

文章编号: 0258-7106(2014)05-1108-09

湖相沉积物有机地球化学在古环境研究中的应用*

苗忠英¹, 郑绵平¹, 张震¹, 毛立全², 王晶³

(1 中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京 100037;

2 大庆油田有限责任公司 第九采油厂, 黑龙江 大庆 163853; 3 中国石油新疆油田公司陆梁作业区, 新疆 克拉玛依 834000)

摘要 湖相沉积物中的有机质蕴含着丰富的地球化学信息, 是古环境研究中必要的基础资料之一。文章综述了近年来湖相沉积物有机地球化学在古环境研究中的应用, 结果表明: ① 在应用有机地球化学信息探讨古环境时, 首先要根据有机质组成特征区分其来源, 不同来源的有机质, 其地球化学特征存在差异; ② 有机质碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)是研究古气候变化的常用指标, 在区分暖湿、暖干、冷湿、冷干气候类型时需结合沉积物中总有机质丰度(TOC)、总有机氮丰度(TN)、自生碳酸盐氧同位素($\delta^{18}\text{O}$)等资料; ③ 脂肪酸不饱和度可作为恢复古环境温度的定性指标, U_{37}^K 和 $U_{37}^{K'}$ 在定量恢复古湖水表层温度中有较好的应用效果, TEX_{86} 有望应用在古湖水表层温度的重建; ④ 生物标志化合物可较好地地区分沉积物中有机质的来源、沉积水体的盐度及氧化还原性。可见, 有机地球化学是研究古环境常用且有效的技术手段, 多项有机地球化学参数相互验证能够更精确地重建古环境并预测其演化趋势。

关键词 地球化学; 古环境; 有机地球化学; 有机质碳同位素; 湖水表层温度; 生物标志化合物

中图分类号: P593

文献标志码: A

Application of lacustrine sedimentary organic geochemistry to reconstruction of paleoenvironment

MIAO ZhongYing¹, ZHENG MianPing¹, ZHANG Zhen¹, MAO LiQuan² and WANG Jing³

(1 MLR Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environments, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China; 2 No. 9 Oil Production Company of Daqing Oilfield Co. Ltd., Daqing 163853, Heilongjiang, China; 3 Luliang Oilfield Operation District, PetroChina Xinjiang Oilfield Company, Karamay 834000, Xinjiang, China)

Abstract

Lacustrine sedimentary organic matter contains plenty of geochemical information, which is useful in the study of paleoenvironment. The research on reconstruction of paleoenvironment by lacustrine organic geochemistry analysis in recent years was summarized in this paper, with some conclusions reached: ① Organic matter source should be identified by organic composition data before the performance of paleoenvironmental reconstruction which is based on geochemical information, because the characteristics of organic matters from different sources are different. ② $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ is a common index for the study of paleoclimate, which should be combined with TOC, TN, $\delta^{18}\text{O}$ of authigenic carbonate data to determine paleoclimate characteristics (e.g., warm, humid, dry and cold). ③ The polyunsaturated fatty acids of lacustrine sediments are qualitative indexes of paleoenvironment temperature. The application of U_{37}^K and $U_{37}^{K'}$ to the quantitative reconstruction of past lake surface tempera-

* 本研究得到国家自然科学基金(41202100)、油钾兼探实施方案和调查评价部署(1212011085524)项目资助

第一作者简介 苗忠英, 男, 1982年生, 博士, 助理研究员, 主要从事有机地球化学在沉积环境和沉积矿产(油气和盐类)研究中的应用。

Email: zhymiao@foxmail.com

收稿日期 2014-05-27; 改回日期 2014-08-01。张绮玲编辑。

tures has been proved quite effective. TEX_{86} may be a new index for determination of past lake surface temperatures. ④ The sources of organic matter, salinity and redox property of sedimentary environment can be identified by biomarkers. Therefore, organic geochemistry is a common and effective method to elucidate paleoenvironment. The paleoenvironment can be more accurately reconstructed and predicted by integration of data from multiple parameters of organic geochemistry.

Key words: geochemistry, paleoenvironment, organic geochemistry, $\delta^{13}C_{org}$, lake surface temperature, biomarkers

地层的沉积演化特征、孢粉组合特征、古动植物化石、介形类化石分布特征、有孔虫出现的特点、碳酸盐的碳和氧同位素、钙质超微化石和无机元素组成特征等是古环境研究中常用的技术手段(费富安, 1988; 贾丽等, 2006; 史忠生等, 2005; 王海雷等, 2010; 曾艳等, 2011; 张飞飞等, 2013; 张玉兰等, 2010; 朱大岗等, 2007)。有机化合物种类众多, 分子结构精细, 其中包含丰富且形式多样的与古植被、古生态、古气候和古环境有关的信息, 因而在古环境研究中有有机地球化学也有着广阔的应用前景(傅家谟等, 1992)。例如, 有机碳含量(Müller et al., 1979)、TOC/TN(Meyers, 1997)、 $\delta^{13}C_{org}$ 和 $\delta^{15}N_{org}$ (Bernier, 2003; Walsh et al., 1981)、高碳数正构烷烃(Pelejero, 2003)、正构烷醇(Volkman, 1986)、脂肪酸(Holtvoeth et al., 2001)以及长链不饱和烯酮(Prahl et al., 1989; Villanueva et al., 2001)等有机地球化学信息已经在古海洋学研究中得到广泛的应用。类似的参数也较广泛地应用古湖泊学研究中, 且取得了较好的应用效果(Irwin et al., 1990; Kawamura et al., 1981; Wang et al., 1998; 沈吉等, 1996; 孙青等, 2002)。本文从有机质组成、来源、 $\delta^{13}C_{org}$ 和生物标志化合物等方面综述了湖相沉积物有机地球化学在古环境研究中的应用, 期望能为相关研究提供参考。

1 湖相沉积物中有机质的组成和来源

1.1 湖相沉积物中有机质的组成

研究湖相沉积物中有机质的组成特征是识别其来源的重要手段之一。一般将分散在沉积物中的有机质划分为干酪根(不溶于非极性有机溶剂)和可溶有机质两大类(肖贤明等, 1990)。孢粉学家将干酪根划分为藻质、无定形、草质、木质和煤质 5 种组分(表 1)。藻质和无定形组分均来源于水生浮游生物; 草质组分由孢子、花粉、角质层、叶子表皮和植

