文章编号:1000-0550(2009)01-0142-05

青藏高原东北部全新世泥炭正构烷烃的生物记录

郑艳红¹² 周卫健² 谢树成³

(1西北大学地质学系大陆动力学国家重点实验室 西安 710069
2中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室 西安 710075,
3中国地质大学生物地质与环境地质教育部重点实验室 武汉 430074)

摘 要 通过对正构烷烃分布特点的系统分析,恢复了青藏高原东北部全新世以来泥炭的生物记录。正构烷烃 nC₃和 nC₃相对含量在泥炭序列中呈现的规律性变化揭示出,在全新世期间因气候的变化幅度不同而引起了生物形态种 或化学种的取代,即当气候变化幅度大时,沼泽地可能出现了水生植物和陆生植物群落之间的相互演替;当气候波动 小时,则出现了分子(化学)种之间的相互取代。将这一研究结果与同一地区的孢粉资料对比、验证,分析了它们之间 的差异性,提出了类脂分子化石可作为恢复植被的有效工具,与孢粉相结合,可获取更为全面的植被演化历史。这一 研究为青藏高原地区全新世以来的有关生物学信息提供了新的证据。

关键词 青藏高原东北部 全新世泥炭 正构烷烃 生物记录 第一作者简介 郑艳红 女 1976年出生 讲师 第四纪地质学 E-mail yarhongzheng@163.com 中图分类号 P534.63 P593 文献标识码 A

已有的研究表明,青藏高原东北部全新世泥炭所 记录的百至千年尺度的气候波动具有全球的一致 性[1~9],是研究全球气候变化的理想地质记录。通过 对泥炭纤维素碳、氧同位素[15]、腐殖化度[3]、灰度和 总有机碳[45]等代用指标的研究,呈现了该地区全新 世气候变化的总体面貌,揭示了亚洲季风在百至千年 尺度上的不稳定性。但这些多集中于季风气候演化 的研究,极少涉及生物学方面的讨论。生物变化是环 境变化最为直接和敏感的反映,过去从孢粉记录对青 藏高原东北部全新世植被及气候变化做过一些研 究^[6~8],但孢粉记录通常反映了区域性植被的变化过 程,而且孢粉组合中一些花粉常表现出超代表性,有 可能掩盖了植被变化的真实信息。近年来,国际上在 运用分子化石解释第四纪植被及气候变化方面做了 大量工作,取得了可喜的成果^[9~16]。分子化石的原 地保存特点为恢复当地生物变化提供了可靠依据。 作者选择有代表性的青藏高原东北部地区全新世泥 炭,运用分子化石这样一个有效工具进一步充实该区 泥炭记录的生物演替及其环境变化信息,这对于了解 青藏高原地区生态系统对气候环境变化的响应具有 十分重要的科学意义。

1 采样地点和实验方法

青藏高原东北部地区的泥炭是中国最大的高原 泥炭沼泽,区内年平均气温06~1.2℃,年平均降水 量为 560~860 mm 属亚高山草甸草原带。现代植被 类型多样,主要为高山草甸、亚高山草甸、沼泽及莎草 和禾草等杂草草甸。沼泽植物由草本组成,数量庞 大,是组成泥炭沼泽植物的优势种。主要建群种为苔 草属(Carex)、藏蒿草(Kobresia tibetica)、眼子菜属 (Potamogeton)、狸藻(Utricularia vulgaris)、水麦冬属 (Trigbchin)等被子植物,其中单子叶被子植物如木 里苔草 (Carex muliensis)为现今优势种。在海拔较高 的山丘上生长着稀疏的灌丛,山地沟谷阴坡有常绿针 叶林呈块状分布,主要树种有云杉属(Pime)、冷杉属 (Abies),还有少量的阔叶树栎属 (Quercus)和桦属 (Betula)等^[67]。采样地点位于红原县城南偏东 2 km 处(32°48′N 102°32′E)海拔3505m。泥炭沉积的 最大厚度发育在沉积盆地边缘的缓坡上,故泥炭水源 主要受大气降水控制。我们在该缓坡处挖一剖面,总 厚 4.5m。4m以上为棕色至黑棕色连续沉积(其间 无其他如粘土、亚粘土、亚砂土等细粒沉积物)的泥 炭,含大量未分解的植物残体。4m以下为灰绿色淤

