

中国-塞尔维亚中新世浅色褐煤生物标志化合物组成及其成因

刘帮军^{1,2}, 李敬智¹, STOJANOVIĆ Ksenija³, 黄佳众¹, 刘悦婷¹, 孙雨萌¹, ŽIVOTIĆ Dragana⁴,
王金喜⁵, 孙玉壮⁵, 赵存良¹

(1. 河北工程大学 地球科学与工程学院, 河北 邯郸 056038; 2. 森肯伯格研究所和法兰克福自然历史博物馆, 法兰克福 60325, 德国; 3. 贝尔格莱德大学 化学学院, 贝尔格莱德 11000, 塞尔维亚; 4. 贝尔格莱德大学 矿业与地质学院, 贝尔格莱德 11000, 塞尔维亚; 5. 河北工程大学 河北省资源勘测研究重点实验室, 河北 邯郸 056038)

摘要: 浅色褐煤在全球新生代褐煤盆地广泛分布, 但其成因仍存在争议, 查明其有机质组成和形成机制对重建古气候变化以及褐煤资源清洁低碳利用具有重要意义。以塞尔维亚科卢巴拉盆地与中国云南弥勒盆地中新世浅色褐煤为对象, 利用索氏抽提、柱色谱分离及气相色谱-质谱联用等有机地球化学方法, 通过对脂肪烃和芳香烃等生物标志化合物进行定性和定量分析, 探讨浅色和暗色褐煤成煤过程中植被组成、微生物降解作用及沉积环境的差异性。结果表明: 弥勒盆地浅色褐煤中长链正构烷烃相对质量分数较高(达82.5%), 显示出陆生高等植物(主要为被子植物)叶蜡的显著贡献, 同时伴随较低的水生植物指数(P_{aq} 为0.16)和较高的植物叶蜡指数(P_{wax} 为0.86), 指示其成煤环境偏干燥且并伴有较强的微生物降解作用; 而暗色褐煤中链和短链正构烷烃含量增加, 表明在沉积过程中水生植物和低等生物的输入增强。科卢巴拉浅色和暗色褐煤均以裸子植物贡献为主, 其脂肪烃中二萜相对质量分数极高(浅色为87.3%, 暗色为82.5%), $\sum w(\text{二萜})/\sum w(\text{二萜}+\text{三萜})$ 值接近1, 反映出古泥炭地中以针叶类植物为主的特点, 同时, 较高的 $w(C_{31}(R)\text{藿烷})/w(\text{总藿烷})$ 值和 $w(C_{30}\text{藿}-17(21)\text{-烯})/w(C_{30}\alpha\beta\text{藿烷})$ 值表明科卢巴拉褐煤在相对氧化、酸性及低热演化条件下成煤。此外, 茈及更高的CWDI值表明2个地方的浅色褐煤遭受更强烈的真菌作用, 与藿烷的结果一致。通过对比新生代浅色与暗色褐煤的差异性, 阐明了沉积环境是褐煤颜色变化的主控因素。

关键词: 浅色褐煤; 中新世; 生物标志化合物; 二萜; 形成机制

中图分类号: P618.11 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2025)06-2973-15

Biomarker composition and origin of Miocene pale lignites in China and Serbia

LIU Bangjun^{1,2}, LI Jingzhi¹, STOJANOVIĆ Ksenija³, HUANG Jiazhong¹, LIU Yueting¹, SUN Yumeng¹,
ŽIVOTIĆ Dragana⁴, WANG Jinxi⁵, SUN Yuzhuang⁵, ZHAO Cunliang¹

(1. School of Earth Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Senckenberg Research Institute and Natural History Museum Frankfurt, Frankfurt 60325, Germany; 3. Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Belgrade 11000, Serbia; 4. Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Belgrade 11000, Serbia; 5. Hebei Key Laboratory of Resource Exploration Research, Hebei University of Engineering,

收稿日期: 2025-03-05 策划编辑: 郭晓炜 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2025.0269