表 1 湖相沉积物中不溶有机质的组成特征
Table 1 Composition and source of insoluble organic matter from lacustrine sediments

孢粉学	煤岩学	有机质来源
藻质、无定形	腐泥组	主要来源于水生浮游生物
草质	壳质组	高等植物的孢子、花粉、角质层等
木质	镜质组	高等植物的木质素、纤维素等
煤质	惰质组	高等植物的木质素、纤维素等

物细胞构造所组成, 大部分来源于陆地; 木质组分呈易辨认的长形木质构造的纤维状物质, 来源于陆地高等植物; 煤质组分是陆地天然碳化的植物物质和再沉积的碳化物质。煤岩学家将干酪根划分为腐泥组、壳质组、镜质组及惰质组 4 种组分。腐泥组包括了藻质体和无定形体, 主要来源于水生浮游生物; 壳质组由孢子、角质、树脂、蜡组成; 镜质组由泥炭成因的腐殖质组成, 惰质组由碎质体、菌质体、丝质体、半丝质体组成, 它们主要来源于陆生植物。有机地球化学家的研究对象主要是沉积物中的可溶有机质, 并根据其分子、原子、同位素等组成特征推断有机质的来源、保存条件和演化历程等。

1.2 湖相沉积物中有机质的来源

湖相沉积物中的有机质有 2 种来源, 分别为外源的陆生植物和内源的水生生物(Meyers et al., 1999)。不同来源有机质的含量受控于沉积物形成时的古大气温度、湿度、 CO_2 浓度和生物属性等物源条件, 河流、大气流动、生物活动等搬运条件, 以及沉积水体的盐度、pH 值、 E_h 值等保存条件。

1.2.1 外源有机质

湖相沉积物中的外源有机质主要是指陆生植物。按照光合作用固碳方式和初级产物的碳原子数不同可将其划分为 C_3 、 C_4 和 CAM 植物。 C_3 植物光合作用的最初产物为三磷酸甘油酯; C_4 植物光合作用的最初产物为四碳二羧酸; CAM 植物属于中间类型(Attendorn et al., 1988)。目前, 有确凿依据的 C_4 植物出现的最早记录前推至晚中新世(Thomasson et al., 1986), 至于是否存在更早的 C_4 植物, 仍是一个

悬而未决的问题。不同类型植物的光合作用固碳方式有较大差异,所以其生理习性和同位素分馏效应也不相同。

碳同位素在 C₃ 植物中的分馏模式可用下式表达(Francey et al., 1982):

$$\delta_p^{13}C \approx \delta_a^{13}C - a - (b - a) \frac{c_i}{c_a} \quad (1)$$

$$c_i = c_a - \frac{A}{g} \quad (2)$$

式中 $\delta_p^{13}C$ 为 C₃ 植物光合作用产物的碳同位素值; $\delta_a^{13}C$ 为大气中 CO₂ 的碳同位素值; a 为大气中 ¹³C_{CO₂} 与 ¹²C_{CO₂} 扩散速率的差值, 约为 4.4‰; b 为 C₃ 植物中 1,5-二磷酸核糖酮羧化过程中碳同位素分馏值, 约为 30‰; c_i 为细胞间的 CO₂ 浓度; c_a 为大气中的 CO₂ 浓度; A 为 CO₂ 的吸收率; g 为植物叶片表层和气孔的 CO₂ 导通系数。

可见, C₃ 植物的碳同位素值($\delta_p^{13}C$)主要受控于大气中 CO₂ 的浓度(c_a)、植物细胞间的 CO₂ 浓度(c_i)和大气中 CO₂ 的碳同位素值($\delta_a^{13}C$)。在特定的地质历史时期, 大气中 CO₂ 的浓度和碳同位素值变化较小, 可认为是一常数, 那么这一时期 C₃ 植物的碳同位素值就主要受控于植物细胞间的 CO₂ 浓度。在暖湿的气候条件下, 植物的新陈代谢旺盛, 细胞间的 CO₂ 浓度升高, 代谢产物的碳同位素值($\delta_p^{13}C$)减小; 在暖干的气候条件下, 植物对 CO₂ 的吸收率增加, 同时为了维持生命减少水分的损耗, 将关闭部分气孔, 导致 CO₂ 导通系数降低, 从而使细胞间 CO₂ 浓度降低, 代谢产物的碳同位素值($\delta_p^{13}C$)增加; 在冷湿的气候条件下, 植物的新陈代谢活动缓慢, CO₂ 的吸收率降低, 由于不需要减少水分蒸发而关闭部分气孔, 导致 CO₂ 导通系数相对增加, 从而使细胞间 CO₂ 浓度相对升高, 代谢产物的碳同位素值($\delta_p^{13}C$)减小; 在冷干的气候条件下, 植物的大部分气孔关闭,

细胞间的 CO₂ 浓度降低, 代谢产物的碳同位素值($\delta_p^{13}C$)增加。尽管 C₃ 植物的碳同位素值会随着气候和环境条件发生变化, 但是这种变化发生在一定范围之内(表 2)。

几乎所有的树木, 大部分灌木、草本植物、喜冷牧草和莎草属于 C₃ 类植物; 暖季型牧草和莎草是最主要的 C₄ 类植物; 肉质植物如仙人掌等属于 CAM 类植物(Cerling et al., 1993)。C₄ 类植物是在距今 7~5 Ma 才开始繁盛的, 可能与大气中 CO₂ 浓度的逐渐降低有关(Cerling et al., 1993)。C₃ 植物主要生长在温度较低, 日照不强, 高降雨量和高土壤湿度环境; C₄ 植物则不同, 温度越高, 日照越强, 生长越茂盛, 较偏爱干旱的低土壤湿度环境; CAM 植物类型较少(例如仙人掌科), 其典型生长环境为干旱环境(彭红霞等, 2003)。

