

青藏高原多年冻土湖沼沉积中的有机质^①

林清¹ 王国尚¹ 耿安松² 张干²

1 (中国科学院兰州冰川冻土研究所、中国科学院青藏高原综合观测研究站, 兰州 730000)

2 (中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要 多年冻土作为一个特殊的负温沉积环境,其化学和生物化学速度相对缓慢。本文通过对多年冻土湖沼沉积物中有机质特征的研究,来了解这种环境中有机质演化特征。研究表明,多年冻土湖沼沉积物中有机质的演化程度低,有机质的特征主要由所产生的环境决定,与沉积演化的关系不明显,这种特征的有机质是用以指示环境变化的理想对象。

关键词 有机质 湖沼沉积物 多年冻土 青藏高原

分类号 P 593

第一作者简介 林清 男 31岁 博士后 有机地球化学

末次冰期以来,青藏高原发育了大面积的多年冻土,这些多年冻土中含有丰富的有机质湖沼沉积层,演化程度较低,只达到草炭—泥炭阶段。由于多年冻土常年处于负温条件下,其中的生物化学、地球化学反应速度相对较慢,并且冻土形成后,产生隔水层,其中的物质迁移相对小,因而它是一个特殊的沉积保存环境。在这样的特殊的负温条件下,多年冻土沉积物中有机质演化程度较低,是认识有机质早期演化和负温条件下有机质的地球化学和生物化学作用的理想对象。

有机质早期沉积演化研究,是认识有机质生物化学作用和地球化学作用过程的有效手段,也是了解有机质成气和生油的基础,是石油和天然气成因研究的重要工作之一。本文通过对多年冻土湖沼沉积中生物标志物的研究,来认识有机质早期演化和负温条件下有机质地球化学和生物化学作用及沉积环境变化。

有的与现代河道串通;湖塘大小和深浅不一。最大的清水湖直径达2km,深十几米,小湖直径一般十几米至数十米,有的是已干枯的季节性湖塘。

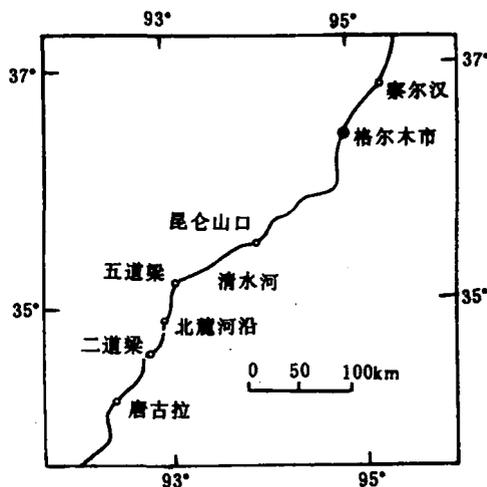


图1 取样点位置图

Fig. 1 The sketch map of sampling site

1 取样点位置和特征

取样点位于青藏高原海拔4500m左右的多年冻土区(35°26'N, 93°35'E),该地区年平均气温为-5℃,多年冻土厚度为10~50m,年平均地温为0~-1.0℃。在该地区发育的清水河是青藏高原腹部楚玛尔河高平原上的主要河流之一,两岸湖塘密布,

2 取样和分析方法

1994年10月,我们在清水河通过钻孔方法钻取了深8.3m的冻土芯(Q1孔)。Q1孔位于清水河东岸高出河道1.2m的河漫滩上,钻孔点地表没有

① 国家自然科学基金“青藏高原浅层冻土湖相沉积有机质地球化学和古环境”和广州有机地球化学国家重点实验室基金“冻土湖相沉积有机质地球化学”资助项目。

收稿日期:1996-12-10

现代植被。该点距现代河道 30m, 距公路 700m 左右。孔深 8.3m, 终孔时见含冰砾岩, 其中含有粘土矿物。

Q1 钻孔在 0~3.4m 的剖面上为湖滨相沉积, 0~30cm 为灰白至灰黄色亚粘土, 有机质含量低; 30~90cm 为灰白至灰黄色亚粘土, 有机质含量逐渐升高; 90~120cm 为灰白至灰黄色亚粘土, 有机质含量高, 特别是 110~120cm 段中出现大量的含草叶片及充填状茎的有机质沉积物。120~170cm 为灰白色亚粘土, 中间夹有粉砂层, 其中在 135cm 左右见冻土, 有机质含量高, 在 160cm 的样品中未腐烂的水草含量高。170~220cm 为粉砂—细砂—粉砂交