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42102215); 中国-塞尔维亚双边政府间交流资助项目(6-8); 河北省高等学校科学研究青年拔尖人才资助项目(BJK2024142)

作者简介: 刘帮军(1990—), 男, 四川绵阳人, 副教授, 博士。E-mail: liubangjun@hebeu.edu.cn

通讯作者: 赵存良(1982—), 男, 山东冠县人, 教授, 博士。E-mail: zhaocunliang@hebeu.edu.cn

引用格式: 刘帮军, 李敬智, STOJANOVIĆ Ksenija, 等. 中国-塞尔维亚中新世浅色褐煤生物标志化合物组成及其成因[J]. 煤炭学报, 2025, 50(6): 2973-2987.

LIU Bangjun, LI Jingzhi, STOJANOVIĆ Ksenija, et al. Biomarker composition and origin of Miocene pale lignites in China and Serbia[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(6): 2973-2987.



移动阅读

Handan 056038, China)

Abstract: Pale lignites are widely distributed in Cenozoic lignite basins around the world, but their origin is still controversial. Identifying their organic matter composition and formation mechanism is of great significance for reconstructing paleoclimate changes and clean and low-carbon utilization of lignite resources. Taking the Miocene pale lignite from Kolubara Basin in Serbia and Mile Basin in Yunnan, China as the research objects, organic geochemical methods, such as Soxhlet extraction, column chromatography separation and gas chromatography-mass spectrometry, were used to qualitatively and quantitatively analyze biomarker compounds in aliphatic and aromatic hydrocarbons to explore the differences in vegetation composition, microbial degradation and sedimentary environment during the coalification process of light and dark lignites. The results show that the pale lignite in Mile Basin has a high content of long-chain *n*-alkanes (up to 82.5%), showing a significant contribution from leaf waxes of terrestrial higher plants (mainly angiosperms), accompanied by a lower aquatic plant indicator value (P_{aq} of 0.16) and a higher plant leaf wax index (P_{wax} of 0.86), indicating that its coal-forming environment was relatively dry and accompanied by strong microbial degradation; while the dark lignite has an increased proportion of medium-chain and short-chain *n*-alkanes, indicating that the input of aquatic plants and lower organisms was enhanced during the sedimentation process in Mile Basin. Both the pale and dark lignite in Kolubara are mainly contributed by gymnosperms. Content of diterpenoids in their aliphatic hydrocarbons is extremely high (87.3% for pale and 82.5% for dark), and the relative mass fraction ratio of diterpenoids to diterpenoids + triterpenoids is close to 1, reflecting the predominance of conifers in the peatland. At the same time, the higher relative mass fraction ratio of $C_{31}(R)$ hopane to total hopane and C_{30} hop-17(21)-ene to $C_{30}\alpha\beta$ hopane reveal that Kolubara lignites were formed under relatively oxidative, acidic and low thermal evolution conditions. In addition, perylene and higher CWDI values indicate that pale lignite in two basins was subjected to stronger degradation, which is consistent with the higher content of hopane. By comparing the differences between Cenozoic pale and dark lignite, it is clarified that the sedimentary environment is the main controlling color change of lignite.

Key words: pale lignite; miocene; biomarkers; diterpenoids; formation mechanism

0 引 言

煤炭作为一种独特的沉积岩,其形成过程既富集了大量有机质,也包含了丰富的无机组分。这种复杂的物质组合决定了煤炭的物理化学性质和燃烧特性,对其综合开发利用具有重要影响^[1-3]。深入研究煤炭的物质组成和成因机制,不仅能为煤炭资源的清洁利用提供理论支撑^[4-6],更能深入理解其形成时期的古环境和古气候环境变化历史。变质程度较低的褐煤保存了多种地球化学和生物学信息,可以用来追溯泥炭地形成时期的植物组成、沉积环境、气候条件以及重大地史事件^[7-8]。目前,国内外众多学者利用地球化学分析、沉积学和岩相学等多学科方法对新生代褐煤的地球化学组成及其成因开展系统研究^[9-12],进而揭示新生代含煤盆地记录的“深时”古环境和古气候信息,为含煤岩系“深时”气候环境变化提供了丰富的数据支持和理论指导。