1.2.2 内源有机质

湖相沉积物中的内源有机质主要是指来源于湖泊中的动植物在死亡之后与陆源碎屑共同沉积埋藏在汇水盆地中的有机质。可根据在湖泊中的分布位置差异, 将水生植物划分为挺水植物、浮游植物和沉水植物三类。

挺水植物的根或根茎生长在湖泊的底泥之中, 茎、叶挺出水面。它一般直接利用大气中的 CO₂ 进行光合作用, 因此与陆生植物的碳同位素特征相近, 特别是与陆生 C₃ 类植物的 $\delta^{13}C$ 具有很好的可比性, 通常为 -30‰~-24‰(Aravena et al., 1992)。

沉水植物整体没于水面以下, 系营固着生存的大型水生植物。它主要利用湖水中的 HCO₃⁻ 作为碳源进行光合作用。由于在普通的湖水温度条件下, HCO₃⁻ 的 $\delta^{13}C$ 值比溶解 CO₂ 的 $\delta^{13}C$ 值要偏重 7‰~11‰, 因此沉水植物的 $\delta^{13}C$ 比挺水植物的 $\delta^{13}C$ 值重, 变化范围为 -20‰~-12‰, 平均约为 -15‰(Meyers et al., 1993)。

表 2 不同类型植物的 $\delta^{13}C_{org}$ 值
Table 2 $\delta^{13}C_{org}$ of different types of plants

$\delta^{13}C_{org}$			数据来源
C ₃ 植物(PDB)	C ₄ 植物(PDB)	CAM 植物(PDB)	
-35‰~-21‰(-28‰)	-20‰~-9‰(-14‰)		O'Leary, 1988
-34.3‰~-23.2‰	-18.6‰~-5.6‰	-22.7‰~-12.3‰	Smith et al., 1971
-35‰~-23‰(-26‰)	-14‰~-10‰(-13‰)		Cerling et al., 1993
-33‰~-21‰(-27‰)	-21‰~-9‰(-14‰)		彭红霞等, 2003
-32‰~-20‰(-28‰)	-17‰~-9‰(-14‰)		唐国军等, 2004
-33‰~-21‰(-27‰)	-21‰~-10‰(-14‰)		沈吉等, 1998

注: 括号中数字为平均值。

浮游植物是指在水中以浮游方式生活的微小植物,通常就是指浮游藻类,包括蓝藻门、绿藻门、硅藻门、金藻门、黄藻门、甲藻门、隐藻门和裸藻门8个门类的浮游种类。若浮游藻类利用与大气保持平衡的湖水中溶解的 CO_2 作为光合作用的碳源,则其 $\delta^{13}\text{C}$ 值与陆生 C_3 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值接近,最小可达 -35.5‰ ;若湖水中溶解的 CO_2 严重亏损,浮游藻类将主要利用湖水中的 HCO_3^- 作为碳源,则其 $\delta^{13}\text{C}$ 值显著偏正(Meyers et al., 1993),通常比利用湖水中溶解的 CO_2 进行光合作用获得的有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值大约高 $7\text{‰} \sim 8\text{‰}$ (Smith et al., 1971),如某些藻类的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可达 $-24\text{‰} \sim -12\text{‰}$ (刘强等, 2005a)。

2 湖相沉积有机质中蕴含的古环境地球化学信息

2.1 第四纪湖相沉积有机质中蕴含的古环境地球化学信息

2.1.1 长链烯酮不饱和度与古气温的关系

长链不饱和烯酮广泛存在于现代海洋沉积物中,其母源是金藻门的超微单细胞远洋颗石藻类,包括赫胥黎藻和大洋桥石藻(Brassell et al., 1986)。长链烯酮不饱和度是指存在于沉积物中的两种结构相似的长链烯酮丰度的比值,一般用 U_{37}^K 表示。Brassell等(1986)首先提出了 U_{37}^K 指标,公式如下:

$$U_{37}^K = \frac{[C_{37:2} - C_{37:4}]}{[C_{37:2} + C_{37:3} + C_{37:4}]} \quad (3)$$

Prahl等(1988)将 U_{37}^K 指标简化为 U_{37}^K ,其公式如下:

$$U_{37}^K = \frac{[C_{37:2}]}{[C_{37:2} + C_{37:3}]} \quad (4)$$

式中 $C_{37:2}$ 、 $C_{37:3}$ 和 $C_{37:4}$ 代表碳链长度为37,分别有2个、3个和4个不饱和键的烯酮类化合物(Sikes et al., 1991)。实验室藻类培养试验和海洋沉积物样品检测分析均显示, U_{37}^K 与温度之间有很好的线性关系,可在 $4 \sim 25^\circ\text{C}$ 范围内较灵敏地反映古海水表面的温度变化,且计算结果与根据有孔虫氧同位素计算的结果吻合很好,因此一直被认为是一个很好的古温标(Jasper et al., 1989)。

U_{37}^K 在重建古海水表层温度中得到广泛应用,并取得了较好的应用效果(Mangelsdorf et al., 2000; Rosell-Melé et al., 1995; Sikes et al., 1991)。这主要是由于(孙青等, 2010): ① 长链烯酮在海洋

中广泛存在; ② 海洋中长链烯酮的母源比较清楚,只有少数的几种藻类能合成长链烯酮; ③ 通过实验室对单藻种的控温培养以及全球海洋表层沉积物的研究,建立了 U_{37}^K 与温度(T)之间的关系方程。

长链不饱和烯酮不仅存在于海洋沉积物中,而且还广泛存在于陆相湖泊沉积物中。湖泊中长链烯酮的母源可能与海洋中的不同,具体表现在湖泊沉积体系与开阔海洋体系的长链烯酮分布模式不同,湖泊沉积物中 $C_{37:4}$ 长链烯酮的含量很高,而海洋沉积物中,只有在海水温度非常低($< 4^\circ\text{C}$)的特殊情况下 $C_{37:4}$ 长链烯酮的含量才较高(孙青等, 2002)。尽管湖泊沉积物中长链烯酮的母源还未确认,且湖相环境影响生物生存的因素较多,但是中国学者在利用长链烯酮不饱和度恢复古湖水表层温度方面做了很多有益的工作。例如,有学者在研究西藏扎布耶湖古温度时,探讨了 U_{37}^K 和 U_{37}^K 恢复古湖水温度的差异(Wang et al., 1998),并在随后的研究中取得了较好的应用效果(郑绵平等, 2007);有学者指出咸水湖和盐湖中长链烯酮不饱和度(U_{37}^K)与湖区年平均温度相关性最好(孙青等, 2004)。

