

文章编号: 1009-6248(2004)02-0042-06

甘肃窑街中侏罗世化石角质层有机质及其碳同位素组成与古环境的关系

张成君¹, 孙柏年¹, 王云鹏², 刘金钟², 闫德飞¹

(1. 兰州大学资源环境学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 通过对甘肃窑街中侏罗统窑街组化石银杏以及现代银杏角质层有机质组分和碳同位素组成分析, 表明银杏角质层有较强的抗风化能力, 化石和现代银杏角质层有机质烷烃和甾萜类化合物组成十分相似。可以通过角质层的碳同位素组成等参数进行古环境重建, 结果表明中侏罗世早期古环境较为温湿, 到了中期后古气候逐渐变得干旱少雨, 后期降雨量又逐渐增加, 温度升高, 植被发育。

关键词: 甘肃窑街; 中侏罗统窑街组; 化石银杏角质层; 有机质组分和碳同位素组成

中图分类号: P52 **文献标识码:** A

沉积物中有机质是多种母源的混合物, 虽然经过成岩作用的改造, 但仍保留了原有生物的碳骨架结构, 有机质组分及碳同位素组成可以提供当时的古环境信息。陆生植物对生长环境十分敏感, 植物中记录了当时生长环境的各种信息, 尤其是植物碳同位素组成对大气中 CO₂ 浓度、降雨量和温度等有明显的相关性。因此, 近年来利用湖泊沉积物、古土壤和黄土-古土壤序列中有机质或无机碳酸盐的碳同位素组成作为古气候、古环境的替代指标广泛应用于第四纪环境变化的研究^[1-8]。然而, 研究表明, 在相同的生长环境下(光照、水分和 CO₂ 浓度等), 同类植物不同种之间碳同位素组成相差达 4‰ 以上^[9], 说明利用混合有机质碳同位素组成重建古环境存在一定的差异。对于同一种植物来说碳同位素组成仅与环境参数的变化有关, 是重建古环境变化的一条有效途径。由于银杏在地史时期存在较早, 并且一直延续到现代, 仅存在一属一种, 银杏的演化谱系清楚, 成为近年来研究古环境变化, 尤其成为利用银杏化石叶片气孔参数和碳

同位素组成研究古大气 CO₂ 浓度变化的极好材料^[10-19]。植物叶片角质层具有较强的抗风化能力^[10], 利用银杏叶片角质层化石特征来研究古环境变化更有意义。甘肃中侏罗统窑街组含煤岩层中有大量的银杏化石, 主要为 *Ginkgo* 和 *Solenites*^[20-21], 笔者通过化石银杏角质层与现代银杏角质层有机质组分与碳同位素组成分析对比, 了解化石角质层是否具有较强的抗风化能力, 并结合碳同位素组成了解窑街组中侏罗统的古环境变化特征。

1 实验材料与方法

1.1 样品采集位置及层位

化石样品采于甘肃省兰州窑街煤田, 产出层位为中侏罗统窑街组^[20-21]。窑街组厚 235.5 m, 自下而上分为砂砾岩段、含煤岩段、铝质粘土岩段、油页岩段和砂泥岩段。含角质层的银杏类化石所在层位为窑街组含煤岩段(J_{2y}²)、油页岩段(J_{2y}⁴)和砂泥岩段(J_{2y}⁵)。

收稿日期: 2004-01-12

基金项目: 国家自然科学基金(49972013, 40372012)、甘肃省自然科学基金(ZS031-A 25-002-Z)和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项目(OGL-9907)共同资助。

作者简介: 张成君(1966-), 男, 重庆城口人, 博士, 副教授, 从事同位素地球化学和第四纪环境变化等方面的研究。E-mail: cjzhang@lzu.edu.cn

1.2 化石角质层的分离

化石全部为银杏类, 主要为 *Ginkgo* 和 *Solenites*, 它们在窑街组的含煤岩段、油页岩段和砂泥岩段中分布, 且保存完整, 数量丰富。化石角质层用解剖针即可剥离, 剥离下的化石角质层, 用舒氏溶液 (Schulze's solution) 浸解法处理后, 烘干。

