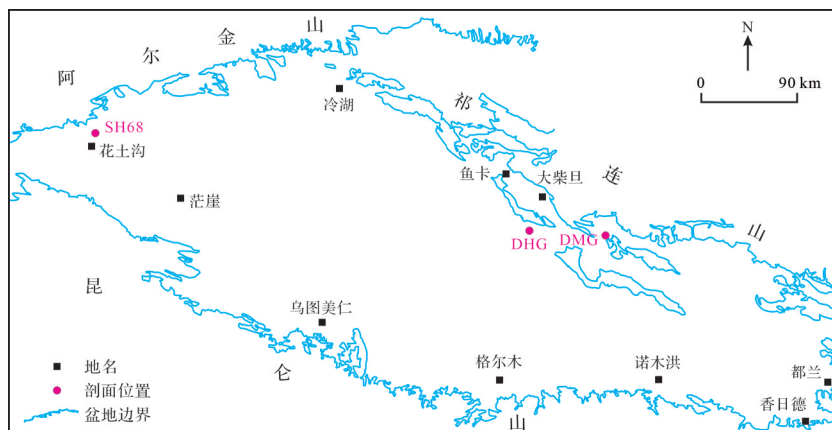


图1 采样点位置图

DMG. 大煤沟剖面; DHG. 大红沟剖面; SH68. 狮子沟钻井

Fig.1 Location of sampling sites in the Qaidam Basin

DMG. Dameigou section; DHG. Dahonggou section; SH68. Shizigou drilling well

2 分析方法和结果

样品分析和测试分别在国家地质实验测试中心和华北油田勘探开发研究院油田实验室开展。野外采集的植物化石,室内首先用蒸馏水清洗化石表面的杂质,放入通风橱中自然晾干,然后用刻刀刮削植物实体化石,并采集粉末。粉末样品经粉碎、过筛,同时对盛装样品的坩埚进行高温煅烧,在1 000 ℃条件下灼烧2 h以上去除杂物。称取约0.1 g粉末样品置于高温煅烧冷却后的坩埚中,在60 ℃环境下缓慢滴入配制好的稀盐酸溶液(盐酸:水=1:7,体积比),化石样品与盐酸充分反应直至无气泡产生。最后用蒸馏水反复淋洗坩埚,直至滤液为中性,洗样完毕后置于60 ℃烘箱内干燥以备开展碳同位素测定。

化石围岩样品首先剥离风化面,粉碎、过筛处理至100~200目,预处理方式参照植物化石处理流程。植物化石和围岩样品碳同位素测定采用EA-IRMS联用系统测量,同位素质谱仪型号为Elementar Isoprime Precision。在样品分析前开展标准样品测试,以确保仪器处于良好工作状态。每测量十个样品,至少进行一次平行样品及标准样品的测试,以保证仪器运行稳定性,标样分别为GBWE04407、GBWE04408和USGS24。

碳同位素组成测试流程:在锡杯中称取适量处理后的样品,放入自动进样器,启动元素分析仪和同位素质谱仪的采集程序,样品经元素分析仪充分燃烧后,生成CO₂并随载气流进入同位素质谱仪进行碳同位素组成测定,碳同位素重复测试的误差控制在±0.3‰以内。设定元素分析仪燃烧管温度设定为950 ℃,还原管温度设定为600 ℃。狮68井干酪根样品制备按标准SY/T 5123—1995执行。制备流程如下:蒸馏水浸泡、盐酸或氢氟酸处理、碱处理、黄铁矿处理、重液浮选、冷冻干燥,氯仿清洗可溶有机质和烧失量的测定。经多步反应后,制备后的干酪根样品烧失量大于75%,存放于60 ℃烘箱中干燥,最后进行干酪根碳同位素分析。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 实验测定流程和误差详见参考文献[18]。

植物化石围岩的氯仿沥青分离采用索氏抽提方法:首先将粉末样品约50 g装入滤纸袋中,通入氯仿溶剂对岩石粉末中的有机质进行萃取(标准SY/T 5118—1995),第二步对氯仿沥青进行族组分分离(标准SY/T 5119—1995),最后对饱和烃馏分进行气

相色谱分析(标准SY/T 5258—1995)。色谱分析采用Agilent 6890 N型气相色谱仪,色谱柱为HP-5石英弹性毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),载气为氦气。色谱柱初温60 ℃恒温5 min,升温速度为3 ℃/min,终温290 ℃恒温20 min。

单体正构烷烃碳同位素分析采用Delta V Advantage同位素质谱仪,实验方法及流程按照《质谱分析方法通则》(GB/T 6041—2002)执行。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N₂,无分流进样为1~1.2 μL,升温程序为:色谱仪柱箱初始温度为60 ℃,以10 ℃/min升至250 ℃,后以6 ℃/min升至320 ℃,恒温7 min;质谱仪初始温度为70 ℃,以4 ℃/min持续升至320 ℃,持续10 min。正构烷烃单体碳同位素计算公式为 $\delta^{13}\text{C}=[(R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}})-1]\times 1\,000$ 。¹³C/¹²C采用VPDB标准的千分含量,分析误差小于±0.2‰。表1和表2分别是侏罗纪大煤沟和古近纪大红沟地区以及狮子沟地区狮68井钻井剖面沉积有机质实验分析和统计数据表。

3 古植物化石与围岩样品的碳同位素分布

野外采集的14件植物叶片和茎秆化石样品碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$)分布范围为-26.2‰~-22.7‰,平均值为-23.7‰。侏罗纪大煤沟组10件植物叶片样品(编号DP和DMG)碳同位素平均值为-23.3‰,古近纪下干柴沟组4件植物叶片和茎秆样品(编号SBW、SH、SYQ)碳同位素平均值为-24.6‰。据Richey *et al.*^[19]等统计资料,新生代和中生代植物叶片化石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 平均值分别为-24.4‰和-25.4‰,植物茎秆化石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 平均值分别为-25.3‰和-24.0‰,研究区侏罗纪和古近纪 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 平均值较文献报道的中生代和新生代古植物化石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 平均值-24.4‰和-25.9‰偏正+0.7‰~+2.2‰。

观察和对比 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ 以及岩石中分离的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{氯仿沥青}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}}$,可以发现 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ 较 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 偏正+0.3‰,而氯仿沥青和饱和烃组分碳同位素较 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ 偏负-4.3‰和-4.1‰(图2)。

采用索氏抽提法从古植物化石的岩石样品中抽提的可溶有机质氯仿沥青,进一步通过柱层析法分离的饱和烃组分的色谱分析结果如图3所示。分析侏罗纪大煤沟组10件样品和古近纪上干柴沟组4件样品的饱和烃色谱图可以发现,正构烷烃碳数分布

表1 柴达木盆地侏罗纪大煤沟组和古近纪上干柴沟组植物化石和化石围岩沉积有机质碳同位素分析结果一览表
Table 1 Carbon isotopes analysis data of sedimentary organic matter from plant fossils and sampling rocks of the Jurassic Dameigou Formation and Paleogene Shangganchaigou Formation in the Qaidam Basin

序号	样品编号	样品类型	属种名称	植物化石样品碳同位素分析值/‰				化石围岩样品正构烷烃分子化合物碳同位素值/‰					
				植物化石	化石围岩	氯仿沥青	饱和烃	nC ₂₃	nC ₂₅	nC ₂₇	nC ₂₉	nC ₃₁	nC ₃₃
1	DP93f	叶片化石	费尔干似银杏	-23.0	-22.2	-27.1	-27.1	-26.7	-27.8	-28.0	-27.9	-27.1	-24.7
2	DP31f	叶片化石	奇丽楔拜拉	-23.0	-22.6	-25.6	-26.7	-27.3	-27.8	-27.9	-28.2	-29.1	-26.7
3	DP67f	叶片化石	奇丽楔拜拉	-23.0	-22.2	-27.1	-27.1	-26.8	-27.8	-28.0	-27.9	-28.2	-26.6
4	DP22f	叶片化石	奇丽楔拜拉	-22.8	-22.7	-27.4	-27.0	-26.6	-26.9	-27.4	-27.7	-27.5	-25.0
5	DP50f	叶片化石	海西州新芦木	-23.6	-24.4	-25.5	-27.1	-26.6	-27.3	-27.9	-28.4	-26.8	
6	DP123	叶片化石	海西州新芦木	-25.5	-23.5	-29.3	-28.2	-29.7	-28.6	-28.6	-28.8	-28.6	
7	DMG29	叶片化石	布列亚锥叶蕨	-23.2	-23.1	-26.2	-27.4	-27.3	-27.6	-28.3	-28.9	-28.4	-26.3
8	DP90	叶片化石	美丽锥叶蕨	-23.0	-23.5	-25.8	-26.6	-26.7	-27.4	-28.0	-28.9	-29.1	-26.5
9	DP106f	叶片化石	海庞枝脉蕨	-22.7	-22.8	-29.2	-29.0	-28.5	-28.7	-29.7	-30.5	-29.9	
10	DP112f	叶片化石	乌兰枝脉蕨	-23.2	-23.6	-25.6	-27.4	-27.2	-27.7	-28.2	-30.6	-28.9	
11	SBWf	叶片化石	豆科植物	-26.2	-27.1	-31.0	-29.4	-30.0	-30.4	-31.2	-31.7	-27.6	-33.1
12	SH6f	茎秆化石	木贼植物	-23.8	-23.5	-28.3	-27.1	-29.5	-28.1	-28.2	-29.9	-28.5	-30.1
13	SYQ2f	茎秆化石	木贼植物	-23.8	-23.6	-29.5	-27.1	-29.8	-28.6	-28.5	-28.9	-28.9	-31.2
14	SYQ3f	茎秆化石	木贼植物	-24.7	-23.5	-29.6	-27.2	-30.0	-28.5	-28.6	-29.4	-29.5	-30.5