2.1.2 新的古水温恢复指标 TEX_{86}

TEX_{86} 是由古菌的一个分支 Marine Crenarchaeota 产生的一组生物标志物(GDGTs为 glycerol dialkyl glycerol tetraethers 的缩写)的比值。培养实验、水体颗粒物及大洋表层沉积物的研究结果都显示,温度是 TEX_{86} 指标的主要影响因素,而盐度、营养盐等其他环境因子对 TEX_{86} 指标无明显影响(Wuchter et al., 2004),且该指标与表层海水年平均温度相关性很好(Wuchter et al., 2005)。与通常用的 U_{37}^K 古海水温度指标相比, TEX_{86} 指标可以应用在高于 29°C 的高温海域,其恢复的温度范围为 $5 \sim 35^\circ\text{C}$ 。 TEX_{86} 及其与温度(T)的关系式如下(Wuchter et al., 2004):

$$TEX_{86} = \frac{[III] + [IV] + [VI]}{[II] + [III] + [IV] + [VI]} \quad (5)$$

$$TEX_{86} = 0.015 \times T + 0.28 \quad (6)$$

式中II、III、IV、VI分别代表含有1~4个五元环的GDGTs, T 为古海水表层年平均温度($^\circ\text{C}$)。

陆源物质中也含有少量GDGTs,可作为湖区古水温重建指标加以开发利用,这将进一步丰富研究古环境和古气候的技术手段(Herfort et al., 2006; Powers et al., 2004; Weijers et al., 2006)。

2.1.3 有机质碳同位素与古气候的关系——温度和湿度

古气候是古温度和古湿度的综合反映,可分为暖湿、暖干、冷湿、冷干四种气候类型。由于在不同的气候类型条件下,生物的新陈代谢速率、方式以及产物特征和保存条件不同,导致沉积物中的有机质在丰度、元素组成和同位素组成等方面存在差异,并能据此反演古气候的变化规律和演化趋势。由于任何一种单因素参数受控的影响因素较多,在反演古气候变化规律时存在多解性,所以需要将多个单因素参数综合应用,得出的结果相互校验,以期获得较可靠的古气候变化规律和演化趋势的认识。

有机质碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)是分析古气候变化时较常用的有机地球化学方面的主因素,以此为核心,综合利用沉积物粒度、有机碳(TOC)、有机氮(TN)、孢粉、碳酸盐、磁化率等特征来识别古气候(表3)。由于陆源和湖泊内源有机质在相同的气候条件下可能有不同的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 特征,所以在应用该参数时,首先需要确定有机质的母源特征。

通常 TOC/TN 值在蛋白质含量高的藻类等水生植物中为 4~10,在纤维素含量高的陆生维管植物中大于 20;湖水中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 值为 7‰~10‰,

浮游植物吸收湖水硝酸盐而使其中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 值升高到约为 8‰;大气中的氮气 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 值约为 0‰,陆生 C_3 植物主要利用大气中的氮气而使其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 值平均约为 1‰(Meyers et al., 1999; Watanabe et al., 2004)。源于菌藻类低等生物的正构烷烃碳数主要集中在 C_{20} 以前,多以 C_{17} 或 C_{18} 为主峰,且无明显的奇偶优势;源于高等植物的正构烷烃高碳数占优势,多以 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 为主峰,且在 $\text{C}_{23}\sim\text{C}_{33}$ 范围内有明显的奇偶优势。菌藻类低等生物的一元正脂肪酸具有 $\leq\text{C}_{20}$ 碳数分布,主峰碳在 C_{16} 或 C_{18} ;高等植物除了 C_{16} 和 C_{18} 之外,还具有主峰碳在 C_{24} 或 C_{26} 的高碳数($>\text{C}_{20}$)一元正脂肪酸,并具有明显的偶奇优势(郑艳红等,2007)。此外,如前所述:研究沉积物中有机显微组分的组成特征也可有效地区分有机质的母源特征。

暖湿的气候条件,植物的生产力较高,沉积物中有机质相对富集。此时,若陆源有机质的贡献相对较强,则 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值明显变轻。若内源有机质的相对贡献较强,则视其母源利用碳源的差别 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 发生变化的趋势不同,利用湖水中饱和的 CO_2 为碳源时, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值将变轻,利用湖水中溶解的 HCO_3^- 为碳源时, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值将变重。

表 3 有机质碳同位素与气候类型的关系
Table 3 The relationship between $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and climate types

$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值	辅助参数	气候类型	资料来源
偏重	TOC 减少、TOC/TN 减小、干密度增加、非乔木类孢粉含量增加、草本木质素含量增加	冷干	刘强等, 2005a
偏轻	TOC 增加、TOC/TN 增大、干密度减小、乔木类孢粉含量增加	暖湿	
偏重	含水量低、TOC 低、TOC/TN 低	冷干	刘强等, 2005b
偏轻	含水量高、TOC 高、TOC/TN 高	暖湿	
偏重	碳酸盐含量高	暖干	沈吉等, 1998
偏轻	碳酸盐含量低	冷湿	
偏重	TOC 低、磁化率高	冷干	张玉芬等, 2005
偏轻	TOC 高、磁化率低	暖湿	
偏重	C_4 植物含量增加	暖干	杨桂芳等, 2008
偏轻	C_3 植物含量增加	暖湿	
偏重	深海氧同位素重	暖期	倪志云等, 2011
偏轻	深海氧同位素轻、与格陵兰冰芯记录的冷事件对应	冷期	
偏重	TOC 高、沉积物粒度细、禾木类孢粉占优势	暖湿	沈吉等, 1996
偏轻	TOC 低、沉积物粒度粗、禾木类孢粉占优势	冷期	
偏重	TOC 低、TN 低、磁化率高、与孢粉和冰芯资料对比	冷干	王秋良等, 2006
偏轻	TOC 高、TN 高、磁化率低	暖湿	
偏重	TOC 高、粒度细	暖湿	郭雪莲等, 2002
偏轻	TOC 低、粒度粗	冷干	
偏重	TOC 低、TOC/TN 低、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 偏正、红度低、禾木类孢粉占优势	冷干	吴健等, 2010
偏轻	TOC 高、TOC/TN 高、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 偏负、红度高、禾木类孢粉占优势	暖湿	