替出现沉积系列; 220~320cm 为灰白色亚粘土, 富含有机质; 320~340cm 为粉砂—细砂—粉砂交替出现的沉积系列; 其下为灰褐色粘土—砂—粉砂的相互夹层, 有机质含量低, 含冰量高。¹⁴C 测年结果表明, 深度 135cm 的年代为 2250aB. P., 深度 350cm 的年代为 10880aB. P.。

钻孔样品按 10cm 左右进行分割, 样品装入预先洗净的玻璃瓶中并滴加二氯甲烷(使微生物死亡)后保存, 其他样品包好后按顺序放入岩芯箱中。

实验室中将所取样品风干, 粉碎至 80 目。有机碳由 Rock-Eval 分析仪分析, 氢指数由分析结果计算, 计算公式为 $HI = S_2/TOC \times 100$ 。

表 1 Q1 孔样品深度、抽提物含量、族组成、有机碳含量、氢指数

Table 1 Depth, weight of extracted hydrocarbon, fractions of hydrocarbon, Corg and HI in Q1 bore hole Samples

样号	深度 (cm)	抽提物含量 ($\mu\text{g/g}$)	族组成 ($\mu\text{g/g}$)				有机碳 (TOC%)	氢指数 (mg 烃/gTOC)	热解温度 ($^{\circ}\text{C}$)
			烷烃	芳烃	非烃	沥青质			
林 1-1	80						0.27	70	
林 1-2	90						0.45	95	
林 1-3	100						0.82	135	417
林 1-4	110						1.79	311	
林 1-5	135	769	14	12	81	56	1.43	296	
林 1-25	140	260	6	11	65	24	0.53	62	
林 1-6	150	2262	6	17	175	116	3.47	372	
林 1-7	150	1417	6	14	127	127	2.26	338	
林 1-8	170	247	7	4	23	16	0.17	52	406
林 1-9	180	309	28	15	52	14	0.32	96	
林 1-10	185	130	8	7	16	5	0.23	30	
林 1-11	210	210	24	13	72	13	0.29	34	404
林 1-12	220	3305	12	24	116	60	4.47	306	
林 1-13	230	2704	11	24	356	185	3.43	359	
林 1-14	240	1285	2	14	111	54	1.59	327	407
林 1-23	250	1982	7	18	185	131	2.14	369	
林 1-15	260	3631	14	31	317	214	3.74	341	
林 1-24	320	847	10	21	87	56	1.2	239	433
林 1-16	330	989	8	20	132	69	0.75	213	425
林 1-17	340	109	2	10	21	13	0.19	52	
林 1-18	350	138	3	15	35	21	0.16	37	
林 1-19	370					214	0.21	66	
林 1-20	410					5	0.11	0	
林 1-21	560						0.22	13	
林 1-22	610						0.54	194	416

称量样品 50~100g, 用经 CHCl_3 预抽提过的滤纸包好, 装入索氏抽提器中用二氯甲烷和甲醇混合溶剂(6:4)进行抽提, 抽提温度 50℃, 时间 72 小时, 直至无色为止。将抽提液在旋转蒸发器上浓缩, 转移至已称量的干净的 2ml 细胞瓶中, 干燥后称量, 得到抽提物的重量。将抽提物加入石油醚, 静置过夜, 过滤, 沉淀物为沥青质。过滤清液用硅胶(150℃活化 4 小时)和氧化铝(500℃下活化 5 小时)填充柱进行族组成分离(100mg 样品用 10g 硅胶和 5g 氧化铝), 用石油醚洗提出烷烃; 二氯甲烷洗提出芳烃; 甲醇洗提出非烃(极性组分)。沉淀物用二氯甲烷溶解后和所获得的洗提液在旋转蒸发器上浓缩, 转移至已称量的干净 1ml 细胞瓶中, 干燥后称量, 得到族组成重量。烷烃用 TSQ70 色谱-质谱-计算机联用仪检测。