注:编号DP和DMG样品采自大煤沟侏罗纪地层分布区,编号SBW、SH和SYQ样品采自大红沟古近纪地层分布区。

表2 柴达木盆地狮68井古近纪下干柴沟组沉积有机质碳同位素分布统计表
Table 2 Carbon isotopes analysis data of sedimentary organic matter from the Paleogene Xiaganchaigou Formation from well Shi 68 in the Qaidam Basin

统计值/类别	$\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{氯仿沥青}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}}$	正构烷烃 平均值 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}14-n\text{C}32}$	短链正构烷烃 平均值 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}14-n\text{C}21}$	长链正构烷烃 平均值 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}22-n\text{C}32}$
	最小值	-28.4	-27.7	-28.8	-31.3	-32.9
	平均值	-25.8	-25.9	-27.6	-29.6	-30.1
	最大值	-23.2	-24.0	-25.9	-27.2	-27.3
统计值/类别	短链奇偶碳数 正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}14-n\text{C}20}$	短链奇数碳 正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}15-n\text{C}17-n\text{C}19}$	中链奇偶碳数 正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}21-n\text{C}25}$	中链奇碳数 正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}21-n\text{C}23-n\text{C}25}$	长链奇偶碳数 正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}26-n\text{C}32}$	长链奇碳数 正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}27-n\text{C}28-n\text{C}31}$
	最小值	-30.4	-30.5	-32.1	-32.1	-34.3
	平均值	-28.9	-29.1	-29.7	-29.7	-30.9
	最大值	-27.2	-27.4	-26.2	-26.2	-28.7

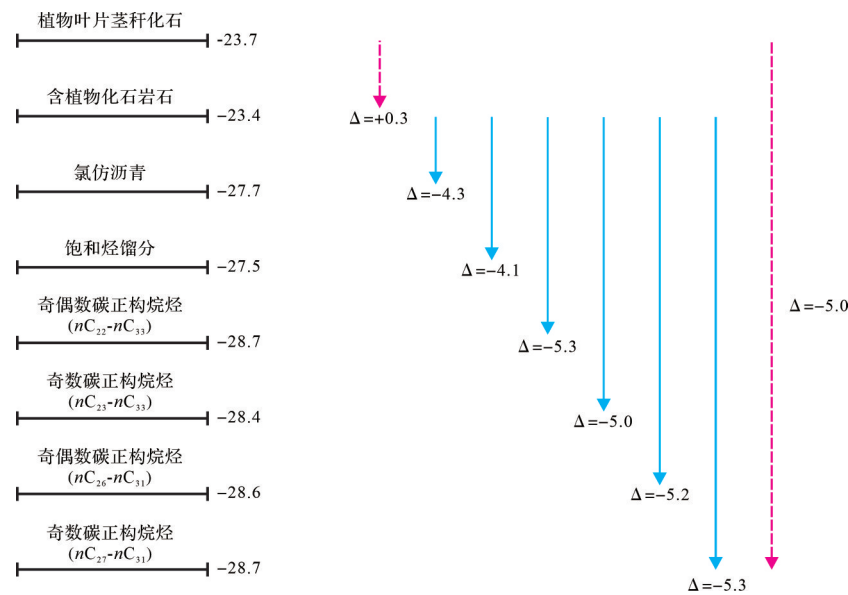


图2 柴达木盆地侏罗纪和古近纪上干柴沟组植物化石与化石围岩样品有机质以及单体正构烷烃分子碳同位素平均差值对比图

Fig.2 Average difference value comparison of carbon isotopes of individual *n*-alkanes from plant fossils and rock samples of the Jurassic Dameigou Formation and Paleogene Shangganchaigou Formation in the Qaidam Basin

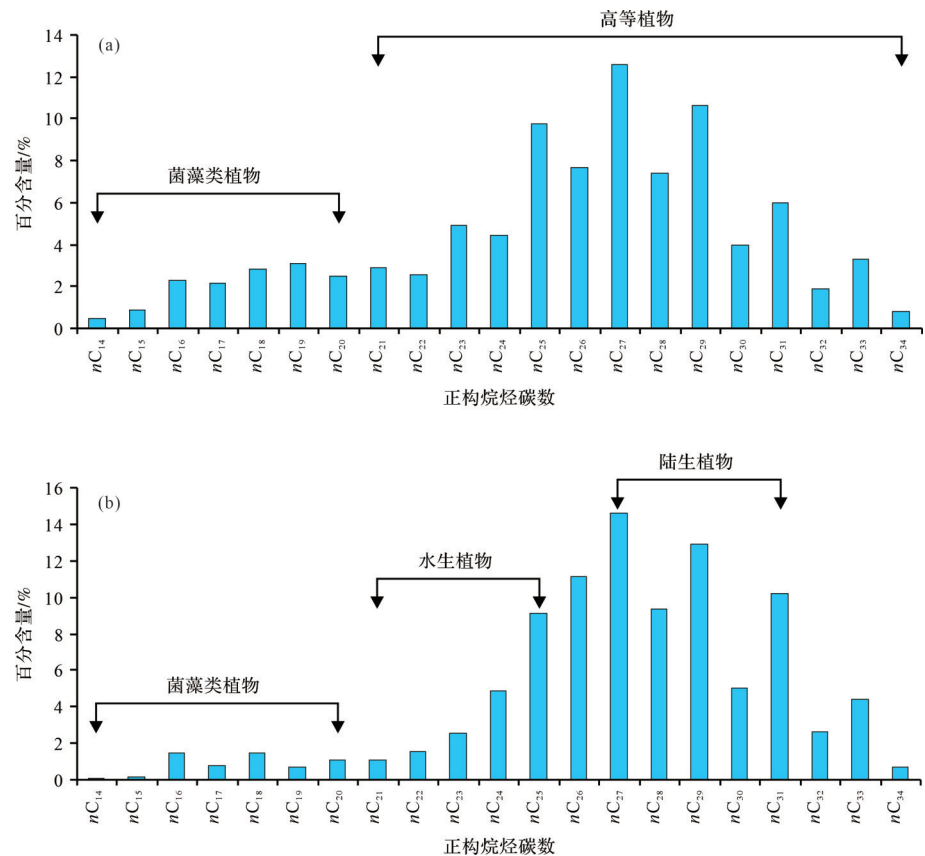


图3 柴达木盆地侏罗纪和古近纪上干柴沟组植物叶片和茎秆化石围岩中分离的饱和烃组分数谱分布图
(a)大煤沟组10件样品平均值;(b)上干柴沟组4件样品平均值

Fig.3 Gas chromatograms of saturated hydrocarbon fraction from extractable organic matter from plant leaf and stalk fossil rock samples of the Jurassic Dameigou Formation and Paleogene Shangganchaigou Formation in the Qaidam Basin
(a) average values of 10 samples from the Dameigou Formation; (b) average values of 4 samples from the Dahonggou Formation

区间介于 $nC_{14} \sim nC_{34}$, 低碳数短链正构烷烃($nC_{14} \sim nC_{20}$)含量低, 且奇碳数和偶碳数正构烷烃丰度变化不明显, 而高碳数长链正构烷烃($nC_{21} \sim nC_{34}$)含量高, 出现奇碳数大于偶碳数正构烷烃含量的分布特点, 奇偶优势指标 OEP 变化范围为 0.89~2.37, 碳优势参数 CPI 波动介于 1.11~2.68。色谱图中主峰碳数为 nC_{27} , 其次为 nC_{29} 和 nC_{25} , nC_{31} 和 nC_{33} 丰度最小。一般认为, 短链奇数碳正构烷烃 nC_{15} 和 nC_{17} 来源于水生菌藻类植物, nC_{23} 和 nC_{25} 是水生高等植物的标志, 而高碳数长链正构烷烃 nC_{27} 、 nC_{29} 和 nC_{31} 主峰碳是陆生高等植物的特征, nC_{27} 和 nC_{29} 起源于木本植物, nC_{31} 在草本植物中含量最高^[20-24]。