冷干的气候条件,植物的生产力较低,沉积物中的有机质丰度相对减少。此时,若陆源有机质的贡献相对较强,则 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值明显变重。若内源有机质的相对贡献较强,则 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值发生变化的趋势同样与其母源利用的碳源相关。

暖干的气候条件,陆源 C_4 类植物相对繁盛。若湖相沉积物中的有机质主要来源于陆地,则 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值将变重。这样的气候条件会导致湖水面相对缩小、湖水相对变浅,在滨湖地区适合挺水植物的发育,若它对沉积物中有机质的贡献相对较高,则 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值将变轻。

冷湿的气候条件,植物的新陈代谢缓慢,合成有机质的能力显著降低。陆源植物可能主要以耐低温的高大乔木为主,也可能是以喜冷的牧草为主,它们同属于 C_3 类植物。湖泊沉积物中的有机质若以陆源植物为主,则 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值将变轻。内源植物可能以浮游藻类为主,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值的轻重同样取决于所利用的碳源。由于 CO_2 在水中的溶解度与温度负相关,且低温条件下浮游藻类利用 CO_2 的速率降低,所以冷湿的气候条件下,湖水中可能含有浓度相对较高的 CO_2 ,从而导致内源有机质的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值变轻。例如,现代温暖海水中浮游植物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值在 -20‰ 左右,较冷海水中浮游植物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值可达 -30‰ (Sackett et al., 1986)。

从上述分析可见,当湖泊沉积物中的有机质主要来源于陆地时, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值偏负反映了湿润的气候条件。若为暖湿气候,则沉积物中TOC相对含量较高;若为冷湿气候,沉积物中TOC相对含量较低。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值偏正反映了干旱的气候条件。若为暖干气候,则沉积物碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏负;若为冷干气候,则沉积物碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏正。内源有机质的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 主要受湖水饱和 CO_2 程度、生物利用碳源的种类及其新陈代谢方式等因素的影响,在判识古气候时需结合其他资料。

2.1.4 不饱和脂肪酸

脂肪酸是生物细胞膜的重要组成物质,包括藻类、原生动物、部分高等植物、细菌等在内的生物体,在较低的环境温度下倾向于合成更多的不饱和脂肪酸,以维持其体内细胞膜的流动性(Marr et al., 1962)。Kawamura等(1981)在研究日本琵琶湖沉积物上部20 m岩芯时指出,较高的 $\text{C}_{18:2}/\text{C}_{18:0}$ 对应于较低的环境温度。其中, $\text{C}_{18:2}$ 为含有2个双键18个

碳原子的不饱和脂肪酸; $\text{C}_{18:0}$ 为含有18个碳原子的饱和脂肪酸。

2.2 成岩后有机质中蕴含的古环境地球化学信息

沉积物中的有机质经历了成岩演化之后,酮类、脂肪酸类和烯烃等不饱和或富氧组分多被降解消耗,可获得的有机地球化学信息主要富集在饱和烃和芳烃中。根据古环境的研究目的不同,这些信息可分为两类,一类可用来反映有机质来源,另一类可用来反映有机质的保存环境。

通常,来源于陆源高等植物的正构烷烃主峰碳在 $n\text{C}_{25} \sim n\text{C}_{35}$ 之间,呈明显的奇偶优势;来源于藻类和细菌等水生低等生物的正构烷烃主峰碳在 $n\text{C}_{17} \sim n\text{C}_{23}$ 之间,无明显奇偶优势(Volkman et al., 1990)。高碳数正构烷烃若是以 C_{27} 或 C_{29} 为主峰,则其母质主要来源于木本植物;若是以 C_{31} 为主峰,则其母质主要来源于草本植物(王红梅等,2001)。此外,奥利烷、 γ -羽扇烷、芒柄花烷、补身烷、 $\text{C}_{27}/\text{C}_{29}$ 甾烷、 C_{24} 四环萜烷/ C_{26} 三环萜烷、三环萜烷/ $17\alpha(\text{H})$ -藿烷、规则甾烷/ $17\alpha(\text{H})$ -藿烷、卡达烯和惹烯等参数也常被用来判识有机质的来源及其相对贡献(刘洛夫等,1997;田金强等,2011;孟江辉等,2011)。

Pr/Ph 、伽马蜡烷指数、长链三环萜烷比值ETR、 β -胡萝卜烷等化合物的相对含量是判识沉积水体盐度和氧化还原电位时常用的饱和烃生标参数(Fu et al., 1990; Hao et al., 2009; Irwin et al., 1990; 王传刚等,2006)。有研究指出(傅家谟等,1991;1992),来源于咸水湖泊环境的沉积物通常具有如下特征:可检测出 β -胡萝卜烷;未检出重排甾烷;藿/甾值极低;相对富集伽马蜡烷,有时伽马蜡烷可成为 m/e 191质量色谱图中的主峰,伽马蜡烷指数为 $0.19 \sim 2.65$,平均为1.04;升藿烷的相对含量具逆序特征($\text{C}_{35} > \text{C}_{34} > \text{C}_{33} \cdots$); Pr/Ph 比值为 $0.2 \sim 0.5$ 。高盐度湖泊中的主要生物是极亲盐型古细菌和亲盐型藻类(李任伟,1988a),受此影响,沉积物有机质中的正烷烃以 $n\text{C}_{22}$ 为主峰, C_{25} 规则类异戊二烯链烷烃和伽马蜡烷的含量较高,具有强烈的植烷优势(李任伟,1988b;李任伟等,1986;1988)。蒸发岩环境中,有机质通常具有偶碳优势,伽马蜡烷的含量也较高(傅家谟等,1991;李任伟,1988a),伽马蜡烷指数接近1.0或大于1.0,藿/甾值最低,一般均小于1.0,例如,冀中坳陷晋县赵兰庄盐湖相生油岩,该比值仅为0.02(傅家谟等,1995)。来源于淡水湖泊环境的沉积物中多出现4-甲基甾烷,且含量较高,个

