柴达木察尔汗湖贝壳堤剖面长链支链烷烃及其古环境意义

张虎才[①②] 常凤琴[②*] 李 斌[②] 雷国良[②] 陈 玥[②] 张文翔[②] 牛 洁[②]
樊红芳[②] 杨明生[②]

(① 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008; ② 西部环境教育部重点实验室, 兰州大学资源环境学院, 兰州 730000.
* 联系人, E-mail: changfq03@lzu.cn; changfenqing@163.com)

摘要 系统地分析了中国柴达木盆地察尔汗湖贝壳堤剖面中的生物标志化合物, 在古湖泊沉积中检测出含季碳的长链支链烷烃 A~C 系列化合物, 分别被确定为 5,5-二乙基烷烃、6,6-二乙基烷烃、5-丁基, 5-乙基烷烃系列, 它们的相对丰度表现为 A > B > C. 根据 A, C 系列为奇数碳分布, B 系列为偶数碳分布, A 系列的高值区域对应于 B 和 C 系列的高值区域的特征, 认为 A, B 和 C 来自相同生物源. 根据在剖面下部 A 系列丰度较低, 而在剖面上部湖泊咸化过程中 A 系列丰度较高来判断, 该系列化合物来自更适宜湖泊咸化过程中所存在的某种喜热的菌藻类. 从研究剖面变化趋势来看, 湖泊早期输入的有机质成熟度较高, A 系列 C_{23} 为主峰, 湖泊发育和晚期低成熟有机质比较丰富, 其主峰碳有向高碳数转移的趋势. 在剖面中 A25/nC$_{25}$ 比值在湖泊发育过程中其相对丰度存在明显差异, 反映了柴达木盆地该阶段湖泊演化过程与气候环境的特殊性, 表明这类支链烷烃的分布特征可能记录了湖泊演化历史过程中的环境信息, 这对恢复与重建剖面记录的气候环境具有十分重要的意义.

关键词 柴达木盆地 贝壳堤 湖相沉积 长链支链烷烃 古环境

沉积物中的生物标志化合物可以提供古植被、古温度、古降水量、古大气CO_2浓度、古季风变化等气候环境信息 [1], 在全球气候变化研究中有着广泛的应用前景 [2~7]. 正构烷烃C_{27}/C_{31}值变化可反映木本和草本植物的相对丰度, 这已在网纹红土、泥炭、现代土壤和沉积物等载体的研究中得到证实 [8~10]; 在古沉积环境研究中, $C_{15\sim21}/C_{22\sim33}$值反映低等菌藻类生物与高等植物的相对变化 [8~10]; 大洋沉积物中长链不饱和酮的不饱和度被认为是古海水表面温度的代用指标之一 [11,12]; 而陆相咸水湖和盐湖中长链烯酮不饱和度($U_{37}^{K'}$)与湖水年平均温度之间存在较好的相关性 [13]; 在古季风研究方面, 正构烷烃C_{17}/C_{29}比值清晰地反映了夏季风和冬季风的相对变化 [14].

在新的生物标志化合物研究中, 含季碳的长链支链烷烃系列(BAQCs)是一类研究较少、具特殊结构的化合物. 国外已鉴别出并进行了研究的主要有A~D四个系列的化合物, 它们分别为二乙基取代和乙基、丁基同位取代的烷烃系列. 其中 5,5-二乙基烷烃(A)系列化合物分布广泛, 在前寒武纪沉积物、二叠纪碎屑岩火山碎屑沉积物、森诺曼阶和土仑阶的黑色页岩以及全新世蓝菌和海藻类载体中均检测到此系列化合物 [15~19]. 6,6-二乙基、5-丁基, 5-乙基、6-丁基, 6-乙基烷烃(B~D)系列化合物分布较少, 通过合成标样的对比研究, 在黑色油页岩中发现过B, C系列 [20], 在中元古-晚元古代海相沉积物研究中也有关于A~D系列支链烷烃及其化学结构、奇偶碳数分布特征和可能的生物源的报道 [21,22], 从这类化合物特征碳数分布来看, 它们指示了明显而特殊生物来源. Kenig等人 [23]通过研究认为, 在古环境样品中检测出的这类长链支链烷烃可能为生活在氧化还原作用过渡带某种非光合作用的喜热细菌, 这类喜热细菌对环境要求不但十分苛刻, 而且十分敏感, 寒冷的气候环境会导致它们的迅速减少以至灭绝. 因此它的存在指示了温暖的环境条件. 这对从微生物的角度探讨湖泊沉积环境、进而深入研究不同地域沉积环境的差异性有着十分重要的意义. 再者, 由于中国对这类化合物的研究目前还比较薄弱, 在湖相沉积中还未见有关此类生物标志物的研究报道, 本研究也填补

2006-10-19 收稿, 2007-01-31 接受
中国科学院“百人计划”、国家自然科学基金(批准号: 40371117)和国家自然科学创新群体基金(批准号: 40421001)资助项目

了该方面的空白. 同时, 为深入探讨中国西部干旱-干寒区深海氧同位素 3 阶段中晚期大湖[24~26]期形成气候环境的解释提供宝贵的证据.