1.3 现代植物角质层的采集及处理

现代植物角质层均采于 *Ginkgo biloba* 的叶片, 采于兰州市, 周围无高大树木生长。在室内用 5% HCl 浸泡, 而后剥离角质层, 清洗后烘干。

1.4 化石及现代银杏角质层有机质组分及碳同位素组成分析

化石、现代银杏角质层样品粉碎后, 在 C_2Cl_2 溶液中冷浸泡 72 h, 同时, 超声波振荡抽提, 得到可溶有机质组分。然后经旋转蒸发浓缩, 温度控制在 25 °C 左右。在硅胶-三氧化二铝柱色谱中进行族组分离, 用石油醚分离饱和烃, 然后用苯分离芳烃组分, 最后用酒精冲洗非烃组分。各分离组分旋转蒸发浓缩后, 称量得到总烃含量和各族组分含量。在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用 HP6890-Micromass Platform II 型 GC-MS 色质仪对饱和烃和芳烃组分进行有机组分分析。色谱流程: 80 °C, 5 min, 升温速率 4 °C/min 至 290 °C, 停留 40 min。载气为高纯 He, 流量 1 ml/min, 色谱柱为石英毛细管柱 (50 m, 0.32 mm 内径)。

角质层碳同位素组成分析, 将分离的角质层样品 0.05 mg 左右放入石英舟, 在氧气流中 800 °C 高温下燃烧转化成 CO_2 气体, 在液氮冷阱中收集, 然后抽真空纯化, 通过酒精-液氮冷阱及液氮冷阱, 将纯化后的 CO_2 收集到样品管中, 在兰州大学西部资源环境教育部重点实验室 MAT-DeLta Plus 型质谱仪上测定碳同位素组成, 结果表示为:

$$\delta^{13}C_P = (R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}}) / R_{\text{标准}} \times 1000 \times 10^{-3}$$

(PDB), 测定结果误差 $< \pm 0.1 \times 10^{-3}$ 。

2 分析结果及讨论

对甘肃中侏罗统窑街组中化石银杏角质层及现代银杏角质层有机质族组分及碳同位素组成分析结果 (表 1)。

表 1 甘肃中侏罗统窑街组中化石、现代银杏角质层有机质族组分及碳同位素组成

Tab. 1 The organic components and carbon isotopic composition of fossil and modern *Ginkgo* cuticles in Middle Jurassic series, Yaojie Formation, Gansu

地层	饱和烃 (10^{-6})	芳烃 (10^{-6})	非烃 (10^{-6})	总烃 (10^{-6})	碳同位素 组成 (10^{-3})
J _{2y} ⁵ (S)	17.9	8.0	27.5	53.4	
J _{2y} ⁵	14.6	6.5	22.9	44.1	- 26.7
J _{2y} ⁴	54.1	34.4	52.5	141.0	- 25.7
J _{2y} ²	31.6	30.2	51.2	113.1	- 27.4
现代银杏	882.3	2 364.7	17 982.3	21 229.4	- 28.9

分析结果表明, 现代银杏角质层有机族组分浓度远远大于化石银杏角质层, 有机质碳同位素组成比化石银杏角质层偏轻, 这可能一方面主要是由于热作用产生的有机质碳同位素分馏效应的结果; 另一方面, 如果在没有异常的热作用下, 有机母质碳同位素组成的不同是产生化石银杏角质层碳同位素组成差异的又一原因。很明显, 如果在有异常热作用存在时, 利用化石银杏角质层碳同位素组成重建古环境的方法显然是不可靠的。然而, 由于角质层具有较强的抗风化能力, 能够较长时间保存在沉积物中, 从现代银杏以及中侏罗统化石银杏角质层有机质色-质分析 (图 1、图 2) 表明, 现代银杏角质层有机质烷烃组分主要为 C_{21} — C_{31} 的范围, 而化石银杏角质层烷烃组分主要集中在 C_{15} — C_{25} 的范围, 现代银杏和化石银杏角质层有机质的组分十分相似, 惟有各族组分的含量不同。图 2 反映了化石银杏角质层与现代银杏角质层的生物标志化合物五环三萜烷烃 ($m/e191$), 甾族化合物 ($m/e217$) 的特征。从图 2 中明显反映出现代银杏和化石银杏角质层具有相似的生物标志化合物组成, 说明在不同的氧化、还原环境中角质层的抗风化能力较强, 也说明在兰州窑街组的化石银杏角质层没有经受过异常的热作用历史, 角质层的碳同位素组成可以用来重建当时的古环境变化过程。