浅色褐煤因其颜色浅、质地轻而在我国俗称“白泡煤”。20 世纪 80 年代,国内学者首次在云南金所盆地的上新世地层中发现了浅色褐煤^[13],此后在云南弥

勒、曲靖、禄丰、江川等地的新生代地层中也发现了浅色褐煤^[14-15]。在全球范围内包括德国中新世下莱茵河 (Lower Rhine) 盆地^[16]、澳大利亚渐新世—中新世吉普斯兰 (Gippsland) 盆地^[17]、塞尔维亚中新世科卢巴拉 (Kolubara) 盆地^[18]、斯洛文尼亚上新世韦莱涅 (Velenje) 盆地^[19]以及波兰^[20]、希腊^[21]和捷克^[22]等地的新生代地层中,同样发现了广泛分布的浅色褐煤(本文仅依据宏观颜色总结浅色和暗色褐煤,浅色褐煤并不区分残植煤、木质煤、富木质煤和基质-木质煤等)。有关浅色褐煤成因的研究最早可追溯至 19 世纪 50 年代德国和澳大利亚的相关工作^[9],然而其形成机制长期以来存在较大争议,目前主要存在着 2 个截然不同的观点:一种是“潮湿-浅色”成因模式,认为浅色褐煤形成于潮湿或者开放的水环境中^[16,23-25];另一种是“干燥-浅色”成因模式,主张浅色褐煤是形成于干燥的环境中^[9,17,26]。我国云南金所盆地上新世浅色褐煤最初被归因于泥炭藓的沉积作用^[13],但后续的植物学和生物标志化合物研究结果表明其主要是由松柏类和少量的被子植物形成^[15,27-28]。尽管国内外学者对不同地区浅色褐煤进行了大量研究,但其形成机制

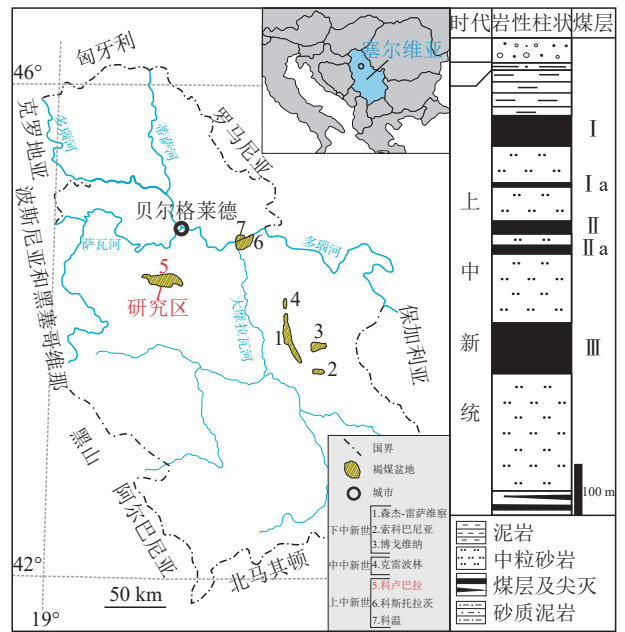
仍存在诸多未解之谜,如DAI等^[10]众多学者曾指出,新生代浅色褐煤形成的很多潜在过程仍不清楚。

塞尔维亚与我国中新世浅色褐煤的研究相对较少,塞尔维亚浅色褐煤宏观上是一种富木质煤^[29],我国云南中新世褐煤则是一种富孢子体和沥青基质的基质煤^[27,30]。QI等^[14]认为云南弥勒中新世浅色褐煤是由裸子和被子植物共同形成于氧化环境,并伴随强降解作用,这与云南金所上新世浅色褐煤类似^[27];LIU等^[30]最近基于煤岩和孢粉证据认为云南弥勒浅色褐煤主要由被子植物形成于潮湿的环境。虽然目前针对浅色褐煤成因的研究已取得一定进展,但其物质组成和形成机制仍未完全阐明。本次研究以塞尔维亚和我国云南中新世浅色褐煤为研究对象,通过解析其生物标志化合物组成,揭示不同地区浅色褐煤有机质组成与演化特征,对比云南浅色褐煤与其他地区浅色褐煤成因的异同之处,同时为清洁利用特殊褐煤资源提供理论指导。