别样品的4-甲基甾烷指数高达3.4;正烷烃分布显示出明显的奇碳优势,CPI值为1.1~2.9;主峰碳一般为 $n\text{-C}_{27}$ 或 $n\text{-C}_{29}$;藿/甾值较高,一般为3.0~6.0,个别样品高达12.8;升藿烷的相对含量具正序特征($C_{31} > C_{32} > C_{33} \cdots$)(傅家谟等,1991)。芳烃化合物中硫蒽/氧蒽的值可指示沉积环境的氧化还原性,通常还原环境中形成的沉积物其硫蒽/氧蒽的值较高;三芳甾烷的丰度和 C_{26}/C_{28} (20S)三芳甾烷比值的高低能够反映沉积水体的盐度,高盐度环境中相应的参数值较高(孟江辉等,2011)。

有学者研究表明,干酪根在成岩演化过程中,随着地层温度的增加和演化程度的增强将稍富集 ^{13}C ,但是变化范围较小(小于2‰)(Lewan, 1983; Peters et al., 1981)。傅飘儿等(2013)通过生烃热模拟实验证实:随着成熟度增加,I型和II型和III型干酪根热解产物中残余有机质与沥青质碳同位素组成变化很小。所以,沉积物固结成岩后有机质碳同位素继承了原始有机质的特征,应具有相应的古环境意义。

3 结论

湖相沉积物中的有机质蕴含着丰富的地球化学信息,可在古气候、古水深、古水温等古环境方面的研究中发挥重要的作用。有机显微组分、饱和烃含量特征、TOC/TN、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ 值等可以有效地判识有机质来源;TOC和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值的变化趋势是反映古气候变化的常用指标;不饱和脂肪酸含量特征、 U_{37} 和 TEX_{86} 是定性或定量判识古水体表面温度的有效指标;生物标志化合物在判识有机质来源、沉积水体的盐度和氧化还原性等方面有较好的应用。在古环境研究中,有机地球化学是成熟的、有效的、经济且高效的技术手段之一,应大力推广利用。

参考文献/References

费富安. 1988. 对苏北含油盆地地下第三系古环境和古气候的探讨[J]. 沉积学报, 6(1): 21-28.

傅家谟, 盛国英, 许家友, 贾蓉芬, 范善发, 彭平安, Eglinton G, Gowar A P. 1991. 应用生物标志化合物参数判识古沉积环境[J]. 地球化学, (1): 1-12.

傅家谟, 盛国英. 1992. 分子有机地球化学与古气候、古环境研究[J]. 第四纪研究, (4): 306-320.

傅家谟, 盛国英. 1995. 分子有机地球化学研究进展[J]. 自然科学进

展, 5(2): 13-20.

傅飘儿, 李晓亚, 汤艳艳, 张铭杰, 从亚楠, 张同伟. 2013. 珠江口盆地番禺低隆起白云凹陷北坡干酪根热演化模拟与生烃[J]. 沉积学报, 31(1): 176-183.

郭雪莲, 王琪, 史基安, 张晓宝, 曾凡刚, 邓津辉. 2002. 青海湖沉积物有机碳含量与同位素和粒度特征及其古气候意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 22(3): 99-103.

贾丽, 张玉兰. 2006. 长江三角洲东缘晚新近纪沉积的孢粉与古环境研究[J]. 微体古生物学报, 23(1): 70-76.

李任伟, 林大兴, 王志珍, 辛茂安, 黄志雄. 1986. 判断古高盐度环境的新标准[J]. 科学通报, (8): 604-607.

李任伟. 1988a. 高盐环境和生油[J]. 中国科学(B辑), (3): 303-313.

李任伟. 1988b. 伽马蜡烷的地质产状及古环境意义[J]. 科学通报, (20): 1574-1576.

李任伟, 李哲, 王志珍, 林大兴. 1988. 分子化石指标在中国东部盆地古环境分析中的应用[J]. 沉积学报, 6(4): 108-119.

刘洛夫, 王春江, 陈践发. 1997. 大港油田奥陶系碳酸盐岩生物标志化合物地球化学特征[J]. 沉积学报, 15(3): 80-85.

刘强, 顾兆炎, 刘嘉麒, 游海涛, 吕厚远, 储国强, 祁向雷, Negendank J O Rg F, Mingram J, Schettler G. 2005a. 62 ka B.P. 以来湖光岩玛珥湖沉积物有机碳同位素记录及古气候环境意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 25(2): 115-126.

刘强, 刘嘉麒, 陈晓雨, 游海涛, 储国强, 汉景泰, Mingram J, Schettler G, Negendank J F W. 2005b. 18.5 ka B.P. 以来东北四海龙湾玛珥湖全岩有机碳同位素记录及其古气候环境意义[J]. 第四纪研究, 25(6): 711-721.

孟江辉, 刘洛夫, 张敏, 王英. 2011. 原油芳烃的沉积环境指示作用[J]. 中国矿业大学学报, 40(6): 901-907.

倪志云, 杨桂芳, 黄俊华, 张晓瑾, 程捷, 尹功明. 2011. 北京平原区晚更新世以来有机碳同位素特征及其古环境意义[J]. 地球学报, 32(2): 171-177.

彭红霞, 石超艺, 魏源, 黄长生. 2003. 5ka B.P. 鄱阳湖地区古气候演化的有机碳稳定同位素记录[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 37(1): 123-125.

沈吉, 王苏民, 羊向东. 1996. 湖泊沉积物中有机碳稳定同位素测定及其古气候环境意义[J]. 海洋与湖沼, 27(4): 400-404.

沈吉, 吴瑞金, 安芷生. 1998. 大布苏湖沉积剖面有机碳同位素剖证与古环境[J]. 湖泊科学, 10(3): 8-12.