根据 $P_r/Ph < 1$ 形成于较还原的环境, 而 $P_r/Ph > 1$ 则形成于氧化环境, 湖泊有机质 $P_r/Ph = 1 \sim 3$ ^[22-23], 反映了 J_{2y}², J_{2y}⁴, J_{2y}⁵ 的姥植比, P_r/Ph 表明 J_{2y}² 为氧化环境, J_{2y}⁴ 为强氧化环境, J_{2y}⁵ 为氧化-还原环境。J_{2y}⁴ 为油页岩段, 其岩性特征下部为浅

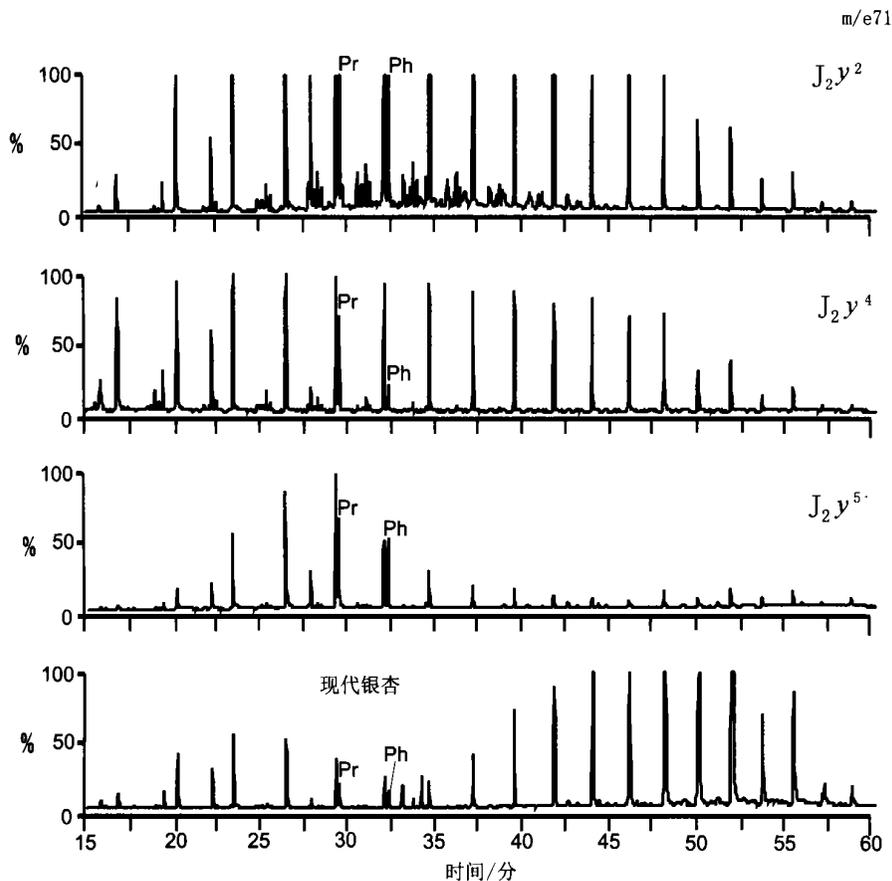


图 1 现代银杏以及中侏罗统化石角质层有机质组成分析

Fig. 1 The organic matter components of modern and fossil *Ginkgo* cuticles in middle Jurassic series

灰色砂岩, 砂质泥岩, 黑褐色页岩, 泥岩与黑色油页岩互层; 上部为黑色油页岩, 普遍含菱铁矿条带或透镜体。而有机质特征反映出 J_{2y}^4 为氧化环境, 说明该地区水体是逐渐减少的过程, 到 J_{2y}^4 时形成水体最小的封闭湖泊沉积环境, 形成油页岩。从中侏罗统窑街组岩性特征可以看出, 从 J_{2y}^2 含煤建造的陆相沼泽环境变化到 J_{2y}^4 的油页岩环境, 表明湖泊中外源物质的供给减少, 而到了 J_{2y}^5 后古气候逐渐变得温湿, 有利于陆生植物的发育, 地表水相应较发育, 大量的陆源碎屑物质带入到湖泊中, 但是由于岩性的关系, 岩石中有机质含量较低。说明从 J_{2y}^2 到 J_{2y}^4 为氧化到强氧化环境, 古气候逐渐变得干热, 到 J_{2y}^5 后变为温湿古气候环境。

