

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*

谢树成^{①**} 易 轶^① 刘育燕^① 顾延生^① 马振兴^② 林文姣^①
王先彦^① 刘 刚^① 梁 斌^① 朱宗敏^①

(^①中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074; ^②江西省地质调查院, 向塘 330201)

摘要 利用 GC/MS 对江西修水更新世网纹红土的分子化石进行了系统分析, 检测出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、 α -正构脂肪酮等. 易遭受后期改造的含氧分子化石(酸、醇)参数在红土剖面中波动的规律性不明显; 相反, 相对较为稳定的正构烷烃具有很有意义的规律性变化, 其中, 代表木本植物与草本植物相对变化的正构烷烃比值 C_{27}/C_{31} 以及反映低等菌藻生物与高等植物相对变化的正构烷烃比值 $C_{15\sim 21}/C_{22\sim 33}$ 与深海氧同位素气候曲线的第 4~20 阶段具有很好的可比性. 正构烷烃分子化石记录证实了在中国南方广泛分布的被认为是湿热气候条件下形成的更新世网纹红土, 受制于全球气候变化的驱动, 是我国又一大全球变化研究的重要载体.

关键词 生物标志化合物 古土壤 古气候 分子地层 分子古生物 第四纪 中国

作为恢复中国南方第四纪环境变化和气候变迁的最详细记录之一的更新世红土, 虽然分布广泛(总面积达 220 万平方公里), 但研究工作亟待深入, 以往的工作主要集中在其粗略的地质年代、成土过程的本质、物质的迁移和转化等方面^[1~8]. 长期以来, 中国南方第四纪红土地层缺乏可供确定时代的古生物学证据及反映气候学的可靠指标, 生物地层学和气候地层学这两方面一直进展缓慢.

在生物地层学方面, 红土地层至今已发现的生物证据仅有孢粉、旧石器、植硅石^[9~11]. 红土地层与其他典型的沉积地层明显不同, 生物化石极其贫乏, 这极大地阻碍了生物地层学、气候地层学乃至年代地层学的进展. 或者说, 红土地层难以深入的主要问题之一是生物化石的贫乏. 因此, 红土地层学的深入有赖于生物化石研究新方法新手段的引入. 其中之一便是以分子化石为研究对象的分子地层学^[12~19]. 然而, 红土地层中含量很低但种类众多的分子化石却少有人问津^[1].

在气候地层学方面, 尽管一些红土沉积的多旋回性是客观存在的, 如安徽宣城剖面的 8 个旋回分别都是由上部红土层和下部棕黄色沉积层构成, 代表 8 个气候旋回, 然而气候地层学工作还无实质性进展, 古气候研究显得相当薄弱, 其气候变化曲线还未建立起来. 虽然人们普遍

2002-05-25 收稿

* 国土资源部地质调查局地层古生物研究中心项目(批准号: 200113900072)、教育部优秀青年教师基金、教育部留学回国人员基金和湖北省青年杰出人才基金联合资助

** E-mail: scxie@public.wh.hb.cn

认为中国南方更新世网纹红土是湿热气候条件下的产物,但它是否能更精细地记录由深海氧同位素所揭示的全球范围内冰期-间冰期的气候变化,目前还难以肯定. 本文将以分子化石为研究对象,重点讨论中国南方更新世网纹红土对全球变化的响应.

1 研究区地貌和样品分析方法

样品来自江西省修水县. 研究区以低山丘陵、山间盆地与河间平原相间为特征,第四系主要沿修水河河谷发育,成因较简单,主要为冲积型的砂砾石层、亚砂土、亚粘土及网纹红土和一些残坡积物. 修水河发育多级河流阶地,研究区网纹红土(进贤组)主要分布在修水河的三级和四级阶地上,分别为进贤组的上、下两段. 本文所研究的红土剖面位于修水县三都镇压坡砖厂的三、四级阶地($29^{\circ}09'50''\text{N}$, $114^{\circ}41'53''\text{E}$; $29^{\circ}09'48''\text{N}$, $114^{\circ}42'13''\text{E}$).

红土剖面的定年一直是个难题. 很有意义的是,本文所研究的两个红土剖面的两套平行样品分析揭示了布莱克(Blake)和安比拉(Emperor)两个极性事件以及松山/布容界线(本项具体工作由刘育燕完成). 这为红土剖面的定年提供了关键性依据. 安比拉极性事件和松山/布容界线正好位于第四阶地网纹红土内部,可以据此计算出网纹红土层的沉积速率,从而可以建立起第四阶地网纹红土层的时间标尺(图 1). 另外,某些层位还有热释光年龄供参考. 因红土层以下的砂砾石层难以确定年龄,因此本文仅着重讨论红土层分子化石的古气候意义. 网纹红土层内部根据网纹的发育程度还可进一步细分.