柴达木盆地察尔汗湖贝壳堤是到目前为止在柴达木盆地发现的惟一大型贝壳堤. 该贝壳堤位于南霍布逊湖东南约 40 km 察尔汗古湖东南缘, 地理坐标为 36º30′N, 96º12′E. 贝壳堤裸露地表且高出地面约 2~3 m, 顶面海拔高度为 2698~2702 m, 平均约 2700 m, 最宽达 140 m 左右, 东西延伸约 2130 m(图 1). 地层由湖相灰绿色富含 $CaCO_3$ 粉砂及粉砂质黏土组成. 它不但有空间分布清晰, 厚度大的特点, 而且贝壳丰富, 壳体完整且未经明显再搬运和后期改造, 相关生物化石丰富. 本文通过系统分析, 在贝壳堤剖面湖相沉积物中首次检测出含季碳的长链支链烷烃 A~C 系列化合物, 并重点研究了其分布特征、相对丰度和环境意义.

1 样品与分析方法

1.1 样品采集

研究剖面位于 36°30′50″N, 96°12′10″E(图 1), 为一人工开挖剖面, 总厚度为 260 cm(不包括顶部 10 cm 的盐壳). 研究剖面自上而下可分为 2 段 9 层, 其沉积物特征描述如下:

1 段: 以细粉砂为主

第 1 层: 0~55 cm, 以不同颜色的细粉砂为主, 均匀含有大量贝壳化石. 细分如下:

0~27 cm, 灰绿色、棕褐色细粉砂

27~33 cm, 棕绿色, 细粉砂

33~43 cm, 青灰色粉砂、带棕褐色斑点

43~49 cm, 棕褐色夹灰绿色粉砂, 粒度较下部粗

49~55 cm, 灰绿色细粉砂夹棕褐色斑点

第 2 层: 55~112 cm, 灰黄色粉砂, 含有少量贝壳及腹足类化石, 偶见直径 2 cm 砾石, 磨圆度好

2 段: 以粉砂质黏土为主

第 3 层: 112~127 cm, 青灰色粉砂质黏土, 有原生贝壳化石

第 4 层: 127~142 cm, 灰绿色黏土

第 5 层: 142~149 cm, 青灰色黏土层, 夹有原生贝壳化石

第 6 层: 149~185 cm, 青灰色粉砂质黏土

第 7 层: 185~210 cm, 青灰色细粉砂原生贝壳层

第 8 层: 210~254 cm, 细分如下:

210~216 cm, 浅青灰色黏土

216~242 cm, 青灰色-浅褐色粉砂质黏土

242~248 cm, 棕红色细粉砂黏土

248~254 cm, 浅棕色黏土

第 9 层: 254~260 cm, 灰黄色, 细粉砂, 未见底

在野外根据地层变化情况以 2~5 cm 为间距连续采样 90 个. 采样前, 首先将采样工具清洗干净, 采集到的样品及时冷冻干燥并密封保存. 在实验室无尘条件下选取 20 个样品进行生物标志化合物分析, 从下到上分别编号为 S1-S20.

1.2 年代学研究

黄麒等人[27]和陈克造等人[28]曾对该贝壳堤做过描述和分析. 本次我们对重新开挖的完整剖面所获得的样品分别在兰州大学、德国Hannover年代学实验室利用常规 14-C方法和Kiel大学利用AMS方法、在美国明尼苏达大学地质与地球物理年代实验室利用

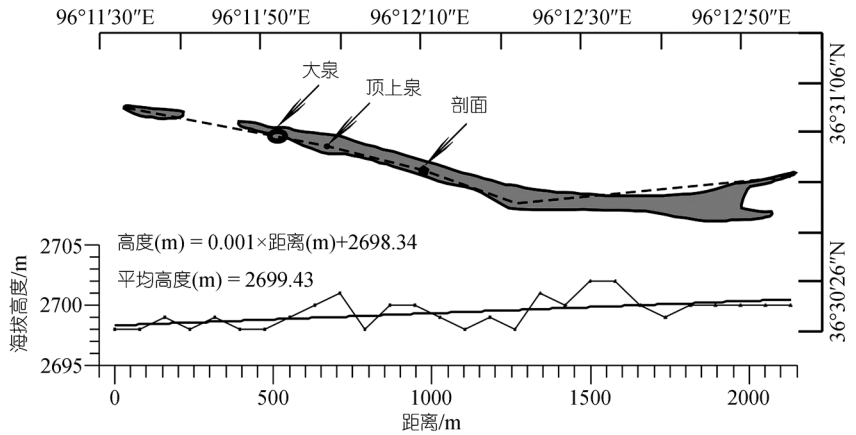

图 1 柴达木盆地察尔汗湖贝壳堤剖面形态及其高度

U/Th 测年技术对样品(石盐晶体、有机质、无机碳酸盐和化石贝壳)进行了年代测定, 共获 40 个年代数据, 通过详细的对比分析重建了剖面年代序列(将另文讨论)并确定研究剖面形成于 39.6~17.8 ka (14-C) BP.

1.3　长链支链烷烃分析

称取样品 30 g, 研磨至 100 目, 采用溶剂-超声波萃取法, 将样品用二氯甲烷∶甲醇(93∶7)混合溶剂浸泡 24 h, 再用超声波常温萃取两次, 每次 20 min, 合并萃取液并过滤, 将滤液浓缩恒重. 由于所得有机物仅有 5~15 mg, 为防止样品中微量组分在分离过程中进一步流失, 不再用硅胶-氧化铝色谱柱分离为族组分. 自然风干并用氯仿稀释后, 直接全组分进行 GC-MS 分析. 所有试剂均为分析纯, 并经重新蒸馏后使用. 空白样品的 GC-MS 谱图中未发现文中所要讨论的有机物组分.