3 结 果

表 1 显示了所分析样品的结果, 包括了深度、有机碳含量、氢指数、抽提物含量和族组成。以下将从有机碳含量和氢指数、可溶有机质含量、族组成和烷烃组成几个方面对这所得到的结果进行说明。

3.1 有机碳含量和氢指数

从分析结果得到样品的有机碳含量变化在 0.11%~4.47% 之间。

有机碳含量同沉积相有一定的关系。在粘土沉积物中有机碳含量高, 而在粉砂沉积物中有机碳含量低。这是由于粘土沉积物形成于温暖和湿润的气候条件的湖沼沉积, 有机质输入高且在细颗粒沉积物中保存相对较好, 而粉砂沉积物形成于干冷的条件气候下, 有机质输入低且在粗颗粒沉积物中保存相对较差的缘故。

从热解的最大温度来看, 均在 410℃ 左右, 表明在这个深度中有机质的演化程度极为相近。

一般来说, 氢指数受以下二个因素影响: 一是有机质来源和演化程度, 二是氧化程度。演化程度高, 氢指数低, 氧化程度高, 氢指数就低。在相同的演化程度下, 就只有氧化程度影响氢数。在水深的条件下, 沉积物相对缺乏氧, 造成有机质中氢指数高; 而暴露的情况下, 有机质受到氧化, 氢指数就低。所分析样品氢指数的变化在 0~369 之间。

从分析结果可以看出, 氢指数和有机碳在变化趋势上有一致性, 但在幅度上有一些差别。造成这

一现象可能是由于高的有机碳含量代表了植物生长茂盛, 水位浅, 水生浮游生物少, 相应的氧含量高, 因而有机碳含量高而氢指数相对有机碳来说就低; 随着水位加深, 植物就少而浮游生物多, 而氧含量降低, 因而有机碳含量低而氢指数高。这样的结果同河湖沼的演化过程相一致。从这些分析可以得出, 氢指数的高值代表了水较深、浮游生物较多的环境, 而有机碳含量高代表了气候较温湿、植物生长茂盛的情况。

3.2 可溶有机质含量

从抽提结果来看, 有机抽提物含量在 109~3631 $\mu\text{g/g}$ 之间, 相差非常大。抽提物的含量受有机质丰度、来源和演化程度的控制。在演化程度相似的情况下, 有机抽提物含量受类型和丰度所控制。实验中还发现有有机抽提物颜色从淡绿色至深褐色, 同样品有机质含量的高低极为有关, 其中含有大量的色素, 从其颜色来看这些色素可能为叶绿素。

3.3 族组成

从分析结果可以得出, 样品的烷烃含量为 2~28 $\mu\text{g/g}$, 芳烃含量为 4~31 $\mu\text{g/g}$, 非烃为 16~356 $\mu\text{g/g}$, 沥青质为 5~214 $\mu\text{g/g}$ 。烷烃和芳烃含量均较低, 而非烃和沥青质含量高的结果。这是由于样品的成熟度(演化程度)低, 因而烃类中的极性组分含量高。这样的烃类组成特征在现代沉积物中均已发现。一般来说, 烃类含量高的地段, 有机质的输入高而且保存条件好, 代表温暖、水较深的环境。

3.4 烷烃组成

A 正烷烃

正烷烃的组成和特征可以反映有机质的来源和演化。尽管烷烃在多种有机体中均存在, 但不同来源的有机质有不同的烷烃组成。如浮游植物以短链的正烷烃(C_{15} 和 C_{17})为主, 具有一定的偶碳优势; 高等植物来源的正烷烃以长链的正烷烃(C_{27} 和 C_{29})为主, 具有明显的偶碳优势。工作中分析了样品 L1-1、L1-3、L1-4、L1-5 和 L1-6, 分别代表深度为 135cm、150cm、160cm、170cm 和 180cm。通过 GC-MS 分析, 正烷烃组成通过 $M/Z = 85$ 或 99 的检测而得到。

样品中正烷烃碳数范围为 C_{16} — C_{33} 。从图 1 中可以看出, L1-1(A)、L1-3(B)、L1-4(C)和 L1-6(E)样品正烷烃的主峰均为 C_{23} , 其次为 C_{25} , 烷烃的分布呈单峰, 低碳数烷烃的含量较低; L1-5(D)中主峰为 C_{27} , 其次为 C_{29} 呈单峰分布。样品中高碳