化石银杏中有机质生物标志化合物五环三萜烷烃 (m/e191)、甾族化合物 (m/e217) 分析表明, 化石角质层在不同的氧化、还原环境中抗风化的能力

较强, 在不同的环境中具有相似的生物标志化合物组成 (图 2), 说明角质层的碳同位素组成可以较好地代表当时的古气候条件, 通过对现代植物碳同位素组成与环境参数之间的关系, 较轻的碳同位素组成代表了温湿的气候条件^[2,6,8]。对甘肃中侏罗统窑街组化石银杏角质层碳同位素组成分析表明, 在 J_{2y}^4 时期, 有机质碳同位素组成相对较重, 反映了较为干旱的气候环境, 与有机质组分及岩性分析结果一致, 表明有机质碳同位素组成指标可以用来重建较老地层的古环境变化特征。图 3 通过有机质碳同位素组成以及有机质族组分含量, 表示了甘肃中侏罗统窑街组的古环境变化特征。从中侏罗世早期的温湿环境逐渐变化为干旱环境, 到了中侏罗世后期, 古环境又逐渐变得温湿, 降雨量明显增大, 植被较为繁茂, 植物碳同位素组成相对较轻, 岩石中有机质碳同位素组成也相对于早期较轻。

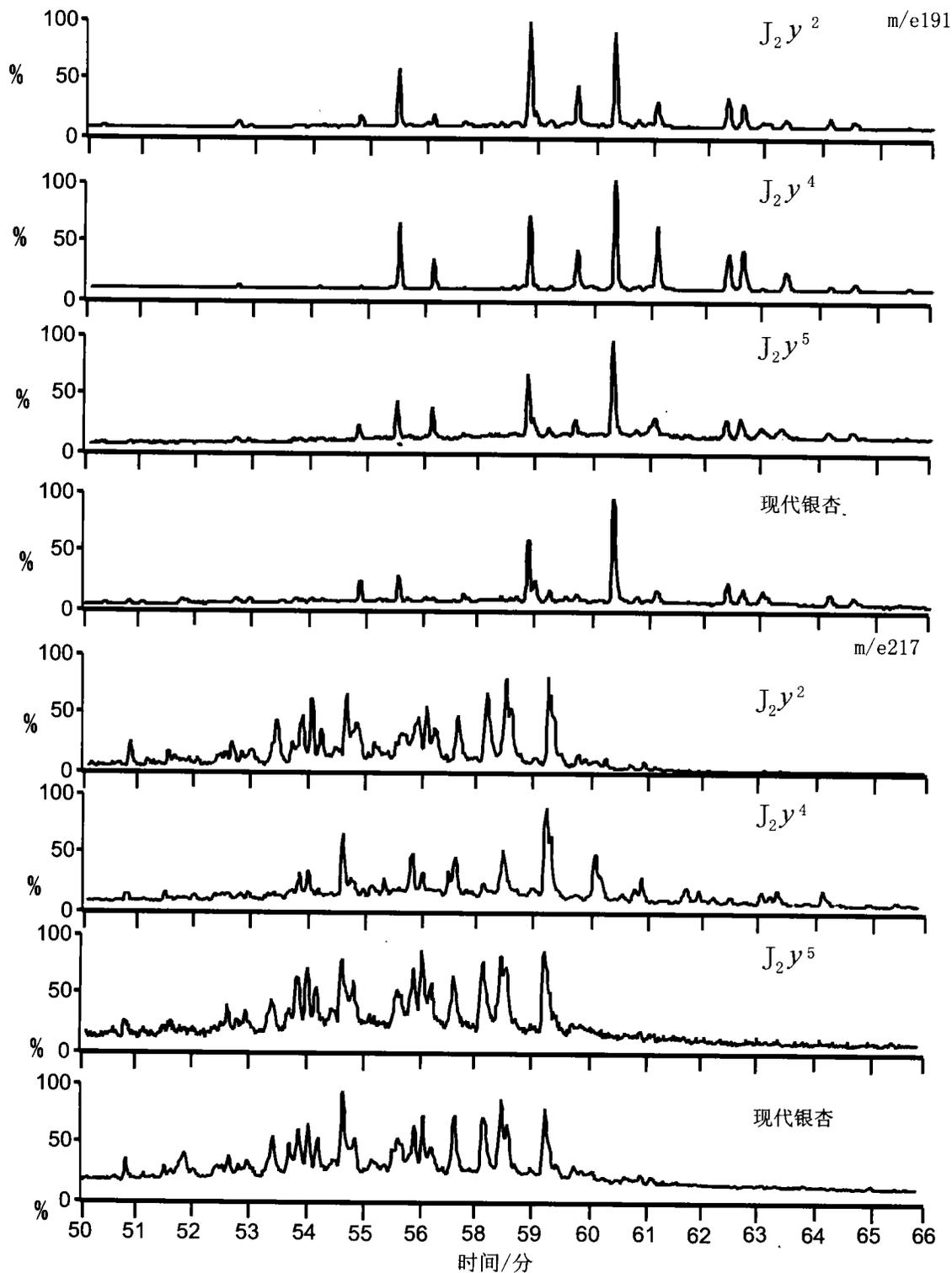


图 2 化石银杏与现生银杏中有机质生物标志化合物五环三萜烷烃 (m/e191)、甾族化合物 (m/e217) 组成特征

Fig. 2 The characteristics of the biomarkers triterpenes (m/e191) and steroids (m/e217) in fossil and modern *Ginkgo*

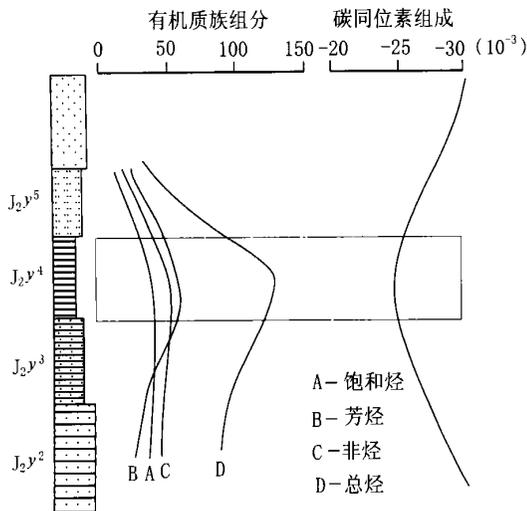


图3 甘肃中侏罗统窑街组的古环境变化特征

Fig. 3 The characteristic of palaeoenvironmental change of Middle Jurassic Yaojie Formation, Gansu

3 结论

通过对甘肃中侏罗统窑街组化石银杏角质层、现代银杏角质层有机质组分、碳同位素组成分析对比,反映了植物角质层抗风化能力较强,能够较好地保存当时的环境信息,并且在该地中侏罗世以来没有异常的热作用历史,因此可以利用有机质组分来反映当时的古环境特征,结合化石角质层的碳同位素组成重建古环境的变化。

对甘肃中侏罗统窑街组的角质层碳同位素组成以及有机质族组分的分析,表明在中侏罗世早期古环境较为温湿,到了中期后古气候逐渐变得干旱少雨,后期降雨量又逐渐增加,温度升高,植被发育。

参考文献:

[1] Wang H and Folmer L R. Proxy of monsoon seasonality in carbon isotopes from paleosols of the southern Chinese Loess Plateau [J]. *Geology*, 1998, 26 (11): 987-990.

[2] Hatté C, M Fontugne, D-D Rousseau et al. $\delta^{13}\text{C}$ variations of loess organic matter as a record of the

vegetation response to climatic changes during the Weichselian [J]. *Geology*, 1998, 26 (7): 583-586.