在红土剖面中连续、系统地采集有机分析样品,每个样品对应厚度变化于 15~30 cm. 因三级阶地上的红土所经历的地质年代相对较短,故样品厚度也相对较大(个别样品采集厚度达 40 cm). 样品风干后,粉碎至 80 目以下,每个 150~200 g 的红土样品粉末用氯仿在索氏抽提器中抽提 56 h,将抽提液浓缩衡重. 为了减少红土地层中痕量有机质的流失,衡重后的样品沉淀掉沥青质后,用 BSTFA 硅烷化,直接进行 GC-MS 分析.

因红土地层中有机质含量极少,故对整个人为污染过程的防止和监控是至关重要的. 所用试剂均重蒸两次,玻璃仪器均用洗液洗涤,使用前用纯化的试剂淋洗数次. 空白样品与红土样品同时进行. 空白样品未能检测到本文所讨论的微量分子化石.

气相色谱-质谱(GC/MS)分析采用 HP6890 型气相色谱与 HP5973 型质谱联用仪. 色谱条件: HP-5MS 石英毛细管柱($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$), 始温 70°C , 升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 终温 280°C , 终温恒温 20 min, 进样口温度 300°C , 进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$, 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°C .

2 分子化石特征

红土中的氯仿沥青“A”含量极低,变化于 $8.2\sim 36.7\text{ }\mu\text{g/g}$, 比兰州黄土剖面的黄土层中的还低 1~2 倍. 利用 GC/MS 从红土中检测出丰富的分子化石种类,包括 $\text{C}_{14}\sim\text{C}_{33}$ 正构烷烃、 $\text{C}_8\sim\text{C}_{22}$ 一元正脂肪酸、 $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{30}$ 一元正脂肪醇、 $\text{C}_{21}\sim\text{C}_{31}$ α -正构脂肪酮.

正构烷烃的碳数分布范围为 $\text{C}_{14}\sim\text{C}_{33}$, 以 C_{17} (或 C_{18})和 C_{29} (或 C_{31})为主峰的双峰型分布,并且在 C_{23} 以上具有明显的奇偶优势(图 2), 碳优势指数 CPI 值为 1.4~2.9. 从正构烷烃的分布特征来看,其为混合来源,其中,以 C_{16} (或 C_{17} , C_{18})为主峰的低碳数正构烷烃来源于菌藻类低等生物,具有明显奇偶优势的高碳数正构烷烃来源于高等植物.