数烷烃呈明显的奇偶优势。特征表明这些有机物主要来自高等植物。

通过计算,表 2 列出了样品正烷烃的 OEP 值,

从表中可以得出,除 Lin1-5 较小外,其他的样品 OEP 均大于 5,呈明显的奇偶优势。从这些数据来看,OEP 值也可以明显地指示环境的变化。在成熟

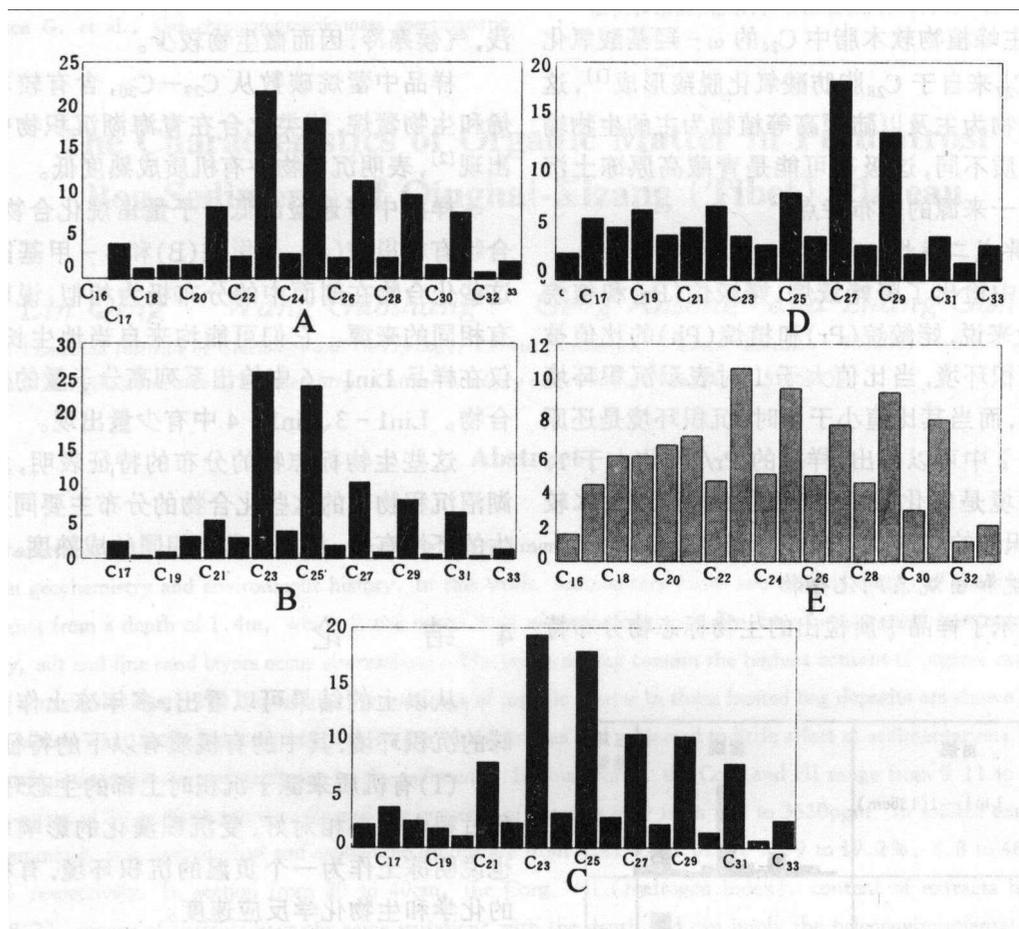


图 2 Q1 孔多年冻土湖沼沉积物中烷烃分布
Fig.2 Distribution of n-alkanes in Q1 bore hole

表 2 样品中烷烃的组成特征、OEP^① 和姥鲛烷(Pr)/植烷(Ph)