有机质分析在中国科学院地质与地球物理研究所气体地球化学重点实验室完成. 气相色谱-质谱联用仪型号为 HP 6890/HP 5973 N GC-MS. 色谱分析条件: DB-5 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 柱始温 80℃, 以 3℃/min 程序升温至 300℃, 终温恒定 20 min, 进样口温度 300℃, 载气为氦气. 质谱分析条件: 电离方式 EI, 电离能量 70 eV, 离子源温度 230℃, GC-MS 接口温度 280℃.

2　结果与讨论

2.1　长链支链烷烃化合物的结构鉴定

贝壳堤剖面沉积物样品抽提物中发现一类特殊的支链烷烃. 根据色谱峰保留时间、质谱图特征碎片和文献资料谱图 [22]对比进行判识, 共鉴定出A~C三个系列的长链支链烷烃系列化合物: A系列为 5,5-二乙基烷烃(*m*/*z*127); B系列为 6,6-二乙基烷烃(m/z141); C系列为 5-丁基,5-乙基烷烃(*m*/*z*155). 图 2 为该系列化合物的质谱图, 并标有相应的分子结构式. 它们均含有*m*/*z*57, 71, 85, 99 等碎片离子, 且以链烷烃的 5 位或 6 位碳为中心, 有二乙基、乙基丁基等取代基. A~C系列之间质量数相差 14 amu(-CH_2). 各系列同系物取代基的位置不变, 随着链长碳数的增加呈现出一系列化合物.

图 2(a)为 5,5-二乙基十九碳烷烃(A23)质谱图和分子结构式. 从质谱图来看, 特征离子碎片为 127 amu, 这是分子结构式中烷烃 5 和 6 位碳之间断裂而产生的 $C_9H_{19}^+$ 碎片; 此系列化合物易断裂 2 个乙基

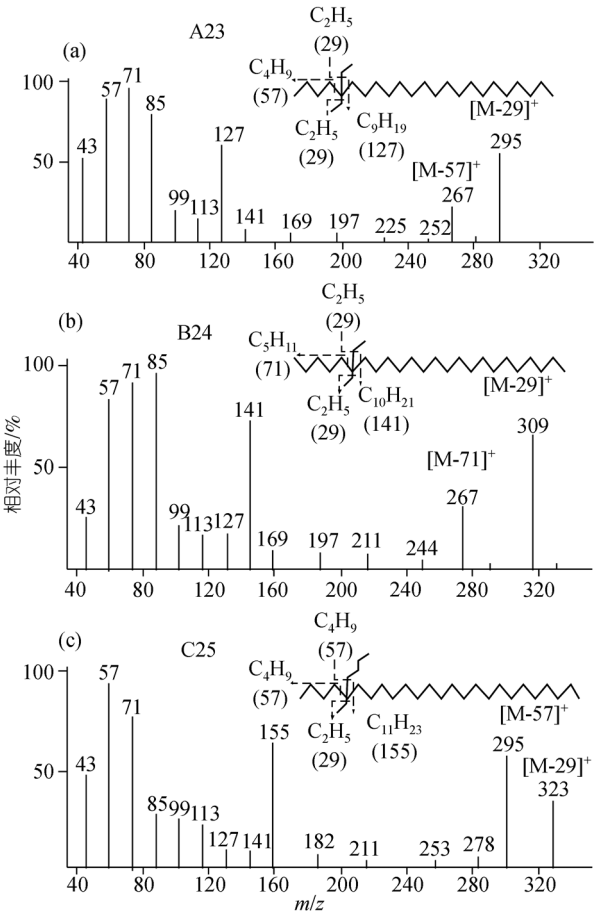

图 2　长链支链烷烃质谱图

(29 amu)和一个丁基(57 amu)碎片, 质谱图显示, $[M-29]^+$(M 代表母体)离子强度正好是$[M-57]^+$离子强度的两倍. 其特征离子碎片和分子结构的化学键断裂方式相互对应, 确定为 5,5-二乙基支链烷烃.

图 2(b)为 6,6-二乙基二十碳烷烃(B24)质谱图和分子结构式. 其特征离子碎片为 141 amu, 这是烷烃 6 和 7 位碳之间断裂而产生的 $C_{10}H_{21}^+$ 碎片; 从分子结构式判断可断裂 2 个乙基(29 amu)和一个戊基(71 amu)碎片, 质谱图显示, $[M-29]^+$离子强度正好是$[M-71]^+$离子强度的 2 倍, 从而确定为 6,6-二乙基支链烷烃.

图 2(c)为 5-丁基,5-乙基十九碳烷烃(C25)质谱图和分子结构式. 其特征离子碎片为 155 amu, 这是烷烃 5 和 6 位碳之间断裂而产生的$C_{11}H_{23}^+$碎片; 从分子结构式判断易断裂一个乙基(29 amu)和 2 个丁基(57 amu)碎片, 质谱图显示, $[M-57]^+$离子强度是$[M-29]^+$离子强度的 2 倍, 从而确定为 5-丁基,5-乙基支链烷烃. 需要说明的是, A系列化合物的结构鉴定基于合成的

5,5-二乙基十九碳烷烃化合物的报道[29]. 而对于B-C系列的鉴定目前仅依据特征碎片、保留时间以及相关报道. 确切的结构鉴定有待于进一步从天然物中分离或合成化合物的比较来确认.

2.2 含季碳长链支链烷烃分布特征和相对丰度

从整个研究剖面样品的分析结果来看, 含季碳长链支链烷烃系列化合物的碳数分布特征是: A, C 系列为奇数碳分布, 而 B 系列为偶数碳分布(图 3). 其相对丰度 A∶B∶C 平均为 1.00∶0.38∶0.17.