植物化石围岩中 $\delta^{13}C_{\text{正构烷烃}}$ 分布范围和平均值(表1、图2)显示正构烷烃单体分子中记录的高等植物(水生植物和陆生植物)奇碳数和偶碳数正构烷烃 $\delta^{13}C_{nC_{26} \sim nC_{31}}$ 平均值为 -28.6‰ , 奇碳数正构烷烃 $\delta^{13}C_{nC_{23} \sim nC_{33}}$ 平均值为 -28.4‰ , 分别较 $\delta^{13}C_{\text{TOC}}$ 偏负 -5.2‰ 和 -5.0‰ 。陆生高等植物特征标志的 $\delta^{13}C_{nC_{27} \sim nC_{29} \sim nC_{31}}$ 为 -28.7‰ , 较 $\delta^{13}C_{\text{古植物}}$ 偏负 -5.0‰ 。从植物化石产地层来看, 侏罗纪植物化石有机质碳同位素较含化石岩石 $\delta^{13}C_{nC_{27} \sim nC_{29} \sim nC_{31}}$ 平均值偏正 $+5.1\text{‰}$, 古近纪植物化石有机质碳同位素较含化石岩石奇碳数正构烷烃碳同位素 $\delta^{13}C_{nC_{27} \sim nC_{29} \sim nC_{31}}$ 平均值偏正 $+4.7\text{‰}$ 。

4 讨论

4.1 沉积有机质干酪根与陆生植物正构烷烃的碳同位素分布特征

现代盐湖沉积的有机质, 主要来源于湖盆周缘高地的陆生植物输入, 而很少有水生藻类植物有机

质的出现, 中国西北地区茶卡盐湖和察尔汗盐湖就是这类高盐度湖泊的典型实例。据郭金春等^[24]和段毅等^[25]研究, 现代盐湖底部沉积物中正构烷烃分布与湖盆周缘陆地木本和草本植物一致, 显示以 nC_{25} 、 nC_{27} 、 nC_{29} 和 nC_{31} 为主峰的长链高碳数正构烷烃分布为优势。然而, 在与蒸发岩共生的海相和陆相沉积地层中, 菌藻类成因的正构烷烃占有很大的比例, 而且出现偶碳数正构烷烃含量大于奇碳数正构烷烃的分布形式, 并以 nC_{22} 高峰为标志^[26-32]。这类高盐度湖泊环境、菌藻类和陆生植物混合来源以及经历复杂埋藏成岩过程的正构烷烃分子碳同位素是否能够记录陆生古植物的碳同位素信号仍不确定, 我们选择柴达木盆地西部狮68井岩屑样品进行验证。在狮68井下干柴沟组上段(E₃)3 517~3 767 m系统采集了35件岩屑样品, 碳同位素分析结果如表2所示, 饱和烃组色谱图如图4所示。

可以发现, 正构烷烃碳数分布介于 $nC_{14} \sim nC_{35}$, 与侏罗纪大煤沟组有所不同, 这些样品的正构烷烃主峰碳以偶数碳 nC_{22} 为标志, 次主峰有 nC_{20} 和 nC_{24} , 低碳数正构烷烃 $nC_{14} \sim nC_{19}$ 和高碳数正构烷烃 $nC_{25} \sim nC_{35}$ 部分奇偶优势不明显(图4)。奇偶优势指标 OEP 变化范围为 0.70~1.41, 碳优势参数 CPI 波动区间为 0.37~0.75。偶碳数正构烷烃异常的出现一般认为与细菌微生物有关, 它是高盐度海湾和盐湖蒸发岩地层沉积有机质正构烷烃分布普遍存在的特征^[33-36]。

狮68井 $\delta^{13}C_{\text{干酪根}}$ 分布范围为 $-28.4\text{‰} \sim -23.2\text{‰}$, 平均值为 -25.8‰ (图5)。地表大红沟剖面下干柴沟组 $\delta^{13}C_{\text{古植物}}$ 平均值为 -24.6‰ , 较干酪根碳同位素偏正 $+1.2\text{‰}$, 而狮68井的 $\delta^{13}C_{\text{干酪根}}$ 平均值与 Richey *et al.*^[18]

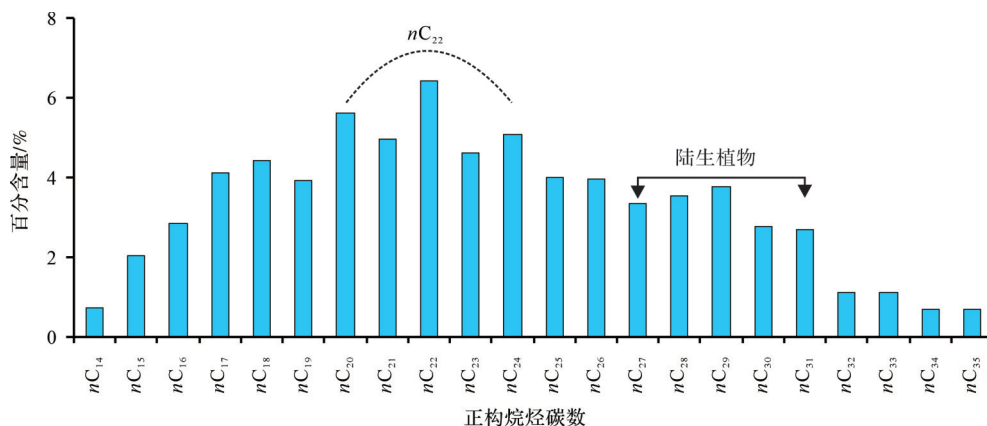


图4 狮68井盐湖相蒸发岩互层产出的黑色泥岩中分离的饱和烃组色谱分布图

Fig.4 Gas chromatograms of saturated hydrocarbon fraction from black mudstones interlayered with alternative evaporitic deposits from the saline lacustrine depositional environment of well Shi 68

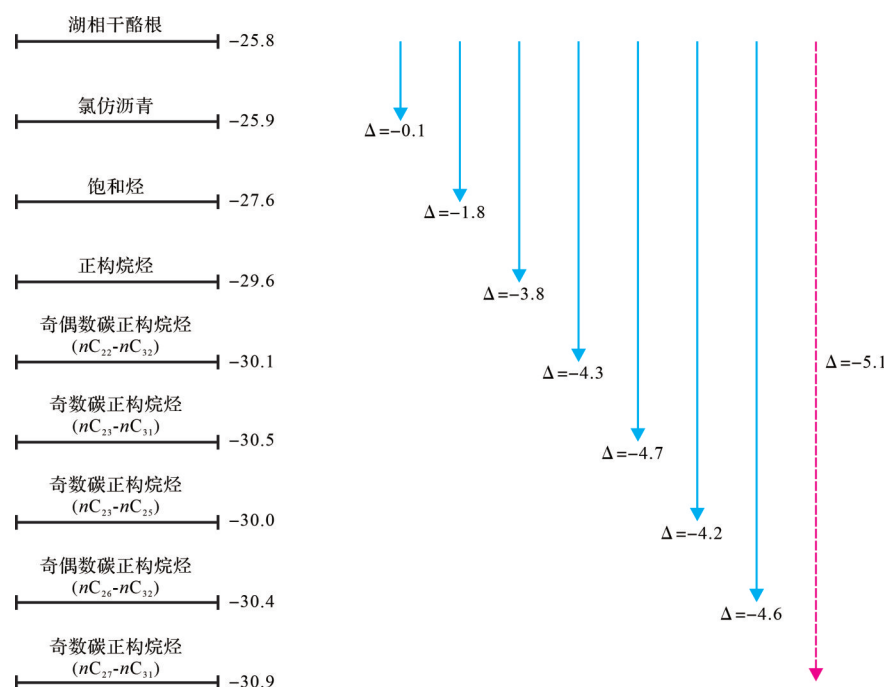


图5 狮68井下干柴沟组黑色泥岩中分离的干酪根与岩石中可溶有机质及单体正构烷烃分子碳同位素平均差值对比

Fig.5 Difference values comparison of carbon isotopes of separated kerogen and individual *n*-alkanes from extractable organic matter of the Xiaganchaigou Formation black mudstones of well Shi 68

报道的新生代煤层和木化石碳同位素 -25.4‰ 、 -25.3‰ 相近。岩屑样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{氯仿沥青}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}}$ 平均值分别为 -25.9‰ 和 -27.6‰ ,二者较 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 平均值偏负 -0.1‰ 和 -1.8‰ 。对比 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{氯仿沥青}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}}$ 变化区间发现, $\delta^{13}\text{C}_{\text{氯仿沥青}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}}$ 分布区间(即最大值至最小值)较 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 小。

狮68井高等植物包括水生植物和陆生植物奇偶数正构烷烃单体分子碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{22}\sim n\text{C}_{32}}$)平均值为 -30.1‰ ,奇数碳正构烷烃单体分子碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{23}\sim n\text{C}_{31}}$)平均值为 -30.5‰ ,二者较 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 偏负 -4.3‰ 和 -4.7‰ 。水生植物常见的 $n\text{C}_{23}$ 和 $n\text{C}_{25}$ 正构烷烃单体分子平均值为 -30.0‰ ,没有发现因现代湖泊水体中沉水植物存在而出现正的碳同位素异常^[37-42]。陆生植物特征长链奇偶碳数正构烷烃单体分子碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{26}\sim n\text{C}_{32}}$)平均值为 -30.4‰ , $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 平均值为 -30.9‰ 。因为古植物叶片和茎秆之间碳同位素存在 $\pm 1.1\text{‰}\sim \pm 1.4\text{‰}$ 变化^[19,42],全岩有机质 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ 较化石叶片 $\delta^{13}\text{C}_{\text{化石叶片}}$ 偏正 0.3‰ ,为了简化计算,可采用 5.0‰ 作为 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 的校对值,即 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}} = \delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}} + 5.0\text{‰}$ 。