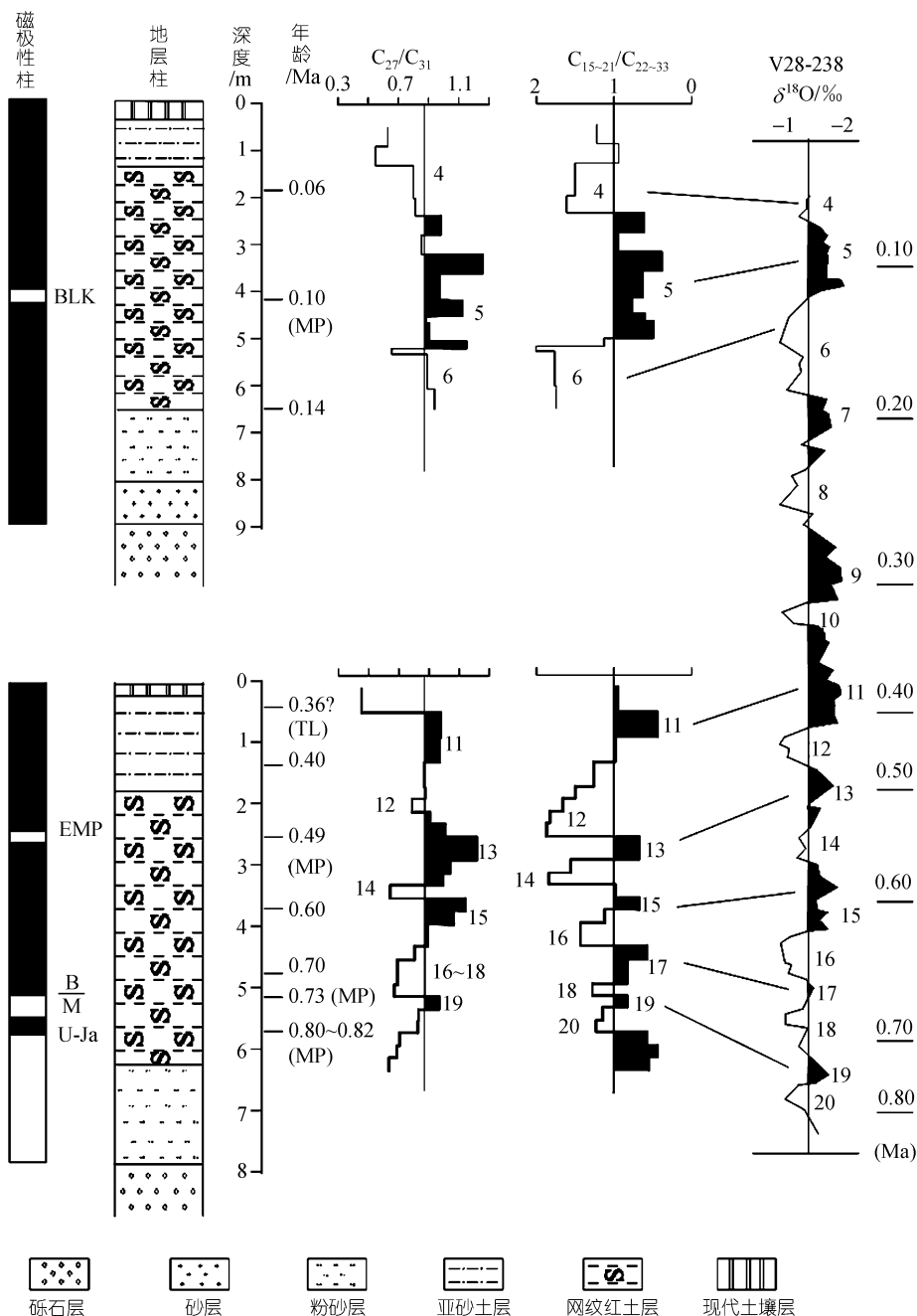


图 1 红土地层中正构烷烃比值 C_{27}/C_{31} 和 C_{15-21}/C_{22-33} 与 V28-238 深海氧同位素值^[20]的变化趋势
BLK, 布莱克极性事件(-0.10 Ma); EMP, 安比拉极性事件(-0.49 Ma); B/M, 布容/松山界线(-0.73 Ma); U-Ja, 上贾拉米洛事件(-0.80~0.82 Ma); TL, 热释光年龄; MP, 磁极性年龄; 其他年龄为依据网纹红土层内部沉积速率而内插, 第三阶地红土沉积速率依据文献[9]的年龄计算, 第四阶地红土沉积速率依据磁极性年龄计算, 0.36 Ma(TL)仅供参考, 曲线上的数字 4~20 为深海氧同位素阶段

一元正脂肪酸的碳数分布范围为 $C_8 \sim C_{22}$, 少数样品还有极少量的 $C_{24} \sim C_{26}$ (图 2), 主峰碳数为 C_{16} , 具有明显的偶奇优势, 碳优势指数 CPI 在 5.5 以上. 菌藻类低等生物的一元正脂肪酸具有 $C_{14} \sim C_{22}$ 碳数分布, 主峰碳在 C_{16} 或者 C_{18} ; 高等植物的除了 C_{16} 和 C_{18} 之外, 还有主峰在 C_{24} 和 C_{26} 的高碳数($C_{24} \sim C_{32}$)的一元正脂肪酸. 网纹红土中检测出一元正脂肪酸的分布特征反映出在红土中菌藻类低等生物对红土中一元正脂肪酸贡献的绝对优势. 这种在陆相地层中缺乏高碳数脂肪酸的分布也在湖相沉积中报道过^[19]. 一元正脂肪醇的碳数分布范围为 $C_{12} \sim C_{30}$, 主峰为 C_{16} (或 C_{18})和 C_{28} , 具有明显的偶奇优势(图 2). 一元正脂肪醇的分布特征体现了一种混合来源, 既有来自低等菌藻类, 又有源于高等植物的蜡. α -正构脂肪酮的碳数分布主要为 $C_{21} \sim C_{31}$, 以 C_{29} 为主峰, 具有明显的奇偶优势(图 2).