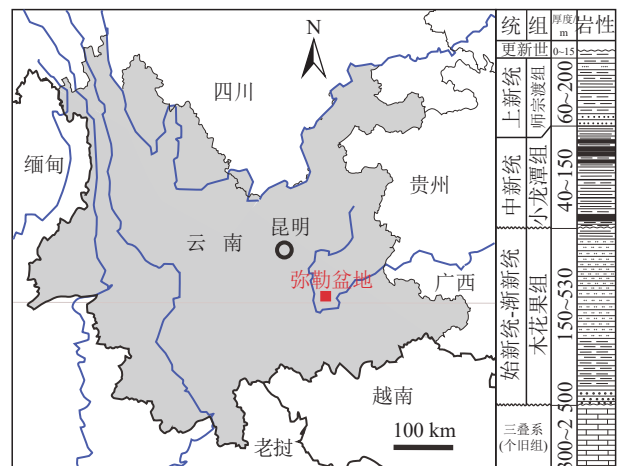
1 地质背景简介

塞尔维亚的褐煤主要分布在科索沃—梅托希亚盆地、科卢巴拉盆地和科斯托拉茨盆地,浅色褐煤主要分布在后2个盆地的中新世地层中。本次研究的对象为科卢巴拉盆地中的浅色褐煤。科卢巴拉盆地是塞尔维亚第2大褐煤盆地,位于首都贝尔格莱德市西南60 km处(图1a),是目前塞尔维亚煤炭资源生产的盆地,主要生产中新世软褐煤^[31],占塞尔维亚煤炭年总产量的75%^[29]。科卢巴拉盆地形成于中新世的浅湖、三角洲平原和河流环境中^[32]。盆地基底由泥盆纪和石炭纪的片岩、片麻岩、板岩和砂岩组成,以及中生代富云母的砂岩、页岩、白云质灰岩、石灰岩和复理石,此外,新生代的斑状安山岩、熔结凝灰岩等火山岩也构成了基底的一部分^[18]。中新世含煤岩系形成于淡水环境中,常见煤层与砂质黏土沉积物共存,含煤岩系厚度为250~320 m,包含3个主要煤层(图1a):煤层III(下煤层)、煤层II(中煤层)和煤层I(上煤层),平均厚度分别为7、25和11 m。浅色褐煤呈层状或透镜状分布于所有煤层中,厚度为5~40 cm。

弥勒盆地位于云南省弥勒市,在昆明市东南约50 km处(图1b)。弥勒盆地是一个形似椭圆的断陷山间盆地,总体呈北部高、南部低的缓坡地形,形成于气候相对温暖湿润的中新世—上新世期间^[33]。弥勒盆地的地层序列自老到新依次为:三叠纪个旧组、古近系木花果组、中新统小龙潭组、上新统师宗渡组以及第四系沉积(图1b)。个旧组作为基底,主要由海相碳酸盐岩构成;木花果组不整合覆盖于个旧组之上,



(a) 塞尔维亚科卢巴拉盆地位置及其含煤地层



(b) 云南弥勒盆地地理位置及其含煤地层

图1 研究区地理位置及主要含煤地层

Fig.1 Location and main coal-bearing strata of the studied basins 以泥岩、砾岩、砂岩或粉砂岩为特征;小龙潭组为主要含煤地层,主要由泥岩、砂质泥岩以及少量炭质泥岩和煤层组成;师宗渡组主要由砂岩、砾岩、泥岩和黏土岩构成;第四系沉积不整合覆盖于师宗渡组之上,主要由黄褐色黏土、细砂及砾石组成^[30]。区域地质报告显示弥勒盆地含煤岩系主要集中在中新统小龙潭组,厚度为40~150 m,平均约100 m,目前主要开采3层煤(矿区编号:0煤、1煤和3煤),各煤层中分别夹有数层层状浅色褐煤,厚度为5~10 cm。