图 4 为样品(S-6)正构烷烃和支链烷烃(A~C)的质量色谱图. 由图 4 可见, 在 A~C 系列中, A 系列化合物在研究样品中相对丰度最高, 其谱峰位置在邻近少一个碳的偶数正构烷烃之后. 所有样品中碳数分布区间主要在 C_{19}~C_{33} 之间, 为奇碳数分布. 在整个剖面中正构烷烃的相对丰度变化具有一定的可比性. 所以对于含季碳长链支链烷烃化合物, 可以其与正构烷烃之间比值的变化来判断相对丰度的高低. 因此, 我们选择 A 系列中 5,5-二乙基二十一碳烷烃与正构二十五碳烷烃的比值来进行其相对丰度变化的讨论(B, C 系列峰值低, 不做丰度变化讨论). 从表 1 和图 5 可见, 在剖面 0~119.5 cm, 其比值为 2.91~5.64, 平均值 4.54, 5, 5-二乙基烷烃在此段剖面中丰度较高. 在剖面 119.5 cm 以下该比值为 0.27~0.81, 平均 0.53, 5, 5-二乙基烷烃在此段剖面中丰度较低.

B 系列化合物在研究剖面样品中分布较广, 它存在于绝大部分样品中, 相对丰度次于 A 系列, 谱峰位于正构烷烃相差一个碳数的奇数碳之前(较相临正构烷烃多一个碳数). 所有样品中碳数分布区间主要在 C_{20}~C_{34} 之间, 呈现明显的偶碳数分布. 在研究剖面相对丰度上的变化与 A 系列相一致, 在剖面 0~119.5 cm 丰度相对较高; 在 119.5 cm 以下丰度相对较低.

C 系列化合物在研究剖面样品中分布较少, 它存在于部分样品中, 相对丰度次于 B 系列, 谱峰位于正构烷烃奇数碳和偶数碳之间(较相邻奇数碳正构烷烃多两个碳数), 所有样品中碳数分布区间主要在

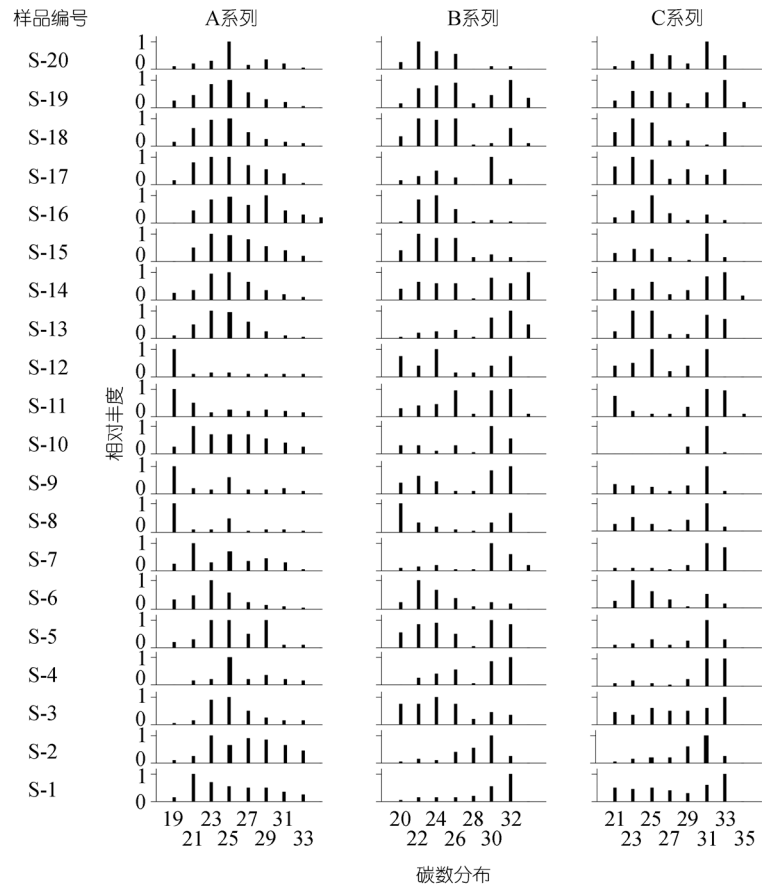

图 3 贝壳堤剖面支链烷烃(A~C)系列分布图

表 1　贝壳堤剖面烷烃特征参数表

样品号	深度/cm	A25/nC_{25}	OEP[a)]	A23/B24
S-20	2	4.57	5.32	1.48
S-19	9.5	4.58	4.98	1.72
S-18	19.5	5.64	2.46	1.83
S-17	53.5	5.23	4.35	2.09
S-16	71.5	4.83	5.69	2.17
S-15	86.5	4.15	5.68	2.30
S-14	98.5	4.43	5.34	2.52
S-13	119.5	2.91	5.12	2.81
S-12	135	0.29	5.43	2.49
S-11	154	0.46	5.87	1.63
S-10	162	0.27	8.21	6.24
S-9	170	0.57	6.34	2.47
S-8	197.5	0.43	4.12	3.63
S-7	211	0.89	3.83	5.64
S-6	213	0.42	3.23	2.31
S-5	217	0.77	1.83	5.61
S-4	239	0.81	1.88	2.52
S-3	243	0.27	1.99	1.29
S-2	249	0.63	2.11	2.49
S-1	255	0.59	1.83	2.82

a) OEP(正构烷烃碳优势指数) = (nC_{27} + 6nC_{29} + nC_{31})/4(nC_{28}+nC_{30})

C_{21}~C_{33} 之间，为明显的奇数碳分布.