史忠生, 陈开远, 何生. 2005. 东濮凹陷古近系铈、硫、氧同位素组成及古环境意义[J]. 地球科学, 30(4): 430-436.

孙青, 储国强. 2002. 长链烯酮不饱和度温标研究进展[J]. 地质地球化学, 30(4): 63-67.

孙青, 储国强, 李圣强, 吕彩芬, 郑绵平. 2004. 硫酸盐型盐湖中的长链烯酮及古环境意义[J]. 科学通报, 49(17): 1789-1792.

- 孙青, 储国强, 刘国祥, 王晓华, 刘美美, 石丽明, 谢曼曼, 凌 媛. 2010. 湖泊体系中长链烯酮研究进展[J]. 地球学报, 31(4): 485-494.
- 唐国军, 陈衍景. 2004. 有机碳同位素示踪古环境变化研究[J]. 矿物岩石, 24(3): 110-115.
- 田金强, 邹华耀, 周心怀, 徐长贵, 姜 雪, 郭 珍, 杨元元. 2011. 辽东湾地区烃源岩生物标志物特征与油源对比[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 35(4): 53-58.
- 王传刚, 王铁冠, 张卫彪, 何发歧. 2006. 塔里木盆地北部塔河油田原油分子地球化学特征及成因类型划分[J]. 沉积学报, 24(6): 901-909.
- 王海雷, 刘俊英, 王成敏. 2010. 青藏高原日土地区全新世中期以来介形类和孢粉组合变化及其古环境意义[J]. 地质学报, 84(11): 1680-1689.
- 王红梅, 刘育燕, 王志远. 2001. 四川剑门关侏罗-白垩系红层分子化石的古环境和古气候意义[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 26(3): 229-234.
- 王秋良, 袁胜元, 李长安. 2006. 江汉平原江陵剖面有机碳含量、碳同位素和磁化率的古气候意义[J]. 地质科技情报, 25(4): 59-62.
- 吴 健, 沈 吉. 2010. 兴凯湖沉积物有机碳和氮及其稳定同位素反映的 28 kaBP 以来区域古气候环境变化[J]. 沉积学报, 28(2): 365-372.
- 肖贤明, 金奎励. 1990. 中国陆相源岩显微组分的分类及其岩石学特征[J]. 沉积学报, 8(3): 22-34.
- 杨桂芳, 黄俊华, 谢树成, 胡超涌, 戴 晴, 葛之亮. 2008. 天目山泥炭有机碳同位素特征及其古环境意义[J]. 地球学报, 29(6): 778-782.
- 曾 艳, 陈敬安, 朱正杰, 李 健. 2011. 湖泊沉积物 Rb/Sr 比值在古气候/古环境研究中的应用与展望[J]. 地球科学进展, 26(8): 805-810.
- 张飞飞, 闫 斌, 郭跃玲, 朱祥坤, 周 琦, 杨德智. 2013. 湖北古城锰矿的沉淀形式及其古环境意义[J]. 地质学报, 87(2): 245-258.
- 张玉芬, 李长安, 陈国金, 王小平, 肖明远. 2005. 江汉平原湖区周老镇钻孔磁化率和有机碳稳定同位素特征及其古气候意义[J]. 地球科学, 30(1): 114-120.
- 张玉兰, 李 珍, 赵 晶. 2010. 南海深海柱状样沉积孢粉藻类组合及其古气候与古环境[J]. 海洋地质与第四纪地质, 30(1): 77-82.
- 郑绵平, 袁鹤然, 刘俊英, 李延河, 马志邦, 孙 青. 2007. 西藏高原扎布耶盐湖 128 ka 以来沉积特征与古环境记录[J]. 地质学报, 81(12): 1608-1617.
- 郑艳红, 周卫健, 谢树成. 2007. 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, 27(1): 108-113.
- 朱大岗, 孟宪刚, 邵兆刚, 杨朝斌, 韩建恩, 余 佳, 孟庆伟, 吕荣平. 2007. 西藏阿里札达盆地上新世-早更新世的古植被、古环境与古气候演化[J]. 地质学报, 81(3): 295-306.
- Aravena R, Warner B G, Macdonald G M and Hanf K I. 1992. Carbon isotope composition of lake sediments in relation to lake productivity and radiocarbon dating[J]. *Quaternary Research*, 37(3): 333-345.
- Attendorf H G and Bown R. 1988. *Isotopes in the earth Sciences*[M]. London: Elsevier Applied Science.
- Berner R A. 2003. Overview The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition[J]. *Nature*, 426: 323-326.
- Brassell S C, Eglinton G, Marlowe I T, Pflaumann U and Sarnthein M. 1986. Molecular stratigraphy: A new tool for climatic assessment [J]. *Nature*, 320: 129-133.
- Cerling T E, Wang Y and Quade J. 1993. Expansion of C_4 ecosystems as an indicator of global ecological change in the late Miocene[J]. *Nature*, 361: 344-345.
- Francey R J and Farquhar G D. 1982. An explanation of $^{13}C/^{12}C$ variations in tree rings[J]. *Nature*, 297(5861): 28-31.
- Fu J M, Sheng G Y, Xu J Y, Eglinton G, Gowar A P, Jia R F, Fan S F and Peng P A. 1990. Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 16(4-6): 769-779.
- Hao F, Zhou X H, Zhu Y M and Yang Y Y. 2009. Mechanisms for oil depletion and enrichment on the Shijiutuo uplift, Bo-hai Bay Basin, China[J]. *AAPG Bulletin*, 93(8): 1015-1037.
- Herfort L, Schouten S, Boon J P, Woltering M, Baas M, Weijers J W H and Damsté J S. 2006. Characterization of transport and deposition of terrestrial organic matter in the southern North Sea using the BIT index[J]. *Limnology and Oceanography*, 51(5): 2196-2205.
- Holtvoeth J, Wagner T, Horsfield B, Schubert C and Wand U. 2001. Late-Quaternary supply of terrigenous organic matter to the Congo deep-sea fan (ODP site 1075): Implications for equatorial African paleoclimate[J]. *Geo-Marine Letters*, 21(1): 23-33.
- Irwin H and Meyer T. 1990. Lacustrine organic facies. A biomarker study using multivariate statistical analysis[J]. *Organic Geochemistry*, 16(1-3): 197-210.
- Jasper J P and Gagosian R B. 1989. Alkenone molecular stratigraphy in an oceanic environment affected by glacial freshwater events[J]. *Paleoceanography*, 4(6): 603-614.
- Kawamura K and Ishiwatari R. 1981. Polyunsaturated fatty acids in a lacustrine sediment as a possible indicator of paleoclimate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(2): 149-155.
- Lewan M D. 1983. Effects of thermal maturation on stable organic carbon isotopes as determined by hydrous pyrolysis of Woodford Shale [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(8): 1471-1479.
- Mangelsdorf K, Güntner U and Rullkötter J. 2000. Climatic and oceanographic variations on the California continental margin during