①国家自然科学基金项目(批准号: 40531003 40121303 40523002和 40602004)和国家重点基础研究发展规划项目(批准号: 2004CB720200)以及 黄土与第四纪地质国家重点实验室开放基金(SKLLQG0608)共同资助。 收稿日期: 2007-11-05 收修改稿日期: 2008-01-18

泥。在 4.03~4.30m处,淤泥颜色变为深棕色。我 们连续采集了柱状样,运回实验室进行 1 m间距分 样。该泥炭剖面已进行了可靠的年代学分析^[5](图 2)。

样品风干后,粉碎至 80目以下,采用氯仿(进口) 在超声器中萃取 15分钟,连续超声 5次,将抽提 液浓缩衡重后,用层析柱法分离出饱和烃、芳烃和非 烃。其中饱和烃直接进行仪器分析,而非烃组分经 BSTFA硅烷化后,用于气相色谱一质谱(GC-MS)分析。

GC-MS分析采用 HP6890 型气相色谱与 HP5973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 µm),始温 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 1µ1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℃。正构烷烃的鉴定主要依据 GC-MS分析的质 谱图以及标准样品。

2 正构烷烃分布及生物记录

经 GC-MS分析得知, 青藏高原东北部泥炭正构 烷烃分子化石碳数分布范围为 C₁₅ ~C₃₅, 低碳数 (< C₂₀)含量较低, 主要以高分子量为主, 说明输入于沼 泽地的生物主要是高等植物, 细菌、藻类等低等生物 的贡献较少^[14]。在中高碳数化合物中, 除了 nC₃₁基 本上在所有深度处含量较高外, nC₂₅在某些深度处也 高, 甚至为主峰化合物 (图 1)。相对含氧分子化石 (酸和醇)而言, 正构烷烃是最不易遭受沉积后改造 作用的一类分子化石^[15], 特别是, 正构烷烃的中碳数 (C₂₃, C₂₅)、高碳数 (C₂₇, C₂₉, C₃₁)分子对原始信息的 获取和解释具有很重要的意义, 已开始在全球变化研 究中得到了一定程度的应用^[11,16]。

有意义的是,虽然在整个剖面中 C₂₇ C₂₉, C₃₁的 相对含量较高,但是在某些时期或深度确实存在着 C₂₅与 C₃₁的相互取代。我们对中高碳数正构烷烃进 行相关性分析,发现 C₂₃与 C₂₅之间相关性较显著,相 关系数 R达 0 93, C₂₇、C₂₉和 C₃₁之间也具有明显的相 关性,相关系数 R分别为 0.97、0 87和 0 93 置信度 均高于 99%,但是, C₂₃与 C₂₅和 C₂₇等之间的相关性比 较差 (表 1)。故不难推断正构烷烃 C₂₃、C₂₅与 C₂₇、 C₂₉、C₃₁可能具有不同的生物来源。