2.3　长链支链烷烃的生物来源和环境意义

从种类繁多的生物标志化合物研究来看，长链支链烷烃在脂肪族天然产物中很少出现. 关于它的确切生物来源，目前尚未定论. Maxwell[30]在早期的研究中认为含季碳的非环状生物标志化合物来自海藻类物质. Greenwood等人[22]从中元古-晚元古代海相沉积物检出A~D系列化合物，以其存在于水热体系、厌氧和富含有机物的环境，认为可能来源于某种特殊的细菌. 研究人员通过已有地质载体(表面岩样，岩心，热液水样)中长链支链烷烃的检测[31~35]，认为其具有某些特殊的分布规律，它们总是几组同系物同时出现，而且每个系列均呈现出明显的奇数或偶数碳分布，并且在主链上表现为C_5或C_5, C_6或C_6位的烷基取代，认为这些化合物可能为生物合成来源. 从研究结果来看，目前各种载体检出的A，C系列长链支链烷烃无一例外的为奇数碳分布，而B系列为偶数碳分布. 并且A系列总是在整个长链支链烷烃系列中丰度最高，且在研究载体总离子流图中其相对丰度呈现出A > B > C的规律，所有这些证据都支持该系列化合物来源为某一特定(或统一)的生物源的观点. 尽管长链支链烷烃的特殊生物源还不能确定，但Kenig通过研究长链支链烷烃在古环境样品中的分布特征认为该系列化合物来自某种非光合作用的喜热细菌[22]，这种细菌可能生活在氧化还原作用的过渡带.

在察尔汗湖贝壳堤研究剖面样品中, A, B 和 C 系列的相对丰度变化是相一致的，如图 5 中 A23/B24 值所示, A 系列的高值区域对应于 B 和 C 系列的高值区