Table 2 The Distribution of Alkanes, OEP and Pr/Ph

样 号	深 度 (cm)	岩 性	烷烃分布范围和特征	主峰碳	OEP	Pr/Ph
Lin1-1	135	亚粘土	C ₁₇ -C ₃₃ , 单峰	C ₂₃	6.88	1.06
Lin1-3	150	亚粘土	C ₁₇ -C ₃₃ , 单峰	C ₂₃	7.83	1.04
Lin1-4	160	亚粘土	C ₁₆ -C ₃₃ , 单峰	C ₂₃	5.63	1.78
Lin1-5	170	粉 砂	C ₁₆ -C ₃₃ , 单峰	C ₂₇	2.44	2.65
Lin1-6	180	亚粘土	C ₁₆ -C ₃₃ , 单峰	C ₂₃	5.53	1.57

OEP = $[(C_1 + 6C_{i+2} + C_{i+4}) / (4C_{i+1} + 4C_{i+3})]^{(-1)^{i+1}}$, i 为碳数。

度相同的情况下,由于氧化作用,导致烷烃的氧化分解,使得烷烃的奇偶优势减弱。

样品正烷烃分布的特点同过去的研究结果有许多的不同之处。正烷烃的主峰碳为 C_{23} 和 C_{27} 。正烷烃中 C_{23} 主峰植物软木脂中 C_{24} 的 ω -羟基酸氧化脱羧形成; C_{27} 来自于 C_{28} 脂肪酸氧化脱羧形成⁽¹⁾, 这同以浮游生物为主及以陆源高等植物为主的生物输入沉积有机质不同,这极有可能是青藏高原冻土沉积有机质单一来源的分布特点。

B 类异戊二烯烃

在样品中检出了降姥鲛烷、姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)。一般来说,姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)的比值被用来指示沉积环境,当比值大于1时表示沉积环境是氧化环境,而当其比值小于1时,沉积环境是还原环境。从表2中可以得出,样品的 Pr/Ph 均大于1,说明沉积环境是氧化条件,同沉积的湖沼相、水较浅,因而沉积物的氧逸度较高相一致。

C 藿烷和甾烷系列化合物

图3显示了样品中所检出的生物标志物分布特征。

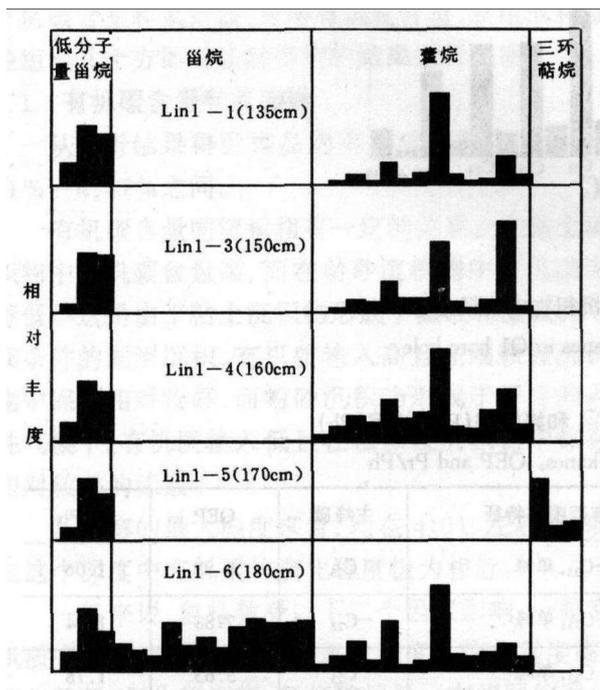


图3 生物标志物分布

Fig.3 The distribution of Biomarkers

从 $M/Z=191$ 检出了样品中的三环藿类和五环三藿类(主要为藿烷系列)化合物。Lin1-1、Lin1-3、Lin1-4 中五环三藿类分布基本相同; Lin1-5 中

没有五环三藿类,只有三环藿类化合物,表明沉积物中的有机质主要由高等植物产生的; Lin1-6 中二者均有出现。五环三藿类(藿烷)主要来自微生物,样品 Lin1-5 中缺少这类化合物,主要原因是水位浅,气候寒冷,因而微生物较少。

样品中藿烷碳数从 C_{27} - C_{30} , 含有较丰富的藿烯和生物藿烷,这类化合物在青海湖沉积物中也大量出现⁽²⁾,表明沉积物中有机质成熟度低。

样品中普遍检出低分子量甾烷化合物,这些化合物有雄甾烷(A)、孕甾烷(B)和4-甲基甾烷(C)。这些化合物在剖面中的分布极为相似,说明它们具有相同的来源。它们可能均来自当地生长的植物。仅在样品 Lin1-6 中检出系列高分子量的甾烷类化合物。Lin1-3、Lin1-4 中有少量出现。