4.2 钻井剖面沉积有机质干酪根与陆地古植物的碳同位素变化特征

狮68井 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 平均值在钻井剖面的变化显示(图6a), $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 正负向偏移并不同步,这因为岩石中分离的干酪根样品既含有来源于陆生植物器官组织演化而来的镜质组、惰质组、壳质组,还含有一定比例的菌藻类成因腐泥质组分,而正构烷烃是植物叶片表面的蜡质中最常见的组分^[23,43-44]。同时,根据本文提出的校对值计算的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 变化曲线也与湖相 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 有所差异(图6b), $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 的高低值段变化并不能一一对应,如在井深3 716~3 577 m, $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 较 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 偏正,而在钻井剖面底部3 767~3 716 m和顶部3 577~3 517 m $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 较 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 偏负。这是因为岩石中分离的干酪根既包括湖泊周缘陆地来源的高等植物,也有湖水中生长的水生植物和菌藻类原地沉积的有机质,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 值至少是三者按不同比例混合的结果。同时,在岩石干酪根显微组分的鉴定中,一般包括腐泥组分和腐殖组分,还可以检测到镜质组、惰质组和壳质组,因此 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 的变化也可能与这些显微组分比例大小有关。但是陆地植物特征的长链奇数

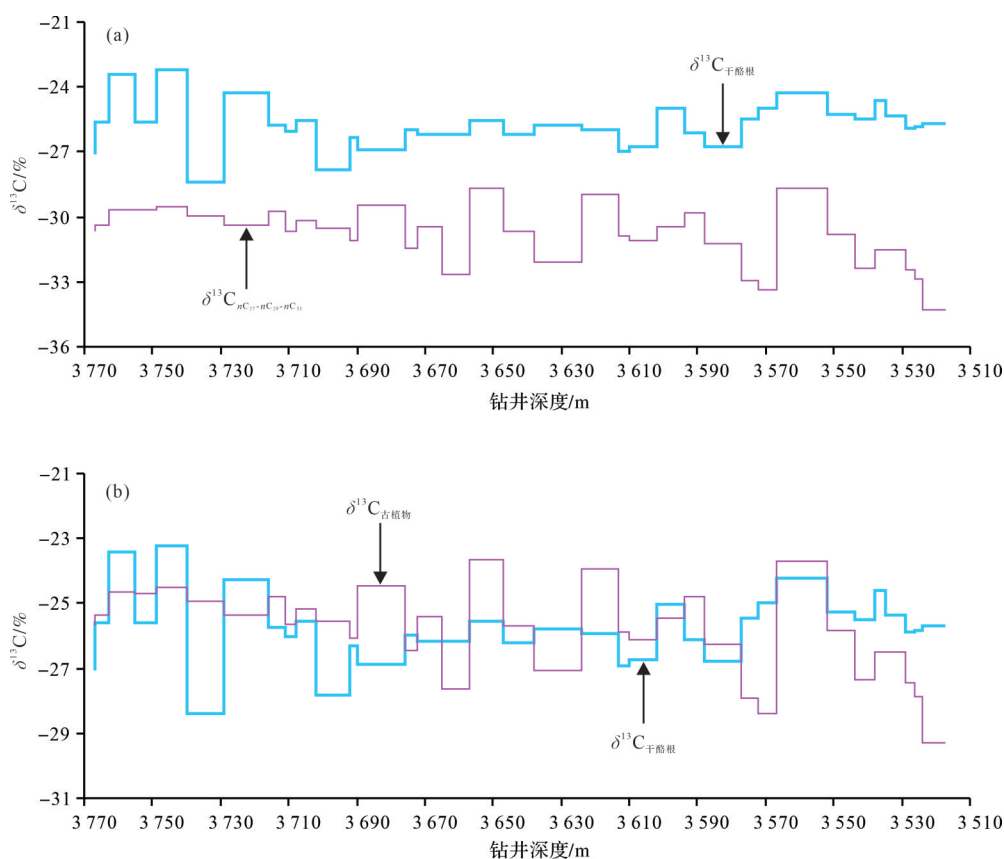


图6 狮68井 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ (a)和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ (b)剖面变化对比图

Fig.6 Carbon isotope variations and comparison of $\delta^{13}\text{C}_{\text{kerogen}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ (a), $\delta^{13}\text{C}_{\text{kerogen}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{ancient plants}}$ (b) at depth in well Shi 68

碳正构烷烃单体分子碳同位素(如 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{29}}$)或 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 平均值则不受有机质组分混合的影响,它直接反映陆地地面环境变化要素(如气温、降水量)的变化。

目前在研究环境因素如大气 CO_2 浓度、年平均降雨量(MAP)和年平均气温(MAT)影响陆地植物 $\delta^{13}\text{C}$ 变化时,所依据的材料是区域和全球现代陆生植物叶片的碳同位素分布数据,因此在引用现代陆地植物 $\delta^{13}\text{C}$ 与环境要素定量关系式重建古气候和古环境变化时,采用 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 平均值可以更精细地描述古环境变化的过程,进而通过对比研究,解释驱动古环境变化的机制。

4.3 陆生植物与陆表土壤以及沉积有机质碳同位素变化的对比分析

古植物叶片化石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可能记录了地质时期生长的植物叶片的碳同位素变化^[6-7]。但是植物叶片化石在一般陆相沉积中常见而海相地层很少发现,同时这些植物化石叶片至少经历了微生物降解和成

岩期热裂解两个阶段的变化过程,其 $\delta^{13}\text{C}$ 分析值是否能作为古植物生长期原始叶片的碳同位素信号还需要对比验证。

古植物叶片在河流和海浪搬运进入沉积埋藏或成岩阶段之前经历了古陆地面风化降解过程,因此有必要查明沉积埋藏之前其在陆地面古土壤阶段的变化。据全球统计资料,现代全球植物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$ 平均值为 -26.8‰ ,地面土壤有机质碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{土壤}}$)平均值为 -23.1‰ , $\delta^{13}\text{C}_{\text{土壤}}$ 较 $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$ 偏正 $+3.8\text{‰}$ ^[45]。中国C3型陆生植物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$ 平均值为 -27.13‰ ^[45-46], Rao *et al.*^[47-48]报道的华东和华北现代 $\delta^{13}\text{C}_{\text{土壤}}$ 平均值为 -24.4‰ , $\delta^{13}\text{C}_{\text{土壤}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$ 差值为 $+2.8\text{‰}$ 。根据 Rao *et al.*^[47-48]数据统计,中国东部现代土壤样品抽提的可溶有机质中 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 平均值为 -32.3‰ ,较中国现代C3植物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$ 偏负 -5.2‰ (图7)。同时,依据美国Bighorn盆地的资料^[49-50],该盆地古近纪植物化石层 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ 平均值为 -26.0‰ , $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 的平均值为 -31.1‰ , $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ 的差值为 -5.1‰ 。柴达

木盆地侏罗纪大煤沟组 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}} = -5.3\text{‰}$ 和古近纪下干柴沟组 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}} = -5.1\text{‰}$ 的分馏差值与这两个研究实例的计算结果极为相近(图2,5)。

4.4 陆地植物组织器官碳同位差异及埋藏成岩过程有机质碳同位素变化的对比分析

现代植物叶片中正构烷烃的碳数分布和比值是研究和重建古植被和古气候变化的重要参考指标^[51]但是有研究发现植物根、茎、花、果等组织器官也含有一定量的正构烷烃。Fang *et al.*^[52]发现植物花朵要比植物叶片的正构烷烃($n\text{C}_{25}\sim n\text{C}_{33}$)含量高, Liu *et al.*^[53]证实沉积土壤样品中共计有 12% 的正构烷烃($n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{33}$)是植物根系贡献的。Gamarra *et al.*^[54]发现欧洲草本植物不但显示长链奇碳数正构烷烃优势分布,而且植物叶片、叶鞘、花序、茎秆和根系等组织都检测到一定量的正构烷烃。这就说明沉积地层中检测到的指示陆生植物来源的长链奇数碳正构烷烃 $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$ 和 $n\text{C}_{31}$ 为植物组织混合来源,而且这些组织器官的碳同位素分布还存在一定差异^[55-56]。因此,沉积地层中检测到的正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 是古植物组织的混合信号,而不是单一古植物叶片碳同位素值。

陆地植物有机组织和陆表土壤有机质在埋藏期,随着温度升高和压力增大,碳同位素成分可能发生变化。基于沉积有机质的时代分布和实验室热模拟实验研究,一般认为植物化石和岩石中有机质随着成岩强度增加, $\delta^{13}\text{C}$ 明显偏向重碳同位素富集的方向演化^[57-58]。然而, Tian *et al.*^[59]热解实验结果表明,在实验模拟温度升高至 300 °C 时,即对应镜质体反射率 Easy R_o 变化自 0.48% 升高到 0.71% 时, $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$