现代分子有机地球化学已经证实,以中碳数 C₂₃ 和 C₂₅为优势的正构烷烃往往与水生植物和苔藓植物

有关,而陆生植物的正构烷烃分布主要为高碳数 C27, C29, C31^[10 17~19]。因该区沼泽环境中无藓类植物发 育,故首先可排除这一生物来源。早期 Cranwell也认 为高含量的中链正构烷烃可能是木本高等植物或水 生大型植物的贡献^[20]。 Oros等研究美国西北部沿岸 地区优势植被针叶林的叶腊类脂物发现,一些针叶林 的正构烷烃以 nC23或 nC25为主峰化合物^[2]]。与同一 地区的孢粉结果相比较,发现在中碳数 nC23及 nC25含 量相对较高的时期, 孢粉组合中以云冷杉等针叶林为 主导性植物,少数层位以莎草科为优势^[6]。这似乎 说明 nC₃或 nC₅正构烷烃可能来自该区针叶木本高 等植物如冷杉属等的直接贡献,但是青藏高原东北部 地区与美国西北部沿岸地区具有完全不同的生态环 境,因为在活的生物体中,正构烷烃对微环境、微气候 的变化反应比较敏感^[22],例如,风力强弱、雪与冰的 覆盖程度等的不同都会影响它们的分布特征、组成与 含量^[23]。因此,这两个地区针叶林所产生的正构烷 烃分布特征,特别是主峰化合物应该不同。另一方 面,我们还分析了本区现代植物木里苔草(Carex muliensis)的正构烷烃,发现其以 nC_{31} 为主峰,该植物是 目前红原地区沼泽地表的典型优势植物。依此看来, 本泥炭正构烷烃以 C31或 C5为主峰的分布模式 (图 2),很可能反映了输入于泥炭沼泽环境中除陆生草 本植物外,水生植物也不同程度地贡献于其中。而且 在某些深度,中高碳数的正构烷烃相对含量均高,这 一多样性的分布特征也表征了泥炭发育时沼泽环境 中生物输入的多样性,即在不同的气候条件下沼泽植 物属种之间可能发生了相互取代。这些正构烷烃分 布特点所表现出的植被、生态意义可能是生物活动对 气候变化的反映。

表 1	中	高碳数正构烷烃之间的相关系数 (R)特征						
Table	e 1	Correlation coefficients (R) of mid-high						
carbon number n-alkanes								

	C ₂₃	C ₂₅	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁
C 23	1	0. 93	0 31	0 28	0. 28
C 25	0. 93	1	0 46	0 44	0.43
C 27	0.31	0.46	1	097	0.87
C 29	0. 28	0.44	0 97	1	0. 93
C 31	0. 28	0. 43	0 87	0 93	1

由图 1可知,在新仙女木时期,主要以 C₃₁为主峰,C₂₉为次主峰,说明此时期气候干冷,沉积环境主要发育陆生草本植物。在全新世期间,特别是约

8000 yr BP(校正年龄)以后, 正构烷烃的主峰化合物 多在 C_{25} 和 C_{31} 之间相互变化。研究表明, 青藏高原东 北部地区的泥炭记录在全新世期间存在多次冬、夏季 风相互消长事件, 气候波动频繁, 幅度较大, 并且与全 球气候变化基本一致¹³⁴。由此可见, 气候的大幅度 波动可能引起了植被的演替, 从而导致正构烷烃主峰 化合物的变化。当 nC_{25} 为主峰时, 说明气候暖湿, 季 风降水增加, 在沼泽地中可能出现水生植物; 当气候 变冷变干时, 正构烷烃主峰从 nC_{25} 变为 nC_{31} , 泥炭地 发育以陆生草本为主的沼泽植物。在一些时期, 出现 nC_{31} 和 nC_{25} 的双峰型分布特征, 说明沼泽地可能同时 出现水生植物和陆生植物的混合输入。



图 1 不同时期泥炭地层中泥炭正构烷烃的分布 (孢粉资料来自文献[6])



除此之外,正构烷烃主峰化合物的变化也可能是 生物对环境条件的生理反应,即环境条件变化引起生 物在合成类脂物分子时,其不同组分的相对含量发生 变化。正如 Baber所指出的"当生物生活环境发生 长期微小的变动时,与环境有关的某些类脂物将会随 之变化,但不会引起植被的取代,只有当环境压力超 过了生态系统的缓冲能力时,才会出现植被的变 更"^[24]。这已在现代分子有机地球化学和泥炭沉积 中得到了证实^[3 26]。例如,该研究最为显著的是苔 藓植物 Sphagrum 属的某些种随地理位置(气候、纬 度)的变化,其正构烷烃 C₂₃和 C₃₁的相对含量会发生 变化,但苔藓植物种并未改变^[25]。据此可推出,如果 nC₂₅和 nC₃₁来源于同一种生物,则正构烷烃主峰碳数 之间的变化很可能是因气候变化而引起的正构烷烃 碳数(分子种)之间的相互取代,而这种气候变化的 幅度并未引起植被的更替。

由上分析可知,不论是生物形态种(植物种)的 相互取代还是生物化学种(分子种)的取代,正构烷 烃分布的这种百年至千年尺度的变化都是由生物所 处的环境条件变化所引起的,只是变化的幅度不同而 己,同时也揭示出泥炭沼泽生态环境的频繁变化及其 对气候的敏感响应。