这些生物标志物的分布的特征表明,多年冻土湖沼沉积物中的这些化合物的分布主要同有机物产生的环境有关,并且均具有相同的成熟度。

4 结 论

从以上的结果可以看出,多年冻土作为一个特殊的沉积环境,其中的有机质有以下的特征:

(1)有机质来源于沉积时上部的生态环境,在沉积过程中保存相对好,受沉积演化的影响较小。这也说明冻土作为一个负温的沉积环境,有相对缓慢的化学和生物化学反应速度。

(2)Q1孔沉积物中有机质由于具有相同的热解温度和相似的未成熟的生物标志物分布,因而剖面中有机质均具有相似的成熟度且成熟度均较低。

(3)有机碳含量、氢指数和可溶有机质含量的高低及特征取决于当时的生物产率和保存条件。在细粒沉积物中它们的含量均高而在粗粒的沉积物中相对较低。从可溶有机质含量的特征还可得出这些有机质中非烃和沥青质含量较高,且还有叶绿素的出现,表明有机质具有低的成熟度和高等植物来源的特征。

(4)烷烃的组成代表了高等植物来源的有机特征, OEP 值均大于2, Pr/Ph 均大于1,表明沉积环境为氧化条件。生物标志物的分布特征主要由沉积环境所决定,可用以指示环境的特征和变化。

本研究是在傅家谟院士和程国栋院士指导下完成,取样工作得到王绍令老师和格尔木站同志的帮助,样品分析得到中国科学院广州地球化学所有

机地球化学国家重点实验室支持,特此表示感谢。

参 考 文 献

[1] Eglinton G. et al., Gas chromatographic-mass spectrometric

studies of long chain hydroxy acids II. The hydroxy acids and fatty acids of a 5000-year-old lacustrine sediment. *Tetrahedron* 24, 1968, 5929~5941.

[2] 范璞等. 青海湖近代沉积物生物地球化学. 青海湖近代环境的演化和预测, 北京: 科学出版社, 1994, 168~224.

The Characteristics of Organic Matter in Permafrost Bog Sediments of Qinghai-Xizang (Tibet) Plateau

Lin Qing¹ Wang Guoshang¹ Geng Ansong² and Zhang Gan²

1 (Lanzhou Institute of Glaciology and Geocryology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

2 (Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract

The characteristics of organic matter in permafrost bog sediments of Qinghai-Xizang (Tibet) Plateau may provide special information on geochemistry and environment history. In this work, sedimentary facies and organic matter of shallow frozen lacustrine sediments from a depth of 1.4m, which is the upper limit of permafrost to 4.5m have been studied systematically. In this profile, clay, silt and fine sand layers occur alternatively. The layers of clay contain the highest content of organic matter and those of fine sand contain the least. The important characteristics of organic matter in these frosted bog deposits are shown as follows: 1) the organic matter was of simple source which came from local grasses and subjected to little effect of sedimentation; 2) the components were relatively stable once after frozen in the sediments. In this profile, the Corg and HI range from 0.11 to 4.77 and 0 to 369 in the section of 20 to 40cm respectively and the contents of extracts vary from 108 to 3630ppm. In soluble extracts, content of alkane, aromatic, non-hydrocarbon and asphaltene groups are from 0.21 to 15.62%, 0.79 to 19.2%, 3.8 to 46.55% and 2.0 to 26.9% respectively. In section from 20 to 40cm, the Corg, HI (hydrogen index), content of extracts by CH₂Cl₂ and methanol (8:2), groups of extracts have the same variations with the depth and can imply the paleoenvironmental changes. The OEP and Pr/Ph high than 2 and 1 respectively, indicating that the sedimentary environment was in oxidation. The distribution of diterpane and hopane vary clearly with the depth and may be a good indicator to environment. Especially, the biomarkers such as pigment and diterpane may help reconstruct the paleoenvironment and imply the change of environment.

Key Words Organic matter Bog sediment Permafrost Qinghai-Xizang plateau