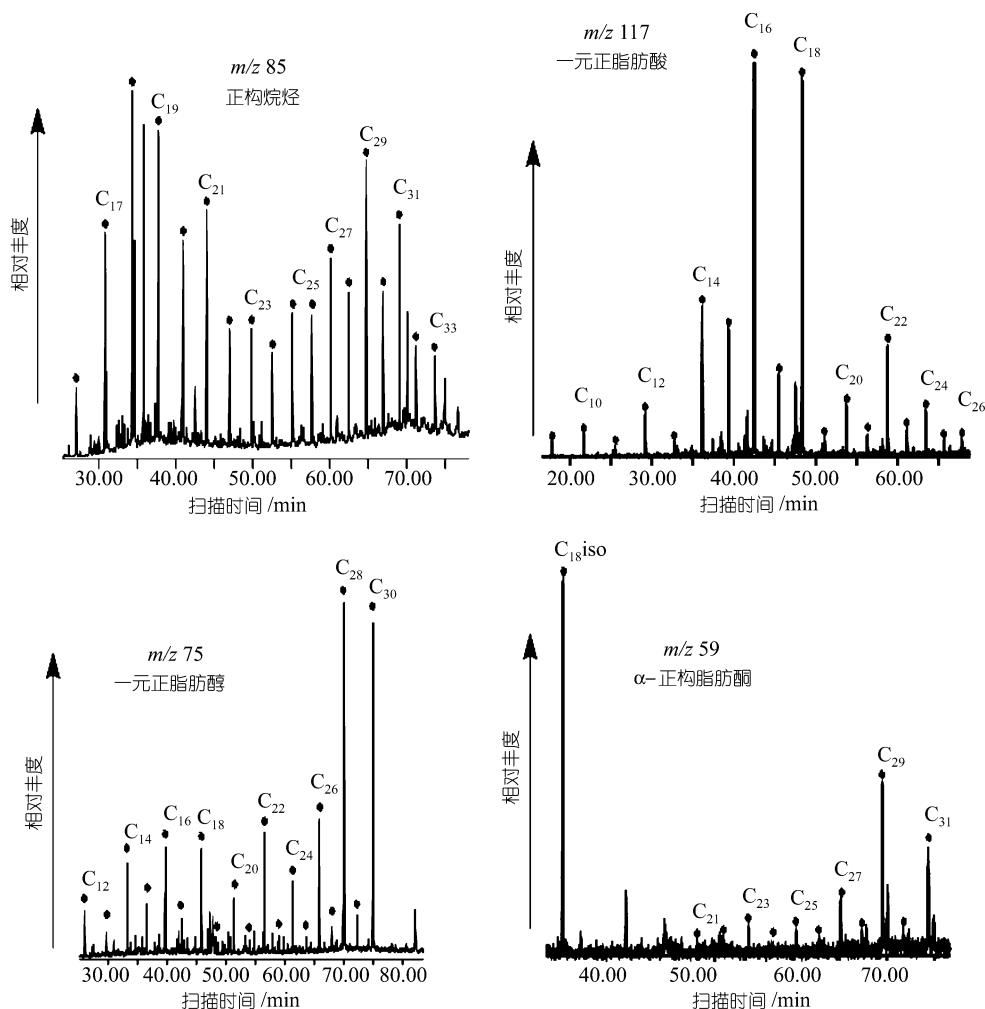


图 2 第四阶地红土剖面分子化石的质量色谱图(C_{18iso} : C_{18} 类异戊二烯酮)

3 分子化石曲线与深海氧同位素气候曲线的可对比性

本文红土剖面的分析还未发现很有古气候意义的含氧分子化石参数, 而根据 m/z 85 质量

色谱图的峰面积计算, 正构烷烃的两个比值 C_{27}/C_{31} 和 $C_{15\sim 21}/C_{22\sim 33}$ 在两个阶地红土剖面中表现出很有规律的波动(图 1). 有意义的是, 它们在网纹红土层内部的波动与 V28-238 深海氧同位素气候曲线具有较好的可比性(图 1). 由于本文主要讨论红土层内部的变化情况, 在一定程度上排除了像粒度、沉积环境等因素导致正构烷烃的比值发生变化. 正构烷烃的这种规律性波动与生物源变化和红土化作用有关.