的碳同位素仅偏正 0.80‰,这意味着采用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}} = \delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}} + 5.0\text{‰}$ 可适用于未成熟到低成熟阶段古植物叶片的复原计算。

5 需要说明的几个问题

(1) 植物化石不同组织器官样品 $\delta^{13}\text{C}$ 测量值的误差。在现代植物碳同位素值研究工作中,一般通过测量植物叶片的碳同位素值研究木本植物、草本植物和陆地 C3 植物、C4 植物的变化范围,进而研究纬度和高程变化以及地面温度高低、降雨量大小对植物 $\delta^{13}\text{C}$ 的影响。但在古植物碳同位素研究中,因为叶片化石稀少,有时通过采集植物茎秆、树皮或植物组织残存碎片测量的 $\delta^{13}\text{C}$ 表征古植物的同位素值^[8,60],煤层和木化石的 $\delta^{13}\text{C}$ 也是常见的指示陆地植物碳同位素的指标^[61-62]。前人研究发现,植物根系、树干和纤维素的 $\delta^{13}\text{C}$ 较植物叶片偏正^[43,63-64],这可能造成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 计算值的误差。

(2) 干酪根显微组分含量相对变化对 $\delta^{13}\text{C}$ 分析值的干扰。陆相沉积地层的煤层、古土壤有机质和岩石分离的干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 值,可能受菌藻类成因的腐泥质组分相对含量大小的影响。一般煤岩和干酪根显微组分可划分为镜质组、惰质组、壳质组和腐泥组四部分,据 Whiticar^[65]研究成果,惰质组 $\delta^{13}\text{C}$ 偏正, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -23.4‰,壳质组 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -23.9‰,但腐泥组偏负可达 -24.3‰,误差约为 $\pm 1.0\text{‰}$ 。另外,柳益群等^[66]和解光新等^[67]研究发现,腐殖煤 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -24.4‰,腐泥煤 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏负可达 -32.2‰,二者相差接近 $\pm 8\text{‰}$ 。由于陆相沉积干酪根

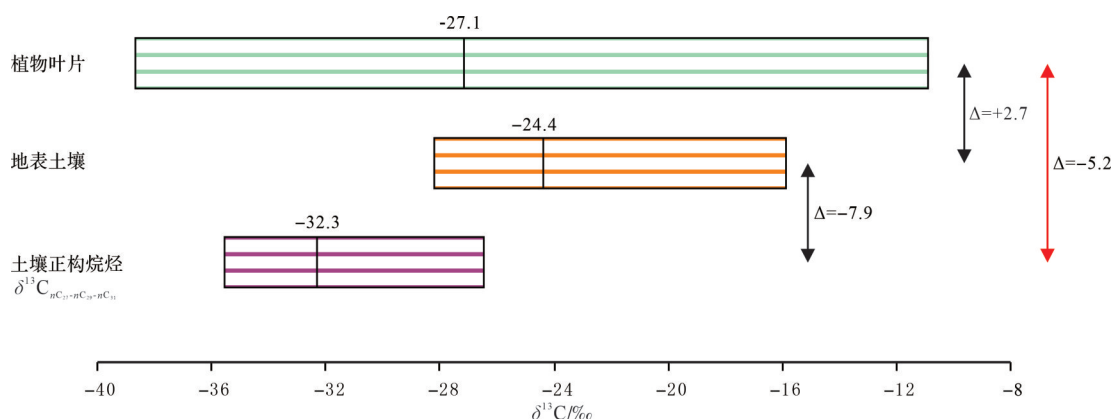


图7 中国现代陆地植物叶片和土壤正构烷烃碳同位素分布对比图

植物叶片碳同位素分析数据引自 Li *et al.*^[46], 土壤有机碳和长链正构烷烃分析数据引自 Rao *et al.*^[47-48]

Fig.7 Carbon isotope distribution and comparison of plant leaf and soil *n*-alkanes in China

carbon isotope data of plant leaf from Li *et al.*^[46]; carbon isotope data of soil organic carbon and long-chain *n*-alkanes from Rao *et al.*^[47-48]

组分中或多或少都含有一定量菌藻类成因的腐泥质组分,这对采用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 作为陆地高等植物 $\delta^{13}\text{C}$ 的替代指标提出了挑战。

(3) 古代岩石样品与现代陆生植物中正构烷烃的碳数分布和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差异。现代植物叶片正构烷烃的碳数分布范围为 $n\text{C}_{21}\sim n\text{C}_{35}$,奇碳数和偶碳数丰度差异明显,并以出现高含量长链正构烷烃 $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$ 和 $n\text{C}_{31}$ 为特征峰^[23,51],木本植物主峰碳为 $n\text{C}_{27}$ 或 $n\text{C}_{29}$,草本植物主峰碳为 $n\text{C}_{31}$ 。在地质样品中,长链正构烷烃的奇偶优势减小乃至消失,奇碳数和偶碳数正构烷烃含量几乎相等。但从正构烷烃单体分子碳同位素分布来看,奇偶碳数正构烷烃 $n\text{C}_{26}\sim n\text{C}_{32}$ 与奇碳数正构烷烃 $n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{31}$ 碳同位素平均值十分相近,分别为 -29.5‰ 和 -29.8‰ 。

(4) 植物化石与现代裸子植物和被子植物正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 对比分析。Diefendorf *et al.*^[68]研究表明,现代C3型植物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$ 与正构烷烃 $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$ 、 $n\text{C}_{31}$ 碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{正构烷烃}}$)平均差值分别为 -4.6‰ 、 -5.6‰ 、 -6.0‰ ,这其中C3型裸子植物中乔木植物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$ 与正构烷烃 $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$ 、 $n\text{C}_{31}$ 碳同位素平均差值分别为 -4.1‰ 、 -4.2‰ 、 -4.5‰ 。C3型被子植物中乔木植物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$ 与正构烷烃 $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$ 、 $n\text{C}_{31}$ 碳同位素平均差值分别为 -4.3‰ 、 -5.2‰ 、 -5.6‰ ,C3型被子植物中草本植物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{叶片}}$ 与正构烷烃 $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$ 、 $n\text{C}_{31}$ 碳同位素平均差值分别为 -4.8‰ 、 -6.0‰ 、 -6.3‰ 。柴达木盆地古近纪含化石岩石 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 平均值较 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 偏负 -4.7‰ ,但样品数量少,它是否具有普遍意义需要进一步研究。侏罗纪 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 的平均差值为 -5.1‰ ,这一差值小于现代C3型裸子植物的 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 平均值,但大于现代C3型被子植物的 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 平均值。

(5) 复原古植物碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 的校对公式适用条件。钟建华等^[69]研究发现,柴达木盆地新生代平均地温梯度 $2.8\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$,干酪根镜质体反射率(R_o)与钻井井深(D)之间具有如下关系: $R_o(\%)=0.000\text{ }1\text{D}+0.443\text{ }2$ 。根据狮68井采样深度计算,狮68井下干柴沟组镜质体反射率 $R_o(\%)$ 为 0.8% ,对应中成岩阶段。舒豫川等^[70]实测英西地区下干柴沟组样品 R_o 介于 $0.45\%\sim 0.63\%$,平均为 0.56% ,有机质演化进入成熟期。柴北缘侏罗纪中统大煤沟组煤岩组成以亮煤为主,暗煤次之,煤岩样品的 R_o 平均值为 0.6% ^[71]。侏罗系泥页岩 R_o 变化范围为 $0.52\%\sim 1.43\%$ ^[72],有机质处于

低成熟到高成熟阶段。本文研究的样品涵盖了成岩作用跨度从浅埋藏到深埋藏区间,因此我们提出的通过高碳数长链正构烷烃的校对和复原陆生古植物碳同位素的参数,即 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}=\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}+5.0\text{‰}$,适用于沉积地层有机质热演化程度处于未成熟阶段到低成熟阶段的样品计算校对。

(6) 计算和复原古植物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 参数的对比研究。Bourque *et al.*^[73]在研究白垩纪和古近纪 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 分布时,采用Chikaraishi *et al.*^[74]实验结果,按下式校对计算古植物的碳同位素值:水生植物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{植物叶片}}(\text{‰})=\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{25}}+7.4\text{‰}$,陆生C3型被子植物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{植物叶片}}(\text{‰})=\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{29}}+3.1\text{‰}$,陆生C3型裸子植物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{植物叶片}}(\text{‰})=\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{29}}+4.7\text{‰}$ 。Schlanser *et al.*^[75]在重建白垩纪—古近纪古植物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{植物叶片}}$ 变化时,引用Diefendorf *et al.*^[68]的研究资料,按下式校对计算木本植物的碳同位素值: $\delta^{13}\text{C}_{\text{木本植物}}(\text{‰})=\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{29}}+5.2\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{木本植物}}(\text{‰})=\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{31}}+5.6\text{‰}$,而草本植物碳同位素值的校对值取 $\delta^{13}\text{C}_{\text{草本植物}}(\text{‰})=\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{29}}+6.0\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{草本植物}}(\text{‰})=\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{31}}+6.3\text{‰}$ 。应该说明,这两个研究实例关于古植物与正构烷烃碳同位素的分馏差值是基于现代植物分析资料,并且假定古植物叶片和正构烷烃在埋藏成岩过程 $\delta^{13}\text{C}$ 无明显富集和亏损。本文根据经历了表生土期有机质细菌降解作用和埋葬成岩期热解生排烃等复杂地质过程的植物化石和正构烷烃碳同位素实测值提出了 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 校对计算值,可能更适用于地质时期 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 的复原和重建。