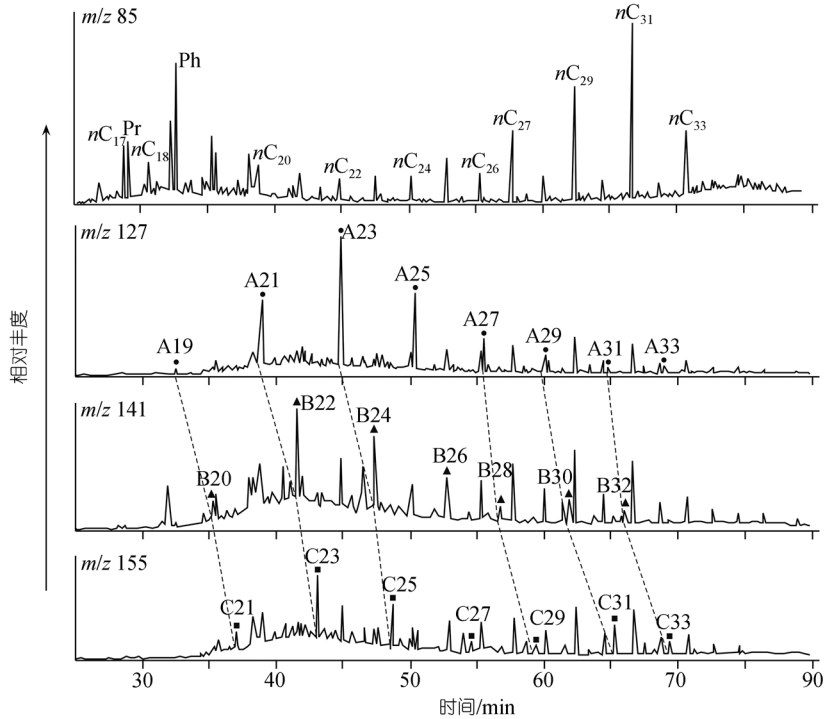

图 4　正构烷烃及支链烷烃(A~C)系列质量色谱图

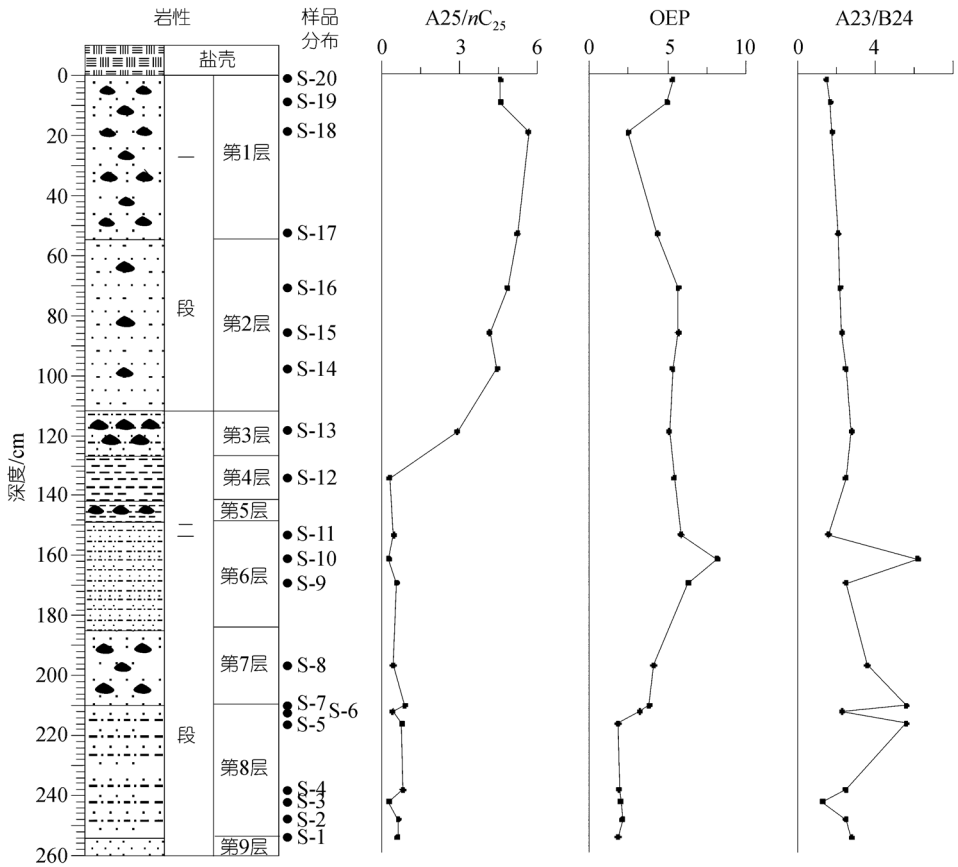

图 5 贝壳堤剖面有机地球化学测试样品在剖面上的分布及特征参数

域, 可见, A, B和C系列与Kenig等人[36]研究结果相同, 3个系列来自相同生物源. 从A系列的主峰变化来看(图 3), 剖面自上而下主峰碳由C_{25}逐渐转为C_{23}, 而有机质的成熟度指标正构烷烃OEP值显示(图 5), 剖面自上而下该比值逐渐减小,成熟度增高. 可见A系列C_{23}主峰优势指示了湖泊早期输入的有机质成熟度较高, 在湖泊晚期低成熟有机质丰度较高, 其主峰碳有向高碳数转移的趋势. 由A, B和C系列的奇偶分布特征来看, 其来源与微生物有关. 剖面中A25/nC_{25}自119.5 cm至剖面顶部有逐渐增高的趋势(图 5). 从剖面看湖泊在 119.5 cm向上有明显退化的趋势(表层为盐层), 可见在湖泊咸化的过程中, A系列相对丰度升高. 在剖面 255~119.5 cm, A25/nC_{25}出现一个低值区, 相应于湖泊的发育时期. 可见在湖泊发育过程中, A系列丰度较低. 因此认为该系列化合物有可能来自更适宜湖泊咸化过程中所存在的某种菌藻类.

这种推论得到剖面样品有机质$\delta^{13}C$、总有机碳(TOC)和总有机硫含量(TOS)的支持. 从分析结果来看, 贝壳堤剖面 TOC 含量为 0.05%~0.22%; TOS 含量为 0.002%~0.01%; $\delta^{13}C$ 值为 −20.20‰~−24.28‰ (PDB). 低 TOC 含量说明沉积物中缺少或没有大量外源有机质的输入; TOS 含量虽然很低, 但它的存在(包括黄铁矿)说明沉积物形成时的环境为弱氧化-还原条件, 这种环境条件有利于菌藻类的生存.

把有机质$\delta^{13}C$值的分布范围与典型自养生物(和甲烷菌)$\delta^{13}C$ 值的分布进行对比(图 6)可以直观的看出, 柴达木盆地贝壳堤剖面$\delta^{13}C$ 值集中分布在一个十分狭窄的范围, 虽然与高等植物中 C_3, C_4 的$\delta^{13}C$值有重叠之处, 但却分别是 C_3 植物$\delta^{13}C$ 值的最大值部分和 C_4 植物$\delta^{13}C$ 值的最小部分. 这种特征说明高等植物中 C_3, C_4 对样品中有机质的贡献量较小; 剖面样品$\delta^{13}C$ 值虽然包含在高等植物过渡类型 CAM 的$\delta^{13}C$ 值的范围内, 如果 CAM 类植物对剖面有机质有所贡献, 那也只能是某种或有限的某几种$\delta^{13}C$ 十分稳定的植物, 而这种可能性在一般湖泊沉积中有机质作为一种混合源物质, 因而具有变化范围较大的