2 研究对象与分析方法

2.1 样品选取

本次研究的样品分别采自塞尔维亚科卢巴拉盆地的煤层I和弥勒盆地中的3号煤。浅色褐煤和暗色

褐煤根据露天剖面的宏观颜色进行区分,去除煤层表面潜在的污染物和风氧化层,采集新鲜剖面样品。选取煤层中厚度较大且层状分布的浅色褐煤层作为代表样品,采集厚度为 10 cm,暗色褐煤采集厚度为 20 cm。从 2 个盆地的煤层中分别采集浅色和暗色褐煤各 1 个,编号为 KLBR-q(科卢巴拉浅色褐煤)、KLBR-a(科卢巴拉暗色褐煤)、ML-q(弥勒浅色褐煤)、ML-a(弥勒暗色褐煤)。样品采集后用锡箔纸包裹装入密封袋以防污染和氧化。

2.2 分析方法

按照国家标准 GB/T 474—2008《煤样的制备方法》^[33]将煤样粉碎至 200 目 (0.075 mm) 备用。煤的随机腐植组反射率 (R_o) 采用国家标准 GB/T 6948—2008《煤的镜质体反射率显微镜测定方法》^[34]进行测定。

样品总有机碳 (TOC) 含量的测定采用德国 CHNS/O 元素分析仪 (Elementar Vario EL III)。用稀盐酸 (体积比 1 : 3) 去除 200 目 (0.075 mm) 粉末样品中的无机碳后直接测定 TOC 含量。

按照 GB/T 16 773—2008《煤岩分析样品制备方法》制备煤岩光片,按照 GB/T 8899—2013《煤的显微组分组和矿物测定方法》统计样品的显微煤岩组分,参考已有文献^[35-37]对褐煤中的显微组分进行命名。

称取 5~10 g 煤样使用已精馏的二氯甲烷进行抽提,采用柱色谱分离法对抽提得到的可溶有机质 (EOM) 进行族组分离。20~30 mg 可溶有机质样品分别使用 30 mL 正己烷、30 mL 二氯甲烷与正己烷混合液 (体积比 1:4)、30 mL 无水甲醇进行洗脱,分别得到脂肪烃、芳香烃和极性烃组分。使用美国安捷伦科技有限公司的色谱-质谱联用仪 (GC 6890N-MSD 5973N) 分析脂肪烃和芳香烃组分,气相色谱柱为 HP-5MS UI(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。色谱测试条件如下:柱箱初始温度为 60 ℃,保持 5 min,以 4 ℃/min 的速率由 60 ℃ 升温至 280 ℃,恒温 25 min,进样器和传输温度为 280 ℃,以纯度为 99.999% 的氦气为载气。质谱仪采用电子轰击源,电子能量为 70 eV,扫描范围 50~650 Da。使用 Agilent Mass Hunter Qualitative Analysis 软件处理数据,利用总离子流图中的保留时间,将质谱图与美国 NIST 标准谱库和已发表的相关文献进行比较完成化合物的鉴定。中国和塞尔维亚样品的分析测试工作分别在河北省资源勘测研究重点实验室和塞尔维亚贝尔格莱德大学完成。

3 结 果

3.1 煤质特征和有机质组成

科卢巴拉褐煤的灰分明显高于弥勒褐煤,但水分

和挥发分低于弥勒褐煤 (表 1)。科卢巴拉盆地浅色褐煤灰分低于暗色褐煤,但弥勒盆地则相反;弥勒暗色褐煤水分远高于浅色褐煤,但科卢巴拉暗色褐煤水分略低于浅色褐煤。弥勒和科卢巴拉盆地浅色褐煤全硫含量高于暗色褐煤 (表 1)。