6 结论

(1) 柴达木盆地侏罗纪中统大煤沟组煤系地层和古近纪下干柴沟组的植物叶片化石和少量植物茎秆化石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 介于 $-26.2\text{‰}\sim -22.7\text{‰}$,平均值为 -23.7‰ ,记录陆地高等植物叶片的 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 介于 $-30.2\text{‰}\sim -27.5\text{‰}$,平均值为 -28.7‰ ,植物叶片化石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 与正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 差值 -5.0‰ 。

(2) 狮子沟地区狮68井下干柴沟组与盐湖相蒸发岩互层产出的富有机质黑色泥岩样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 介于 $-28.4\text{‰}\sim -23.2\text{‰}$,平均值为 -25.8‰ ,表征陆地高等植物来源的 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 介于 $-34.3\text{‰}\sim -28.7\text{‰}$,平均值为 -30.9‰ , $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 差值为 -5.1‰ 。

(3) 在沉积地层有机质碳同位素研究中,考虑到古植物叶片和茎秆 $\delta^{13}\text{C}$ 的差异以及埋藏成岩的影响,本文提出可采用 5.0‰ 作为 $\delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}\sim n\text{C}_{29}\sim n\text{C}_{31}}$ 平均值对陆地

古植物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}}$ 的校对值, 即 $\delta^{13}\text{C}_{\text{古植物}} = \delta^{13}\text{C}_{n\text{C}_{27}-n\text{C}_{29}-n\text{C}_{31}} + 5.0\text{‰}$, 它可以更准确地标定古大气 CO_2 浓度、年平均降雨量等古气候要素的变化过程, 减少全岩有机碳和干酪根碳同位素受到多组分混合作用的影响和干扰。

致谢 钱迈平研究员鉴定了植物化石, 宋博文博士、蔡占虎、郜小勇、刘建、常晓琳等提供了部分植物化石样品。

参考文献(References)

- [1] Kohn M J. Carbon isotope compositions of terrestrial C3 plants as indicators of (paleo)ecology and (paleo)climate[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, 107(46): 19691-19695.
- [2] Diefendorf A F, Mueller K E, Wing S L, et al. Global patterns in leaf ^{13}C discrimination and implications for studies of past and future climate[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, 107(13): 5738-5743.
- [3] Stein R A, Sheldon N D, Smith S Y. Soil carbon isotope values and paleoprecipitation reconstruction[J]. Paleoclimatology and Paleoclimatology, 2021, 36(4): e2020PA004158.
- [4] Schubert B A, Jahren A H. Global increase in plant carbon isotope fractionation following the Last Glacial Maximum caused by increase in atmospheric $p\text{CO}_2$ [J]. Geology, 2015, 43(5): 435-438.
- [5] Cui Y, Schubert B A. Quantifying uncertainty of past $p\text{CO}_2$ determined from changes in C_3 plant carbon isotope fractionation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 172: 127-138.
- [6] 张成君, 孙柏年, 王云鹏, 等. 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[J]. 西北地质, 2004, 37(2): 42-47. [Zhang Chengjun, Sun Bainian, Wang Yunpeng, et al. The relation between fossil cuticle organic matter, their carbon isotopic compositions and paleoenvironment in Middle Jurassic series, Yaojie, Gansu[J]. Northwestern Geology, 2004, 37(2): 42-47.]
- [7] 肖良, 漆亚玲, 马文忠, 等. 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[J]. 沉积学报, 2017, 35(3): 489-498. [Xiao Liang, Qi Yaling, Ma Wenzhong, et al. Stable carbon isotope of Middle Jurassic plant fossils in the north edge of Turpan-Hami Basin, Xinjiang and their palaeoenvironmental implications [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2017, 35(3): 489-498.]
- [8] Tu T T N, Derenne S, Largeau C, et al. Diagenesis effects on specific carbon isotope composition of plant n -alkanes[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(3): 317-329.
- [9] Tu T T N, Kürschner W M, Schouten S, et al. Leaf carbon isotope composition of fossil and extant oaks grown under differing atmospheric CO_2 levels[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2004, 212(3/4): 199-213.
- [10] Chakraborty S, Jana B N, Bhattacharya S K, et al. Carbon isotopic composition of fossil leaves from the Early Cretaceous sediments of western India[J]. Journal of Earth System Science, 2011, 120(4): 703-711.
- [11] Sikes E L, Uhle M E, Nodder S D, et al. Sources of organic matter in a coastal marine environment: Evidence from n -alkanes and their $\delta^{13}\text{C}$ distributions in the Hauraki Gulf, New Zealand [J]. Marine Chemistry, 2009, 113(3/4): 149-163.
- [12] Tipple B J, Pagani M. A 35 Myr North American leaf-wax compound-specific carbon and hydrogen isotope record: Implications for C_4 grasslands and hydrologic cycle dynamics[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 299(1/2): 250-262.
- [13] Wei Z F, Wang Y L, Wu B X, et al. Paleovegetation inferred from the carbon isotope composition of long-chain n -alkanes in lacustrine sediments from the Song-nen Plain, northeast China [J]. Journal of Paleolimnology, 2015, 54(4): 345-358.
- [14] Bliedner M, Zech R, Kühn P, et al. The potential of leaf wax biomarkers from fluvial soil-sediment sequences for paleovegetation reconstructions: Upper Alazani River, central southern Greater Caucasus (Georgia) [J]. Quaternary science reviews, 2018, 196(1): 62-79.
- [15] Liu J Z, Zhao J J, He D, et al. Effects of plant types on terrestrial leaf wax long-chain n -alkane biomarkers: Implications and paleoapplications[J]. Earth-Science Reviews, 2022, 235: 104248.
- [16] 青海省地质科学研究所, 中国科学院南京地质古生物研究所. 青海柴达木盆地东北缘早、中侏罗世地层及植物群[M]. 南京: 南京大学出版社, 1988. [Qinghai Institute of Geological Sciences, Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, CAS. Early and Middle Jurassic strata and their floras from northeastern border of Qaidam Basin, Qinghai[M]. Nanjing: Nanjing University Press, 1988.]
- [17] 宋博文. 柴达木盆地北缘早始新世—上新世环境演变及生物群研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2013. [Song Bowen. The Early Eocene to Pliocene palaeoenvironment evolution and biota in the northern Qaidam Basin[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2013.]
- [18] 杨宗彩, 徐学敏, 杨佳佳, 等. 沉积岩有机碳同位素组成测定的前处理方法研究[J]. 岩矿测试, 2024, 43(6): 847-857. [Yang Zongcai, Xu Xuemin, Yang Jiajia, et al. A pre-treatment method for the determination of organic carbon isotope composition in sedimentary rocks[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(6): 847-857.]
- [19] Richey J D, Nordt L, White J D, et al. ISOORG23: An updated compilation of stable carbon isotope data of terrestrial organic materials for the Cenozoic and Mesozoic[J]. Earth-Science Reviews, 2023, 241: 104439.
- [20] Fang J D, Wu F C, Xiong Y Q, et al. Source characterization of sedimentary organic matter using molecular and stable carbon isotopic composition of n -alkanes and fatty acids in sediment core from Lake Dianchi, China[J]. Science of the Total Environ-