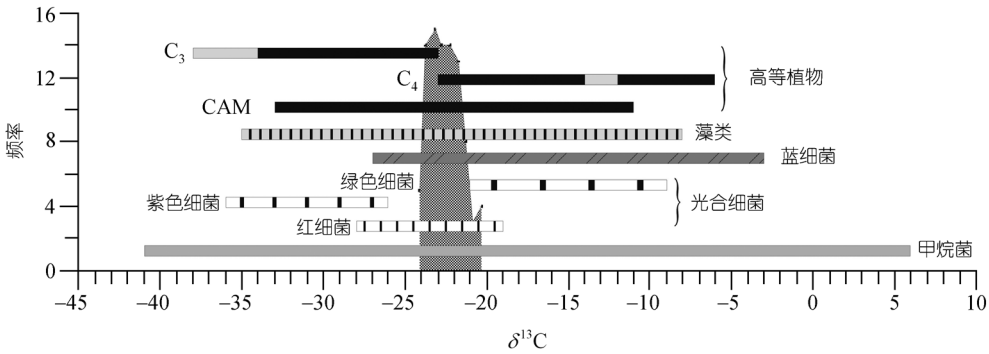

图 6 柴达木盆地贝壳堤剖面有机质δ^{13}C值的分布范围及其与典型自养生物δ^{13}C值[37]的对比

C_3, C_4 和 CAM 分别代表由于光合作用的不同和区分出的 3 种植物类型, 即 C_3 类植物, C_4 类植物和过渡类型 CAM 植物

δ^{13}C 组成是很不相同的. 从图可以清晰的看到, 贝壳堤剖面δ^{13}C 值与藻类、蓝细菌、光合细菌中红细菌及甲烷菌δ^{13}C 值重叠. 但是范围同样十分狭窄, 这意味着如果这些菌藻对样品δ^{13}C 值有贡献的话, 也只能是其中某些单一种属, 因为只有这样才能保证δ^{13}C 值集中在一定的范围之内. 目前我们还不可能确定是哪一种或几种菌藻类, 但通过以上分析认为样品有机质的主要来源可能是某种喜热的菌藻类, 而且存在于整个研究剖面. 这种(或几种)喜热菌藻与微体古生物(介形虫、孢粉, 有专文讨论)化石组合和对气候环境敏感的瓣鳃类(河蚬, 有专文讨论)化石一起构成了可靠的环境指标, 这为青藏高原东北部气候环境重建提供了十分有价值的资料.

3 结论

柴达木盆地察尔汗湖贝壳堤剖面清晰的地形、地貌特征, 完整的地层沉积序列和丰富的生物化石组合无可争辩的证明它是青藏高原东北部一条十分重要并具潜力的剖面. 年代学研究揭示该剖面形成于 39.6~17.8ka (14-C) BP, 相当于深海氧同位素第三阶段(MIS3). 有机地球化学研究揭示: 贝壳堤剖面湖相沉积中存在特殊的含季碳长链支链烷烃类生物标志化合物. 已鉴定出 A~C 3 个系列的同系物, 分别被确定为 5,5-二乙基支链烷烃、5-丁基,5-乙基支链烷烃、5-丁基,5-乙基支链烷烃系列; 整个研究剖面含季碳长链支链烷烃系列碳数分布特征是: A 和 C 系列为奇数碳分布, B 系列为偶数碳分布. 其相对丰度表现为 A>B>C. A 系列的高值区域对应于 B 和 C 系列的高值区域, 这些特征指示它们来自同一生物源. 而且根据在湖泊发育过程中 A 系列丰度较低, 而在湖泊逐渐咸化的过程中 A 系列丰度增高, 认为该系列化合物有可能来自更适宜湖泊咸化过程中所存在的某种喜热菌藻类. 这对于揭示、认识和重建贝壳堤剖面所记录的古气候、古环境具有重要意义. 同时, A 系列主峰优势指示了湖泊早期输入的有机质成熟度较高, 在湖泊晚期低成熟有机质相对富集, 与剖面沉积特征一致; 其主峰碳有向高碳数转移的趋势, 认为 A 系列主峰的变化具有一定的古环境指示意义. 剖面中 A25/nC$_{25}$ 变化有一定的规律, 即在湖泊发育过程中 A 系列分布特征存在明显差异, 表明这类支链烷烃的分布特征可能记录了湖泊演化的环境信息.

致谢 作者与王有孝研究员、王永莉博士等的合作和对样品实验设计、可靠性分析及解释等方面进行了十分有益的讨论; 并对审稿人提出的建议和修改意见, 在此一并致谢.

参 考 文 献

1 谢树成, 梁斌, 郭建秋, 等. 生物标志化合物与相关的全球变化. 第四纪研究, 2003, 23(5): 521—528
2 傅家漠, 盛国英. 分子有机地球化学与古气候、古环境研究. 第四纪研究, 1992, 4: 306—320
3 杨学贤, 盛国英, 卢家烂, 等. 内蒙古湖洞察汗淖(碱)湖沉积物中的生物标志物特征及其古环境意义. 地球化学, 1996, 25(6): 536—544
4 Street-Perrott F A, Huang Y, Perrott A, et al. The impact of lower atmospheric CO_2 on tropical mountain ecosystems. Science, 1997, 278: 1422—1426 [DOI]
5 盛国英, 蔡克勤, 阳学贤, 等. 合同察汗(碱)湖沉积物的长链不饱和酮及其古气候意义. 科学通报, 1998, 43(10): 1090—1093
6 张干, 盛国英, 傅家谟, 等. 固城湖 GS-1 孔 11.87~12.28 m 古环境变更线的分子有机地球化学证据. 科学通报, 1999, 44(7): 775—779
7 Evershed R P, Dudd S N, Charters S, et al. Lipids as carriers of anthropogenic signals from prehistory. Philos Trans R Soc B-Biol Sci, 1999, 354: 19—31[DOI]
8 谢树成, 易铁, 刘育燕, 等. 中国南方更新世网纹红土对全球气