3.1 生物源

现代分子有机地球化学的研究显示, 木本植物的正构烷烃以 C_{27} 为主峰, 而草本植物的正构烷烃以 C_{31} 为主峰^[21~23], 正构烷烃 C_{27}/C_{31} 比值变化与木本和草本植物相对变化的关系已在湖相沉积物研究中得到证实^[21]. 在英格兰的许多现代湖相沉积物中^[23], 当其陆源有机质从木本变为草本时, 沉积物中正构烷烃的主峰相应地从 C_{27} 变成 C_{31} . 笔者对我国不同植被区的现代土壤有机分子的分析也证实了这一点. 因此, 红土剖面 C_{27}/C_{31} 比值的规律性变化实际上是反映了木本植物与草本植物的相对变化. 由此, 红土 C_{27}/C_{31} 比值的高值(木本植物占优势)自然就对应于深海氧同位素的暖(湿)期.

正构烷烃 $C_{15\sim 21}$ 与菌藻类低等生物源有关, 而 $C_{22\sim 33}$ 主要来自高等植物, 因此, 正构烷烃 $C_{15\sim 21}/C_{22\sim 33}$ 反映了低等生物与高等植物的相对变化.

3.2 与红土化过程有关的作用

红土地层经历了强烈的红土化作用. 毫无疑问, 红土地层中的分子化石是其母质在经历了强烈的红土化作用后遗留下来的, 红土化作用肯定对单个化合物产生了很大的影响(例如大量的流失), 对不同类化合物也会产生明显不同的影响. 因此, 除了生物输入的变化会引起正构烷烃比值的变化以外, 与红土化过程相伴的一些作用, 特别是水洗、微生物改造作用等也会引起分子化石比值的变化. 因为水洗作用首先淋滤掉低分子量的分子化石, $C_{15\sim 21}/C_{22\sim 33}$ 比值肯定受水洗作用的影响. 由于在暖期、降水量大的时期, 红土化强烈, 水洗作用增强, 致使 $C_{15\sim 21}/C_{22\sim 33}$ 比值降低. 这与深海氧同位素暖期对应了低的 $C_{15\sim 21}/C_{22\sim 33}$ 比值相符(图 1). 当然, 微生物改造作用也不能忽略.

要注意的是, 水洗作用可能对碳数比较接近的同系物(如正构烷烃 C_{27} 和 C_{31})有着大致相近的影响, 它们的比值可能消除了这种水洗作用的影响. 因此, 尽管水洗作用可能影响了单个化合物 C_{27} 和 C_{31} 含量的变化, 但它们的比值可能在一定程度上消除了这一影响. 因此, 水洗作用对 C_{27}/C_{31} 比值的影响可能不大.

3.3 与气候的关系

网纹红土生物源的变化、与红土化过程相伴的水洗作用、微生物作用等都直接或间接地与气候变化有关, 导致了这些分子化石指标与气候指标有相同的变化趋势. 北方黄土地层的工作显示, 黄土磁化率被公认为是东亚夏季风强度的指标, 而且, 黄土磁化率与深海氧同位素具有很好的可比性, 也就是说, 东亚夏季风强度与深海氧同位素具有可比性. 中国南方更新世网纹红土是在东亚夏季风作用下形成的, 因此, 具有气候指示意义的网纹红土分子化石与深海氧同位素气候曲线具有很好的可比性也是自然的.

更具体地说, C_{27}/C_{31} 比值主要受不同生物源相互变化的影响, 而 $C_{15\sim 21}/C_{22\sim 33}$ 比值不仅与不同生物的相互变化有关, 而且还与红土化相伴的水洗作用、微生物改造作用有关. 这可能是两个比值在剖面中的变化不完全对应的原因之一. 具体就 C_{27}/C_{31} 比值而言, 最高值分别对应

于氧同位素的 5, 13 和 15 三个阶段, 反映这三个阶段在所分析的暖期(5, 11, 13, 15, 17, 19)中最暖, 这与其他载体的分析是吻合的. 特别地, 13~15 阶段的暖期在中国黄土地层中表现得相当强烈, 即中国北方六盘山以东普遍存在的“红三条”(S₅), 该标志层在黄土地层划分和对比中处于相当重要的地位. 有意义的是, 深海沉积物的氧同位素第 5 阶段还可以进一步分出 a, b, c, d 和 e 5 个次级阶段, 两条分子化石曲线也有所反映. 氧同位素 17 和 19 阶段两个暖期相比, 17 阶段并不暖, 有意义的是对应此时的 C₂₇/C₃₁ 比值也不高, 而在 19 阶段该比值较高, 氧同位素曲线与分子化石曲线吻合.