- ment, 2014, 473-474: 410-421.
- [21] Zhang Y D, Su Y L, Liu Z W, et al. Lipid biomarker evidence for determining the origin and distribution of organic matter in surface sediments of Lake Taihu, eastern China[J]. *Ecological Indicators*, 2017, 77: 397-408.
- [22] 杨明生, 张虎才, 邹长伟, 等. 鄱阳湖沉积物正构烷烃特征及其生物源[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2014, 30(3): 111-118. [Yang Mingsheng, Zhang Hucai, Zou Changwei, et al. Characteristics of *n*-alkanes in modern sediments of Poyang Lake and its biological origins[J]. *Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition)*, 2014, 30(3): 111-118.]
- [23] 刘虎, 刘卫国. 植物叶蜡正构烷烃分子分布特征与植被类型的关系[J]. 地球环境学报, 2015, 6(3): 168-179. [Liu Hu, Liu Weiguo. Relationship of plant leaf wax *n*-alkanes molecular distribution characteristics and vegetation types[J]. *Journal of Earth Environment*, 2015, 6(3): 168-179.]
- [24] 郭金春, 刘清浩, 马海州, 等. 察尔汗盐湖正构烷烃和单体碳同位素分布特征及其古植被意义[J]. 地球化学, 2010, 39(6): 566-573. [Guo Jinchun, Liu Qinghao, Ma Haizhou, et al. Chemical and compound-specific carbon isotopic characteristics of *n*-alkanes in the Qarhan Salt Lake sediments and their paleovegetation significance[J]. *Geochimica*, 2010, 39(6): 566-573.]
- [25] 段毅, 夏嘉, 何金先, 等. 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[J]. 地质学报, 2011, 85(12): 2084-2092. [Duan Yi, Xia Jia, He Jinxian, et al. *n*-alkanes and their hydrogen isotopic compositions of sediments in Chaka Salt Lake and terrestrial plants in adjacent areas[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85(12): 2084-2092.]
- [26] ten Haven H L, de Leeuw J W, Schenck P A. Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy) I: Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(10): 2181-2191.
- [27] Gely J P, Blanc-Valleron M M, Fache-Dany F, et al. Characterization of organic-rich material in an evaporitic environment: The Lower Oligocene of the Mulhouse Basin (Alsace, France) [J]. *Geologische Rundschau*, 1993, 82(4): 718-725.
- [28] 妥进才, 邵宏舜, 黄杏珍. 柴达木盆地大柴旦盐湖现代沉积物中的生物标志化合物分布特征[J]. 沉积学报, 1993, 11(2): 118-123. [Tuo Jincai, Shao Hongshun, Huang Xingzhen. Distributive characteristics of bio-markers in modern sediments of Dachaidan Lake, Qaidam Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1993, 11(2): 118-123.]
- [29] 朱扬明, 苏爱国, 梁狄刚, 等. 柴达木盆地咸湖相生油岩正构烷烃分布特征及其成因[J]. 地球化学, 2003, 32(2): 117-123. [Zhu Yangming, Su Aiguo, Liang Digang, et al. Distribution characterization and origin of *n*-alkanes in saline lacustrine source rocks of Qaidam Basin[J]. *Geochimica*, 2003, 32(2): 117-123.]
- [30] 宋振响, 周世新, 穆亚蓬, 等. 正构烷烃分布模式判断柴西主力烃源岩[J]. 石油实验地质, 2011, 33(2): 182-187, 192. [Song Zhenxiang, Zhou Shixin, Mu Yapeng, et al. Identification of chief hydrocarbon source rocks based on *n*-alkane distribution patterns in western Qaidam Basin[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2011, 33(2): 182-187, 192.]
- [31] Yi H, Chen L, Jenkyns H C, et al. The Early Jurassic oil shales in the Qiangtang Basin, northern Tibet: Biomarkers and Toarcian oceanic anoxic events[J]. *Oil Shale*, 2013, 30(3): 441-455.
- [32] Yi F, Yi H S, Mu C L, et al. Organic geochemical characteristics and organic matter accumulation of the Eocene lacustrine source rock in the Yingxi area, western Qaidam Basin, China[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2023, 112(4): 1277-1292.
- [33] Grimalt J, Albaigés J, Al-Saad H T, et al. *n*-Alkane distributions in surface sediments from the Arabian Gulf[J]. *Naturwissenschaften*, 1985, 72(1): 35-37.
- [34] Ekpo B O, Oyo-Ita O E, Wehner H. Even-*n*-alkane/alkene predominances in surface sediments from the Calabar River, SE Niger Delta, Nigeria[J]. *Naturwissenschaften*, 2005, 92(7): 341-346.
- [35] Aloulou F, Kallel M, Dammak M, et al. Even-numbered *n*-alkanes/*n*-alkenes predominance in surface sediments of Gabes Gulf in Tunisia[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2010, 61(1): 1-10.
- [36] Wang Y L, Fang X M, Zhang T W, et al. Predominance of even carbon-numbered *n*-alkanes from lacustrine sediments in Linxia Basin, NE Tibetan Plateau: Implications for climate change[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(10): 1478-1486.
- [37] ten Haven H L, de Leeuw J W, Sinninghe Damsté J S, et al. Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 1988, 40(1): 123-130.
- [38] 伊海生, 林金辉, 王成善, 等. 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[J]. 成都理工学院学报, 2002, 29(5): 473-480. [Yi Haisheng, Lin Jinhui, Wang Chengshan, et al. Biomarkers and carbon isotopic anomaly from the Miocene lacustrine oil shales in Hoh Xil Basin of northern Tibetan Plateau[J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 2002, 29(5): 473-480.]
- [39] 黄亮, 吴莹, 张经, 等. 长江中游若干湖泊水生植物体内C、N、P及 $\delta^{13}\text{C}$ 分布[J]. 地球学报, 2003, 24(6): 515-518. [Huang Liang, Wu Ying, Zhang Jing, et al. Distribution of C, N, P and $\delta^{13}\text{C}$ in aquatic plants of some lakes in the middle Yangtze valley [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2003, 24(6): 515-518.]
- [40] 温周瑞, 徐军, 谢平. 太湖高等水生植物稳定碳、氮同位素特征[J]. 湖泊科学, 2016, 28(1): 163-169. [Wen Zhouhui, Xu Jun, Xie Ping. Carbon and nitrogen stable isotopes of macrophytes from Lake Taihu[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2016, 28(1): 163-169.]
- [41] Liu J Z, An Z S. Leaf wax *n*-alkane carbon isotope values vary among major terrestrial plant groups: Different responses to pre-

- precipitation amount and temperature, and implications for paleoenvironmental reconstruction[J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 202: 103081.
- [42] Gong X S, Xu Z Y, Peng Q T, et al. Spatial patterns of leaf $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of aquatic macrophytes in the arid zone of northwestern China[J]. *Ecology and Evolution*, 2021, 11(7): 3110-3119.
- [43] Nordt L, Tubbs J, Dworkin S. Stable carbon isotope record of terrestrial organic materials for the last 450 Mayr[J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 159: 103-117.
- [44] 刘虎,柳中晖,赵成,等. 水生植物烷基脂类含量和分布特征及其单体氢同位素组成[J]. *中国科学:地球科学*, 2019, 49(9): 1439-1451. [Liu Hu, Liu Zhonghui, Zhao Cheng, et al. *n*-alkyl lipid concentrations and distributions in aquatic plants and their individual δD variations[J]. *Science China Earth Sciences*, 2019, 49(9): 1439-1451.]
- [45] Rao Z G, Guo W K, Cao J T, et al. Relationship between the stable carbon isotopic composition of modern plants and surface soils and climate: A global review[J]. *Earth-Science Reviews*, 2017, 165: 110-119.
- [46] Li M X, Peng C H, Wang M, et al. Spatial patterns of leaf $\delta^{13}\text{C}$ and its relationship with plant functional groups and environmental factors in China[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, 122(7): 1564-1575.
- [47] Rao Z G, Jia G D, Zhu Z Y, et al. Comparison of the carbon isotope composition of total organic carbon and long-chain *n*-alkanes from surface soils in eastern China and their significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(24): 3921-3927.
- [48] Rao Z G, Zhu Z Y, Jia G D, et al. Compound-specific hydrogen isotopes of long-chain *n*-alkanes extracted from topsoil under a grassland ecosystem in northern China[J]. *Science China Earth Sciences*, 2011, 54(12): 1902-1911.
- [49] Smith F A, Wing S L, Freeman K H. Magnitude of the carbon isotope excursion at the Paleocene-Eocene thermal maximum: The role of plant community change[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 262(1/2): 50-65.
- [50] Diefendorf A F, Freeman K H, Wing S L, et al. Paleogene plants fractionated carbon isotopes similar to modern plants[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 429: 33-44.
- [51] Bush R T, McInerney F A. Leaf wax *n*-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 117: 161-179.
- [52] Fang Y, Yang J, Zhao S J, et al. Shorter average chain length of *n*-alkanes from flowers than leaves of modern plants: Implications for the use of *n*-alkane-derived proxies in soils[J]. *Geochemical Journal*, 2021, 55(5): e19-e23.
- [53] Liu J Z, An Z S, Wu H W, et al. Comparison of *n*-alkane concentrations and δD values between leaves and roots in modern plants on the Chinese Loess Plateau[J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 138: 103913.
- [54] Gamarra B, Kahmen A. Concentrations and $\delta^2\text{H}$ values of cuticular *n*-alkanes vary significantly among plant organs, species and habitats in grasses from an alpine and a temperate European grassland[J]. *Oecologia*, 2015, 178(4): 981-998.
- [55] Badeck F W, Tcherkez G, Nogués S, et al. Post-photosynthetic fractionation of stable carbon isotopes between plant organs: A widespread phenomenon[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2005, 19(11): 1381-1391.
- [56] Cernusak L A, Tcherkez G, Keitel C, et al. Why are non-photosynthetic tissues generally ^{13}C enriched compared with leaves in C_3 plants? Review and synthesis of current hypotheses [J]. *Functional Plant Biology*, 2009, 36(3): 199-213.
- [57] Buggle B, Wiesenberg G L B, Glaser B. Is there a possibility to correct fossil *n*-alkane data for postsedimentary alteration effects?[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(7): 947-957.
- [58] 刘舵,谢春勤,陈治军,等. 正构烷烃分布在确定烃源岩生源构成中的有效性[J]. *断块油气田*, 2019, 26(1): 42-47. [Liu Duo, Xie Chunqin, Chen Zhijun, et al. Effectiveness of *n*-alkanes distribution on determining parent material composition of hydrocarbon source rock[J]. *Fault-Block Oil & Gas Field*, 2019, 26(1): 42-47.]
- [59] Tian C T, Xia Y Q, Song C H, et al. Changes in the carbon isotope composition of pristane and phytane with increasing maturity[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2017, 35(12): 1270-1276.
- [60] Hesselbo S P, Jenkyns H C, Duarte L V, et al. Carbon-isotope record of the Early Jurassic (Toarcian) Oceanic Anoxic Event from fossil wood and marine carbonate (Lusitanian Basin, Portugal) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 253(3/4): 455-470.
- [61] Bocherens H, Friis E M, Mariotti A, et al. Carbon isotopic abundances in Mesozoic and Cenozoic fossil plants: Palaeoecological implications[J]. *Lethaia*, 1993, 26(4): 347-358.
- [62] Strauss H, Peters-Kottig W. The Paleozoic to Mesozoic carbon cycle revisited: The carbon isotopic composition of terrestrial organic matter[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2003, 4(10): 1083.
- [63] Schweizer M, Fear J, Cadisch G. Isotopic (^{13}C) fractionation during plant residue decomposition and its implications for soil organic matter studies[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1999, 13(13): 1284-1290.
- [64] Loader N J, Robertson I, McCarroll D. Comparison of stable carbon isotope ratios in the whole wood, cellulose and lignin of oak tree-rings[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2003, 196(3/4): 395-407.
- [65] Whiticar M J. Stable isotope geochemistry of coals, humic kero-gens and related natural gases[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1996, 32(1/2/3/4): 191-215.
- [66] 柳益群,袁明生,周立发,等. 新疆吐—哈盆地前侏罗系燧藻煤的发现及其地质意义[J]. *沉积学报*, 2000, 18(4): 595-599.