候变化的响应: 分子化石记录. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2003, 33(5): 411—417
9 谢树成, Evershed R P. 泥炭分子化石记录气候变迁和生物演替的信息. 科学通报, 2001, 46(10): 863—866
10 王志远, 刘占红, 易轶, 等. 不同气候和植物区现代土壤类脂物分子特征及其意义. 土壤学报, 2003, 40(6): 967—970
11 Kienast M, Steinke S, Stattegger K, et al. Synchronous tropical South China Sea SST change and Greenland warming during deglaciation. Science, 2001, 291: 2132—2134 [DOI]
12 Bard E, Rostek F, Sonzogni C. Interhemispheric synchrony of the last deglaciation inferred from alkenone palaeothermometry. Nature, 1997, 385: 707—710 [DOI]
13 孙青, 储国强, 李胜强, 等. 硫酸盐型盐湖中的长链烯酮及古环境意义. 科学通报, 2004, 49(17): 1789—1792
14 谢树成, 姚檀栋, 康世昌, 等. 青藏高原希夏邦马峰地区雪冰有机质的气候与环境意义. 中国科学 D 辑: 地球科学, 1999, 29(5): 457—465
15 Mycke B, Michaelis W, Degens E T. Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age. Org Geochem, 1988, 13: 619—625[DOI]
16 Dill H, Teschner M, Wehner H. Petrography, inorganic and organic geochemistry of lower Permian carbonaceous fan sequences (Brandschiefer Series)-Federal-Republic-of-Germany-Constraints to their Paleogeography and assessment of their source rock potential. Chem Geol, 1988, 67: 307—325[DOI]
17 Kissin Y V, Feulmer G P, Payne W B. Gas chromatographic analysis of polymethyl-substituted alkanes. J Chromatogr Sci, 1986, 24: 164—169
18 Kenig F, Sinninghe-Damste J S, Kock-van Dalen A C, et al. Occurrence and origin of mono-, di-, and trimethylalkanes in modern and Holocene cyanobacteri mats from Abu Dhabi, United Arab Emirates. Geochimica et Cosmochimica Arab Emirates. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59: 2999—3015 [DOI]
19 Derenne S, Largeau C, Berkaloff C. First example of an algeanan yielding aromatic-rich pyrolysate: possible geochemical implications on marine kerogen formation. Org Geochem, 1996, 24: 617—627[DOI]
20 Simons D J H, Kenig F, Crich D, et al. Significance of novel branched alkanes with quaternary carbon centers in black shales. Geochim Cosmochim Acta, 2002, 66: A718
21 Mitra S, Bianchi T S, Guo L, et al. Terrestrially derived dissolved organic matter in the Chesapeake Bay and the Middle Atlantic Bight. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64: 3547—3557[DOI]
22 Greenwood P F, Arouri K R, Logan G A, et al. Abundance and geochemical significance of C2n dialkylalkanes and highly branched C3n alkanes in diverse Meso-and Neoproterozoic sediments. Org Geochem, 2004, 35: 331—346 [DOI]
23 Kenig F, Simons D J H, Crich D, et al. Branched aliphatic alkanes with quaternary substituted carbon atoms in modern and ancient geologic samples. Proc Natl Acad Sci USA, 2003, 100: 12554—12558[DOI]
24 Zhang H C, Pachur H J, Wünnemann B, et al. Late Quaternary development and levels of palaeolakes in Tengger desert, NW China. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 2004, 211: 41—58[DOI]
25 Zhang H C, Wünnemann B, Ma Y Z, et al. Lake level and climate change between 42,000 and 18,000 14C years BP in Tengger desert, NW China. Quat Res, 2002, 58: 62—72[DOI]
26 Zhang H C, Ma Y Z, Wünnemann B, et al. Abrupt climate changes during last glacial period in NW China. Geophys Res Lett, 2001, 28(16): 3203—3206[DOI]
27 黄麒, 蔡碧琴. 察尔汗盐湖沉积物年代学初步研究. 中国-澳大利亚第四纪学术讨论会论文集. 北京: 科学出版社, 1987. 106—114
28 陈克造, Bowler J M, Kelts K. 四万年来青藏高原的气候变迁. 第四纪研究, 1990, 1: 21—31
29 Kenig F, Simons D J H, Crich D, et al. Alkanes with a quaternary carbon centre: a 2200 Myr record of sulfide oxidizing bacteria. Geochim Cosmochim Acta, 2002, 66: A393
30 Maxwell J R, Douglas A G, Eglinton G, et al. The Botryococcenes-Hydrocarbons of novel structure from the alga Botryococcus braunii, Kutzing. Phytochemistry, 1968, 7: 2157—2171
31 Adam P. Nouvelles structures organo-soufrees d'interet geochimique: Aspects moleculaires et macromoleculaires. Ph.D. Thesis, Universite Louis Pasteur, Strasbourg, 1991
32 Arouri K, Conaghan P J, Walter M R, et al. Reconnaissance, sedimentology and hydrocarbon biomarkers of Ediacarian microbial mats and acritarchs, lower Ungoolya Group, Officer Basin. Precambrian Res, 2000, 100: 235—280[DOI]
33 Flaviano C, Leberre F, Derenne S, et al. First indications of the formation of kerogen amorphous fractions by selective preservation-Role of nonhydrolyzable macromolecular constituents of eubacterial cell-walls. Org Geochem, 1994, 22: 759—771[DOI]
34 Logan G A, Hinman M C, Walter M R, et al. Biogeochemistry of the 1640 Ma McArthur River(HYC) lead-zinc ore and host sediments, Morthern Territory, Australia. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65: 2317—2336[DOI]
35 Yamamoto S, Ishiwatari R, Machihara T, et al. Characterization of hydrocarbons from sediments of the Panama Basin (ODP Hole 677A and 678B). Researches Org Geochem, 1990, 7: 41—42
36 Kenig F, Simons D H, Crich D, et al. Structure and distribution of branched aliphatic alkanes with quaternary carbon atoms in Cenomanian and Turonian black shales of Pasquia Hills (Saskatchewan, Canada). Org Geochem, 2005, 36: 117—138[DOI]
37 Schidlowski M. A 3800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. Nature, 1988, 333: 313—318[DOI]