3 与孢粉记录的对比

青藏高原东北部地区的孢粉研究揭示出,在新仙 女木时期及全新世过渡期,莎草占优势,蒿有一定数 量,在早全新世(9.4~4.05 ka BP),云冷杉占绝对 优势,到晚全新世(4.05 ka BP),莎草花粉具明显优 势,云杉急剧减少并稳定在最低位置,森林呈岛状分 布,亚高山草甸、灌丛草甸面积进一步扩大^[6]。

而从正构烷烃的分析结果发现,无论是木本植物 如冷杉 Abies还是草本植物如莎草科 Cyperaceee 占 优势的时期,正构烷烃有以 nC₃₁为主峰,也有以 nC₂₅ 占优势 (图 1)。另一方面,依据常规,C₂₇和 C₂₉与木 本植物有关,而 C₃₁和 C₃₃是草本植物的标志^[17~19]。 据此,揭示木本和草本植物相对变化的正构烷烃分子 (C₂₇ +C₂₉)/(C₃₁ +C₃₃)比值显示,在约 9 000~4 000 cal yr BP期间,木本植物减少,草本植物相对增多 (图 2)。而几乎与此同时,孢粉分析显示木本植物为主 要建群种^[6],显而易见,孢粉和正构烷烃揭示的生物 信息存有很大差异。已经证实,利用类脂分子化石能 反映不同的植被类型 (如木本和草本)^[15 27],那么,正 构烷烃与孢粉结果之间的差异究竟是什么原因造成 的?

众所周知,正构烷烃在沉积环境中经受某些变化 是可能的,但这可通过各个分子化石同系物及其参数 的变化来验证和评价,故并不能成为解释其与孢粉揭 示的古植被信息的差异性原因。由此看来很可能是



Fig 2 ¹⁴C chronostratigraphy of the peat profile and

the age trends of $(C_{27} + C_{29}) / (C_{31} + C_{33})$

以下几个因素造成的:其一,正构烷烃是生物有机体 遗留下来的痕迹,容易保存、目分布广泛;而孢粉在一 些地层中保存不好,且一些属种如松易被远距离搬 运。正构烷烃主要来自植物残体,比孢粉大的植物碎 屑和残体更易被搬运,故正构烷烃主要反映局部或当 地(**bcal**)的植被变化,亦即记录沉积局部(如植物附 近)或原地的植物碎屑(如叶子)的组成;而孢粉则可 能主要反映的是整个区域的(regional)植被的平均信 号,这在以前的研究中也有所证实[12]。由此可得出, 青藏高原东北部地区的泥炭冷杉等木本孢粉很可能 来自周围山地,这与现代植物的调查研究一致;而正 构烷烃主要记录泥炭沼泽环境中的植物群落。其二 孢粉属种的确定主要是基于形态学研究,是形态种: 分子化石 (如正构烷烃)主要基于其化学成分和基 因,是化学种(或分子种)。这两种类型的种不完全 相同。现代生物学中就有很多形态种不变而化学成 分发生变化的例子,而且已经证实某些分子种在反映 环境条件变化上比形态种更加灵敏^[24 26],这在现代 生物学中已发现了许多类似的例子[19 25 26 28]。

综上所述,基于化学种的正构烷烃可精细地反映 出沉积序列中生物、气候的演替信息,在揭示就地生 物演替和生态环境变化方面具有很大的优越性,同时 也说明,正构烷烃的分布特征可以弥补孢粉分析的不足,将正构烷烃指标与孢粉资料相互结合、验证,可以获得研究区更为详细的植被、生态环境演化序列。

致谢 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地 质教育部重点实验室(GC-MS实验室)对实验工作 给予了极大支持,在此深表感谢,同时也感谢审稿专 家对本文提出的修改建议。

参考文献 (References)