- [Liu Yiqun, Yuan Mingsheng, Zhou Lifa, et al. Discovery of pre-Jurassic cannel-boghead with its geological significance in Turpan-Hami Basin, Xinjiang[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2000, 18(4): 595-599.]
- [67] 解光新, 李小彦, 庄军. 中国菌藻类煤的成因分类形成条件及其特征[J]. *煤田地质与勘探*, 2001, 29(3): 10-13. [Xie Guangxin, Li Xiaoyan, Zhuang Jun. Classification, forming conditions and characteristic of sclerotia-algal coals, China[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2001, 29(3): 10-13.]
- [68] Diefendorf A F, Freimuth E J. Extracting the most from terrestrial plant-derived *n*-alkyl lipids and their carbon isotopes from the sedimentary record: A review[J]. *Organic Geochemistry*, 2017, 103: 1-21.
- [69] 钟建华, 郭泽清, 杨树锋, 等. 柴达木盆地茫崖坳陷古近系—新近系 R_o 分布特征及地质意义[J]. *地质学报*, 2004, 78(3): 407-415. [Zhong Jianhua, Guo Zeqing, Yang Shufeng, et al. Vertical distribution of the tertiary vitrinite reflectivity (R_o) and its geological significance in the western Qaidam Basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2004, 78(3): 407-415.]
- [70] 舒豫川, 胡广, 庞谦, 等. 柴达木盆地咸湖相烃源岩特征: 以英西地区下干柴沟组上段为例[J]. *断块油气田*, 2021, 28(2): 179-186. [Shu Yuchuan, Hu Guang, Pang Qian, et al. Characteristics of source rocks of salt lake facies in Qaidam Basin: Taking Upper member of Xiaganchaigou Formation in Yingxi region as an example[J]. *Fault-Block Oil & Gas Field*, 2021, 28(2): 179-186.]
- [71] 秦婧. 柴达木盆地中侏罗世湖—沼相沉积有机地球化学研究: 鱼卡凹陷大煤沟组为例[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2020. [Qin Jing. Organic geochemistry of the Middle Jurassic lacustrine-swamp facies sediments in the Qaidam Basin: A case study of the Dameigou Formation in Yuqia Depression[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2020.]
- [72] 付小东, 邱楠生, 饶丹, 等. 柴达木盆地北缘侏罗系页岩油气成藏条件地质地球化学分析[J]. *地球化学*, 2014, 43(5): 437-452. [Fu Xiaodong, Qiu Nansheng, Rao Dan, et al. Geological and geochemical analyses on accumulation conditions of shale oil and gas in Jurassic strata of the north margin of the Qaidam Basin[J]. *Geochimica*, 2014, 43(5): 437-452.]
- [73] Bourque R D, Douglas P M J, Larsson H C E. Changes in terrestrial ecosystems across the Cretaceous-Paleogene boundary in western Canada inferred from plant wax lipid distributions and isotopic measurements[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2021, 562: 110081.
- [74] Chikaraishi Y, Naraoka H. Compound-specific δD - $\delta^{13}C$ analyses of *n*-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants[J]. *Phytochemistry*, 2003, 63(3): 361-371.
- [75] Schlanser K, Diefendorf A F, Greenwood D R, et al. On geologic timescales, plant carbon isotope fractionation responds to precipitation similarly to modern plants and has a small negative correlation with pCO_2 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 270: 264-281.

Comparative Study of Carbon Isotope Composition of Land Plant Fossils and Compound-Specific Carbon Isotope Composition of Long-Chain Individual *n*-Alkanes

YI HaiSheng¹, YI Fan^{2,3,4}, TIAN KangZhi¹, SHI YuXiang⁵, XU XueMin⁶

1. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

2. College of Geography and Planning, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

3. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Lanzhou 730000, China

4. Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

5. College of Earth and Planetary Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

6. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037 China

Abstract: [Objective] The change in carbon isotope value of modern terrestrial plant leaves ($\delta^{13}\text{C}_{\text{modern plants}}$) is controlled by atmospheric carbon dioxide (CO_2) concentration, atmospheric CO_2 isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$), continental surface temperature, and precipitation, and the mathematical relationship has been established between $\delta^{13}\text{C}_{\text{modern plants}}$ and those climatic environmental elements, rendering an importance reference for the quantitative reconstruction of paleoclimate change using the carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ancient plants}}$) of ancient plant leaves. Currently, owing to scarce analytical $\delta^{13}\text{C}_{\text{ancient plants}}$ data and intermittent dispersion of paleoplant fossil-producing horizons in stratigraphic sections, establishing a continuous change curve of $\delta^{13}\text{C}_{\text{ancient plants}}$ with depth or time is difficult, and the change of temperature and pressure in diagenetic burial process may disturb the carbon isotope value of ancient plant leaves. The compound-specific carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alkane}}$) of long-chain high carbon number normal alkane (*n*-alkane) from terrestrial woody and herbaceous plant leaf blades records the change process of leaves from ancient terrestrial plants ($\delta^{13}\text{C}_{nC_{27}\sim nC_{29}\sim nC_{31}}$ average values). [Methods] Fourteen samples of Jurassic and Paleogene plant fossils, including leaves and stems, were collected from the Qaidam Basin. The carbon isotopic composition of *n*-alkanes was measured simultaneously in both the fossilized plants and their surrounding rock matrix. [Results] The carbon isotopic composition of *n*-alkanes (nC_{27} , nC_{29} , and nC_{31}) derived from ancient plant leaves is approximately -5.0‰ more negative than the isotopic composition of the plant fossil leaves themselves. The $\delta^{13}\text{C}_{nC_{27}\sim nC_{29}\sim nC_{31}}$ average values of the Jurassic Daheigou Formation swamp-phase black mudstone interbedded with coal seams is -5.3‰ more negative than the bulk organic carbon isotope value ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$) of the whole rock organic matter. Moreover, in the Paleogene Xiaganchaigou Formation, the $\delta^{13}\text{C}_{nC_{27}\sim nC_{29}\sim nC_{31}}$ average values of black mudstone associated with evaporites of the saline lake phase is -5.1‰ more negative than the kerogen carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{kerogen}}$). [Conclusions] In consideration of certain sapropelic components in the whole rock organic matter, as well as the carbon isotope difference among vitrinite, inertinite, and exinite in kerogen, the carbon isotopes of ancient plant leaves during the geological historical period could be determined through a simplified calculation as per the following formula, namely $\delta^{13}\text{C}_{\text{ancient plants}} = \delta^{13}\text{C}_{nC_{27}\sim nC_{29}\sim nC_{31}} + 5.0\text{‰}$. Well Shi-68 from Yingxi area of Qaidam Basin is taken as an example to probe into the error change of continental strata whole rock organic matter and kerogen with ancient plant leaf carbon isotopes and calculated *n*-alkanes.

Key words: ancient terrestrial plants; leaf fossils; long-chain *n*-alkanes; carbon isotope differences; correction calculation; Jurassic; Paleogene; Qaidam Basin