- the last 160 kyr[J]. *Organic Geochemistry*, 31(9): 829-846.
- Marr A G and Ingraham J L. 1962. Effect of temperature on the composition of fatty acids in *E. scherichia coli*[J]. *Journal of Bacteriology*, 84(6): 1260-1267.
- Meyers P A and Horie S. 1993. An organic carbon isotopic record of glacial-post glacial change in atmospheric p_{CO_2} in the sediments of Lake Biwa, Japan [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 105(3-4): 171-178.
- Meyers P A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes [J]. *Organic Geochemistry*, 27(5-6): 213-250.
- Meyers P A and Lallier-Vergés E. 1999. Lacustrine Sedimentary Organic Matter Records of Late Quaternary Paleoclimates[J]. *Journal of Paleolimnology*, 21(3): 345-372.
- Müller P J and Suess E. 1979. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans—I. Organic carbon preservation[J]. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 26(12): 1347-1362.
- O' Leary M H. 1988. Carbon isotopes in photosynthesis fractionation techniques may reveal new aspects of carbon dynamics in plants[J]. *Bioscience*, 38(5): 328-336.
- Pelejero C. 2003. Terrigenous n-alkane input in the South China Sea: High-resolution records and surface sediments[J]. *Chemical Geology*, 200(1-2): 89-103.
- Peters K E, Rohrback B G and Kaplan I R. 1981. Carbon and hydrogen stable isotope variations in kerogen during laboratory-simulated thermal maturation[J]. *AAPG Bull.*, 65: 501-508.
- Powers L A, Werne J P, Johnson T C, Hopmans E C, Damste J S S and Schouten S. 2004. Crenarchaeotal membrane lipids in lake sediments: A new paleotemperature proxy for continental paleoclimate reconstruction[J]? *Geology*, 32(7): 613-616.
- Prahl F G, Muehlhausen L A and Zahnle D L. 1988. Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(9): 2303-2310.
- Prahl F G, Delange G J, Lyle M and Sparrow M A. 1989. Post-depositional stability of long-chain alkenones under contrasting redox conditions[J]. *Nature*, 341: 434-437.
- Rosell-Melé A, Eglinton G, Pflaumann U and Sarnthein M. 1995. Atlantic core-top calibration of the U_{37}^K index as a sea-surface paleotemperature indicator[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(15): 3099-3107.
- Sackett W, Brooks G, Conkright M, Doyle L and Yarbrow L. 1986. Stable isotope compositions of sedimentary organic carbon in Tampa Bay, Florida, U. S. A.: Implications for evaluating oil contamination [J]. *Applied Geochemistry*, 1(1): 131-137.
- Sikes E L, Farrington J W and Keigwin L D. 1991. Use of the alkenone unsaturation ratio U_{37}^K to determine past sea surface temperatures: Core-top SST calibrations and methodology considerations[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 104(1): 36-47.
- Smith B N and Epstein S. 1971. Two Categories of $^{13}C/^{12}C$ Ratios for Higher Plants[J]. *Plant Physiology*, 47(3): 380-384.
- Thomasson J R, Nelson M E and J Z R. 1986. A fossil grass from the Miocene with Kranz Anatomy[J]. *Science*, 233: 879.
- Villanueva J, Calvo E, Pelejero C, Grimalt J O, Boelaert A and Labeyrie L. 2001. A latitudinal productivity band in the central North Atlantic over the last 270 kyr: An alkenone perspective[J]. *Paleoceanography*, 16(6): 617-626.
- Volkman J K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter[J]. *Organic Geochemistry*, 9(2): 83-99.
- Volkman J K, Kearney P and Jeffrey S W. 1990. A new source of 4-methyl sterols and 5 α (H)-stanols in sediments: Prymnesiophyte microalgae of the genus *Pavlova*[J]. *Organic Geochemistry*, 15(5): 489-497.
- Walsh J J, Rowe G, Iverson R L and Mcroy C P. 1981. Biological export of shelf carbon is a sink of the global CO_2 cycle[J]. *Nature*, 291: 196-201.
- Wang R and Zheng M. 1998. Occurrence and environmental significance of long-chain alkenones in Tibetan Zabuye Salt Lake, S. W. China [J]. *International Journal of Salt Lake Research*, 6(4): 281-302.
- Watanabe T, Naraoka H, Nishimura M and Kawai T. 2004. Biological and environmental changes in Lake Baikal during the late Quaternary inferred from carbon, nitrogen and sulfur isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(1): 285-299.
- Weijers J W H, Schouten S, Spaargaren O C and Damste J S S. 2006. Occurrence and distribution of tetraether membrane lipids in soils: Implications for the use of the TEX_{86} proxy and the BIT index[J]. *Organic Geochemistry*, 37(12): 1680-1693.
- Wuchter C, Schouten S, Coolen M J L and Damsté J S S. 2004. Temperature-dependent variation in the distribution of tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota: Implications for TEX_{86} paleothermometry[J]. *Paleoceanography*, 19(4): A4028, 10-1029.
- Wuchter C, Schouten S, Wakeham S G and Damsté J S S. 2005. Temporal and spatial variation in tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota in particulate organic matter: Implications for TEX_{86} paleothermometry [J]. *Paleoceanography*, 20(3): A3013, 10-1029.