以上分子化石气候曲线反映出, 尽管中国南方网纹红土是湿热条件下的产物, 但很明显, 湿热条件下气候的细微变化同样受着由深海氧同位素气候曲线所反映的全球气候波动的驱动, 红土地层形成过程中生物的演替也同样受全球气候波动的影响. 如此, 中国南方的红土地层也将与中国北方的黄土地层一样, 能够记录全球气候的规律性变化, 是全球变化研究的又一很值得注意的研究载体.

4 结论

江西修水红土剖面揭示了中国南方更新世红土地层中蕴涵着种类比较丰富的分子化石, 尽管这些分子化石含量很低, 而且受强烈红土化作用的影响, 但其中较为稳定的分子化石参数还是较好地保存了有关全球变化的信息. 其中, 正构烷烃比值 C₂₇/C₃₁ 和 C_{15~21}/C_{22~33} 与深海氧同位素气候曲线第 4~20 阶段具有很好的可对比性. 中国南方红土分子化石工作的深入必将对南方更新世植被演替和气候变迁, 特别是东亚夏季风的研究产生影响.

致谢 样品分析在湖北省地球表层系统开放实验室 GC/MS 室和中国地质大学(武汉)岩石磁学室完成. 感谢殷鸿福院士、汪啸风教授、李长安教授对本项探索性工作的支持.

参 考 文 献

- 1 朱照宇, 王俊达, 黄宝林, 等. 红土·黄土·全球变化. 第四纪研究, 1995, 15(3): 267~275
- 2 黄镇国, 张伟强, 陈俊鸿. 中国红土与自然地带变迁. 地理学报, 1999, 54(3): 193~203
- 3 杨 浩, 李小平, 赵其国, 等. 宣城风积-红土系列剖面有机碳同位素的特征及意义. 土壤学报, 1995, 32(增刊): 177~183
- 4 朱 艳. 庐山地区中更新世晚期地层最佳剖面——下岸角剖面. 地层学杂志, 1998, 22(2): 137~142
- 5 赵其国, 杨 浩. 中国南方红土与第四纪环境变迁的初步研究. 第四纪研究, 1995, 15(2): 107~116
- 6 朱显谟. 中国南方红土与红色风化壳. 第四纪研究, 1993, 13(1): 75~84
- 7 席承藩. 论华南红色风化壳. 第四纪研究, 1991, 11(1): 1~8
- 8 隋淑珍, 姚小峰. 中国南方第四纪红土地层. 第四纪研究, 2000, 20(2): 182~185
- 9 李长安, 顾延生. 江西修水第四系网纹红土的地层学研究. 地层学杂志, 1997, 21(3): 226~232
- 10 顾延生, 李长安, 章泽军. 植硅石分析在第四纪环境研究中的应用. 地质科技情报, 1997, 16(12): 55~58
- 11 王伟铭, 虞子冶, 杨 浩. 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, 1997, 14(1): 41~48
- 12 谢树成, 王志远, 王红梅, 等. 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, 2002, 32(1): 28~35
- 13 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(1): 1~5
- 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, 1999, 29(5): 457~465
- 15 盛国英, 蔡克勤, 杨学贤, 等. 合同察汗淖(碱)湖沉积物中的长链不饱和酮及其古气候意义. 科学通报, 1998, 43(10):

1090~1093

- 16 Street-Perrott F A, Huang Y, Perrott A, et al. The impact of lower atmospheric CO₂ on tropical mountain ecosystems. *Science*, 1997, 278: 1422~1426
- 17 Xie S, Nott C J, Avsejs L A, et al. Palaeoclimate records in compound-specific δD values of a lipid biomarker in ombrotrophic peat. *Org Geochem*, 2000, 31: 231~235
- 18 Heras X, Grimalt J O, Albaiges J, et al. Origin and diagenesis of the organic matter in Miocene freshwater lacustrine phosphates (Cerandya basin, Eastern Pyrenees). *Org Geochem*, 1989, 14: 667~677
- 19 Meyers P A, Benson L V. Sedimentary biomarker and isotopic indicators of the paleoclimatic history of the Walker Lake basin, western Nevada. *Org Geochem*, 1988, 13: 807~813
- 20 Shackleton N J, Opdyke N D. Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of Equatorial Pacific core V28-238: Oxygen isotope temperature and ice volumes on a 10⁵ year and 10⁶ year scale. *Quaternary Research*, 1973, (3): 39~55
- 21 Cranwell P A. Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biol*, 1973, 3: 259~265
- 22 Meyers P A, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org Geochem*, 1993, 20: 867~900
- 23 Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Org Geochem*, 1987, 11: 513~527