- [3] Frakes L A and Sun Jianzhong. A carbon isotope record of the upper Chinese loess sequence: estimates of plant types during stadials and interstadials [J]. *Palaeos*, 1994, 108: 183-189.
- [4] 林瑞芬, 卫克勤. 草海 ZHJ 柱样沉积物有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录及其古气候信息 [J]. *地球化学*, 2000, 29 (4): 390-396.
- [5] 张成君, 陈发虎, 施祺, 等. 西北干旱区全新世气候变化的湖泊有机质碳同位素记录——以石羊河流域三角城为例 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2000, 20 (4): 93-97.
- [6] 张成君, 陈发虎, 王琪, 等. 西北干旱区石羊河流域末次冰期晚期气候不稳定性记录 [J]. *沉积学报*, 2000, 18 (6): 646-650.
- [7] 吴敬禄, 王苏民. 湖泊沉积物中有机质碳同位素特征及其古气候 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1996, 16 (2): 103-109.
- [8] 张平中, 王先彬, 陈践发, 等. 湖相有机质的氢指数及碳同位素组成——湖泊波动评价的指标——以 RH 孔为例 [J]. *科学通报*, 1995, 40 (18): 1682-1685.
- [9] Ch Korner, G D Faequhar, S C Wong. Carbon isotope discrimination by plants follows latitudinal and altitudinal trends [J]. *Oecologia*, 1991, 88: 30-40.
- [10] G J Retallack. A 300-million-year record of atmospheric carbon dioxide from fossil plant cuticles [J]. *Nature*, 2001, 411: 287-290.
- [11] D J Beerling, J C McElwain and C P Osborne. Stomatal responses of the "living fossil" *Ginkgo biloba* L. to changes in atmospheric CO_2 concentrations [J]. *Journal of Experimental Botany*, 1998, 49 (326): 1603-1607.
- [12] W G Chaloner, G T Creper. Do fossil plants give a climatic signal? [J]. *Journal of the Geological Society*, 1990, 147: 343-350.
- [13] M Nip, E W Tegelaar, J W de Leeuw, et al. A new non-saponifiable highly aliphatic and resistant biopolymer in plant cuticles [J]. *Naturewissenschaften*, 1986, 73: 579-585.
- [14] M J Lockheart, I Poole, P F van Bergen et al. Leaf carbon isotope compositions and stomatal characters: important considerations for palaeoclimate reconstructions [J]. *Org Geochem.*, 1998, 29 (4): 1003-1008.
- [15] D J Beerling, D W Jolley. Fossil plants record an

- atmospheric $^{12}\text{CO}_2$ and temperature spike across the Palaeocene-Eocene transition in NW Europe [J]. *Journal of the Geological Society*, London, 1998, 155: 591-594
- [16] J C McElwain, D J Beerling, F I Woodward Fossil plants and global warming at the Triassic-Jurassic Boundary [J]. *Science*, 1999, 285: 1386-1390
- [17] J C McElwain, W G Chaloner The fossil cuticle as a skeletal record of environmental change *Palaios*, 1996, 11: 376-388
- [18] D E G Briggs, B A Stankiewicz, D Meischner, et al Taphonomy of Arthropod cuticles from Pliocene Lake sediments, Willershausen, Germany [J]. *Palaios*, 1998, 13: 386-394
- [19] J E Andrews, S K Tandon, P F Dennis Concentration of carbon dioxide in the Late Cretaceous atmosphere [J]. *Journal of the Geological Society*, London, 1995, 152: 1-3
- [20] 孙柏年, 沈光隆 兰州窑街煤田侏罗纪植物化石组合序列 [J]. *煤田地质与勘探*, 1986, (3): 16-19
- [21] 孙柏年 兰州窑街煤田中侏罗世植物化石的初步研究 [J]. *兰州大学学报*, 1986, 22 (1): 113-118
- [22] Brooks J D, Gould K, Smith J. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum [J]. *Nature*, 1969, 22: 257-259
- [23] Powell T and Mckirdy, D M. Relationship between ratio of Pristane to phytane, crude oil composition and geological environments in Australia [J]. *Nature*, 1973, 243: 37-39

The relation between fossil cuticle organic matter, their carbon isotopic compositions and paleoenvironment in Middle Jurassic series, Yaojie, Gansu

ZHANG Cheng-jun¹, SUN Bai-nian¹,
WANG Yun-peng², LIU Jin-zhong², YAN De-fei¹

(1. College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Fossil in the Middle Jurassic Yaojie Formation, Yaojie, Gansu and modern *Ginkgo* cuticle organic components and organic carbon isotopic composition have been analysed in this paper. It's shown that *Ginkgo* cuticles have a high chemical resistance towards weathering and there is a similar alkanes and terpenes and steroids components between fossil and modern *Ginkgo* cuticles. Paleoenvironment can be reconstructed by using carbon isotopic compositions and other parameters of *Ginkgo* cuticles. The result can be made that paleoenvironment was warm and wet in the early, and became gradually arid and little rain after middle period, and then rainfall and temperature increased, vegetation developed in the late of Middle Jurassic series.

Key words: Yaojie, Gansu; Yaojie Formation of Middle Jurassic series; fossil *Ginkgo* cuticle; organic component and carbon isotope