- Hong Yetang Liu Dongsheng Jiang Hongbo et al Evidence for solar forcing of climate variation from ³⁸O of peat cellulose[J]. Science in China (Series D), 1999, 29 (6): 527-531
- 2 Hong Y T Hong B Lin Q H et al Correlation between Indian Ocean summer monsoon and North Atlantic climate during the Holocene[J]. Earth and Planet Science Letters 2003 211, 371-380
- 3 王华, 洪业汤, 朱咏煊, 等. 青藏高原泥炭腐殖化度的古气候意义 [J. 科学通报, 2004 49 (7): 686-691 [Wang Hua Hong Yetang Zhu Yongxuan et al Humification degrees of peat in Qinghai-X izang Plateau and palæoclimate change [J]. Chinese Science Bulletin 2004 49(5): 514-519]
- 4 Yu Xuefeng Zhou Weijian Lars G Franzen et al High-resolution peat records for Holocenemonscon history in the eastern Tibetan Plateau(J). Science in China (Series D), 2006 49(6): 615-621
- 5 周卫健, 卢雪峰, 武振坤, 等. 若尔盖高原全新世气候变化的泥炭 记录与加速器放射性碳测年[J]. 科学通报 2001, 45 (12): 1040-1044 [ZhouWeijian Lu Xuefeng Wu Zhengkun et al Peat record reflecting Holocene climatic change in the Zoige Plateau and AMS radiocarbon dating J. Chinese Science Bulletin 2002 47 (1): 66-70]
- 6 王富葆,韩辉友,阎革,等.青藏高原东北部 30ka以来的古植被与 古气候演变序列[J].中国科学(D辑),1996 26(2),111-117 [Wang Fubao Han Huiyou Yan Ge et al. The evolution sequence of paleovegetation and paleoclimate in the northeastern Tibetan Plateau [J]. Science in China (Series D), 1996 26(2), 111-117]
- 7 王曼华. 若尔盖高原区泥炭地的孢粉组合及古植被与古气候[J]. 地理科学, 1987 7 (2): 147-155[Wang Manhua The pollen assamblage and palaeovegetation / palaeoclimate of the peat in the Zoig Plateau(J). Scientia Geographica Sinica 1987, 7(2): 147-155]
- 8 王燕,赵志中,乔彦松,等. 川北若尔盖高原红原泥炭剖面孢粉记录 的晚冰期以来古气候古环境的演变 [J]. 地质通报,2006 25(7), 827-832 [Wang Yan, Zhao Zhizhong Qiao Yansong et al Palaochimatic and palaoenvironmental evolution since the late glacial epoch as recorded by sporopollen from the Hongyuan peat section on the Zoige Plateau northern Sichuan, China [J]. Geological Bulletin of China 2006 25(7), 827-832]
- 9 Brassell S G Eglinton G Marlove I T et al Molecular stratigraphy a new tool for climatic assessment J. Nature 1986 320, 129-133
- 10 Huang Y S Street Perrott F A Perrott R A, et al Glacial-integlacial environmental changes inferred from molecular and compound-specific ¹³C analyses of sediments from Sacred Lake Mt Kenya[J].

Geochinica et Cosmochinica Acta 1999 63(9): 1383-1404

- 11 Xie \$ Nott C J Avsejs L A et al Molecular and isotopic stratigraphy in an ombrotrophic mire for palaeoclimate reconstruction [J]. Geochinica et Cosmochinica Acta 2004 68 2849-2862
- 12 Farrimond P, Flanagan R L Lipid stratigraphy of a Flandrian peat bed (Northumberland, UK); comparison with the pollen record [J]. The Holocene 1996 6 69-74
- 13 Fisher E, Frank Q, Rebecca W, et al Molecular marker records of land use change [J]. Organic Geochemistry 2003 34 105-119
- 14 郑艳红,周卫健,谢树成.若尔盖高原全新世气候序列的类脂分 子化石记录 [J. 第四纪研究, 2007 27(1): 108-113 [Zheng Yanhong ZhouW eijian Xie Shucheng Fossil records of lipid molecules from Holocene peat in Zoige Plateau (J. Quaternary Sciences 2007 27(1): 108-113
- 15 Meyers P A, Ishiwatari R, Lacustrine organic geochemistry, an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sedinents J. Organic Geochemistry 1993, 20, 867-900
- 16 Yarhong Zheng, Weijian Zhou, Philip A Meyers, et al. Lipid biomarkers in the Zoige-Hongyuan peat deposit indicators of Holocene climate changes in West China [J. Organic Geochemistry 2007, 38 1927-1940
- 17 Rieley G. Collier R. J. Jones D.M. et al. The biggeochemistry of Ellesmere Lake UK-I Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary record J. Organic Geochemistry 1991, 17, 901-912
- 18 Ficken K J Barber K E, Englinton G. An n-alkane proxy for the sedin entary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes [J. Organic Geochemistry 2000 31; 745-749
- 19 Nott C J Xie S C Avseijs L A, et al n-alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic

variations[J. Organic Geochemistry 2000 31, 231-235

- 20 Cranwell PA Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad a small productive lake [J. Organic Geochemistry 1984a 7; 25-37
- 21 Oros D.R. Standley L.J. et al. Epicuticular Wax Compositions of Predominant Conifers of Western North America [M]. Verlag der Zeitchrift für Naturforschung Tübingen 1999: 17-23
- 22 Prasad R B N Gülz P G. Developmental and Seasonal Variations in the Epicuticular Waxes of Beech Leaves (Fagus Sylvatica) [M]. Zeitschrift fir Naturforschung 1990 45 805-812
- 23 Rieley G, Welker J M, Callaghan T V, et al Epicuticular waxes of two arctic species compositional differences in relation to winter snow coverf J. Phytochemistry 1995 38, 45-52
- 24 Barber K E PeatStratigraphy and Climatic Change A Palæcecological Test of the Theory of Cyclic Peat Bog Regeneration [M]. Balkema Kotterdam 1981
- 25 Ficken K J Barber K E, Eglinton G, et al Lipid biomarker ∂3C and plantmacrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia [J. Organic Geochemistry 1998 28, 217-237
- 26 谢树成, Evershed R P. 泥炭分子化石记录的气候变迁和生物演替 的信息 [J]. 科学通报, 2001, 46 (10), 863-866 [Xie Shucheng Evershed R P. Peat molecular fossils recording paleoclimatic change and organism replacement [J]. Chinese Science Bulletia 2001, 46 (20) 1749-1752]
- 27 Cranwell P A Eglinton G Robinson N Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments [J]. Organic Geochemistry 1987, 11, 513-527
- 28 BaasM Pancost R van Geel B et al. A comparative study of lipids in Sphagnum species J]. Organic Geochemistry 2000 31: 535-541

Organism Records of Hobcene Peat n-Alkanes in the Northeastern Qinghai-Xizang Plateau ZHENG Yan-hong² ZHOU Wei-jian² XIE Shu-cheng³

(1. State Key Laboratory of Continental Dynamics Department of Geology Northwest University X1 an 710069; 2 State Key Lab of Loess and Quaternary Geology Institute of Earth Environment. Chinese Academy of Sciences X1 an 710075

3. Key Laboratory of Biogeology and Envirorm ental Geology M inistry of Education China University of Geosciences W uhan 430074) A bstract The distribution of the n-alkanes in the Hongyuan peat core of the northeastern Qinghai-xizang Plateau was systematically analyzed based on the GC MS analysis. The organism records during the Holocenewere reconstructed in this region. The regular variation between the dominant C_{25} and C_{31} in -alkanes concentration in the peat core reveal that the peat swamp possibly occur the replacement of the morphologically-based species or the chemically-based species during the Hobcene This replacement might be the result of climatic change When the climate fluctuates largely the swamp possibly appears the replacement between aquatic plants and the terrestrial plants. On the contrary when the clinate has a small variation, the chemically-based species will present replacement. The results are compared with pollen records in the same region. The discrepancy between the n-alkanes and pollen records was analyzed. One of reason is the n-alkanes mainly record the composition of plant debris deposited locally the pollen assemblage is more an average signal of the flora over a wider area. The results give a new proof for the biology information of the Hobcene in the Qinghai Xizang Plateau The author also proposes lipid biomarkers (such as n-akanes) can be viewed as the effective tool of vegetation reconstruction together with the pollen, and will gain the detailed vegetation evolution history.

Key words the northeastern Qinghai-xizang Plateau the Holocene peat n-alkanes organism record