表 1 样品工业分析、腐植组反射率 (R_o)、全硫 (TS)、有机碳 (TOC) 和可溶有机质 (EOM) 质量分数以及族组分特征

Table 1 Results of proximate analysis, ulminite reflectance (R_o), total sulfur (TS), organic carbon (TOC), soluble organic matter (EOM) and hydrocarbon group in the samples

样品编号	KLBR-q	KLBR-a	ML-q	ML-a
灰分/%	19.20	34.30	13.20	4.70
水分/%	12.50	10.90	13.60	26.43
挥发分/%	39.50	36.09	50.80	39.10
R_o /%	0.29	0.30	0.41	0.40
TS/%	0.83	0.59	2.27	0.09
TOC/%	49.56	45.13	58.66	61.98
EOM/%	4.18	3.57	1.55	2.66
w(脂肪烃)/%	2.20	1.80	5.00	4.60
w(芳香烃)/%	0.80	0.70	3.10	8.90
w(极性烃+沥青)/%	97.00	97.50	91.80	86.40

弥勒和科卢巴拉 2 个盆地中腐植组反射率均远低于 0.5%,但弥勒样品的 R_o 值略高于科卢巴拉样品,表明两地褐煤热演化程度较低。弥勒样品的 TOC 质量分数 (58.66% 和 61.98%, 表 1) 明显高于科卢巴拉样品 (49.56% 和 45.13%),但 2 个盆地的浅色和暗色褐煤的 TOC 质量分数差值均小于 5%。科卢巴拉样品的 EOM 质量分数为 4.18%~3.57%,高于弥勒样品的 1.55%~2.66%。从 EOM 的组成看,所有样品的 EOM 均以极性烃和沥青组分为主 (表 1),但弥勒样品中脂肪烃和芳香烃的含量均高于科卢巴拉样品,表明弥勒样品的可溶有机质中自由烃类成分相对丰富。科卢巴拉样品浅色和暗色褐煤的脂肪烃质量分数均高于芳香烃,但弥勒样品中暗色褐煤的芳香烃质量分数 (8.9%) 明显高于脂肪烃 (4.6%)。

3.2 煤岩学特征

除了弥勒浅色褐煤外,2 个盆地样品中的显微组分均以腐植体为主 (> 75%),类脂体和惰质体含量相对较低,碎屑腐植体在两地样品中的含量较高 (表 2)。弥勒浅色褐煤中由于高含量的沥青基质和孢子体使其显微组分以类脂体为主。两地暗色褐煤的腐植体含量均高于浅色褐煤,但浅色褐煤的类脂体含量均高于暗色褐煤。

表 2 样品的显微煤岩组成特征 (无矿物基)
Table 2 Coal maceral composition of the studied samples (mineral matter free)

样品编号	KLBR-q	KLBR-a	ML-q	ML-a
φ (结构腐植体)/%	65.4	55.5	6.4	51.2
φ (凝胶腐植体)/%	5.6	3.6	1.7	—
φ (碎屑腐植体)/%	15.8	32.7	24.5	28.3
φ (腐植体总量)/%	86.8	91.9	32.6	79.5
φ (孢子体)/%	2.3	1.3	18.8	4.8
φ (角质体)/%	0.3	—	1.1	—
φ (木栓质体)/%	3.5	1.0	1.1	—
φ (树脂体)/%	1.3	1.0	3.8	4.5
φ (藻类体)/%	—	—	0.8	—
φ (沥青质体)/%	—	—	38.7	—
φ (类脂碎屑体)/%	1.7	0.6	—	—
φ (类脂体总量)/%	9.2	3.9	64.3	9.3
φ (丝质体)/%	0.3	2.7	2.1	2.0
φ (真菌体)/%	3.0	0.6	0.9	4.1
φ (惰质碎屑体)/%	0.7	1.0	—	5.1
φ (惰质体总量)/%	4.0	4.2	3.1	11.2

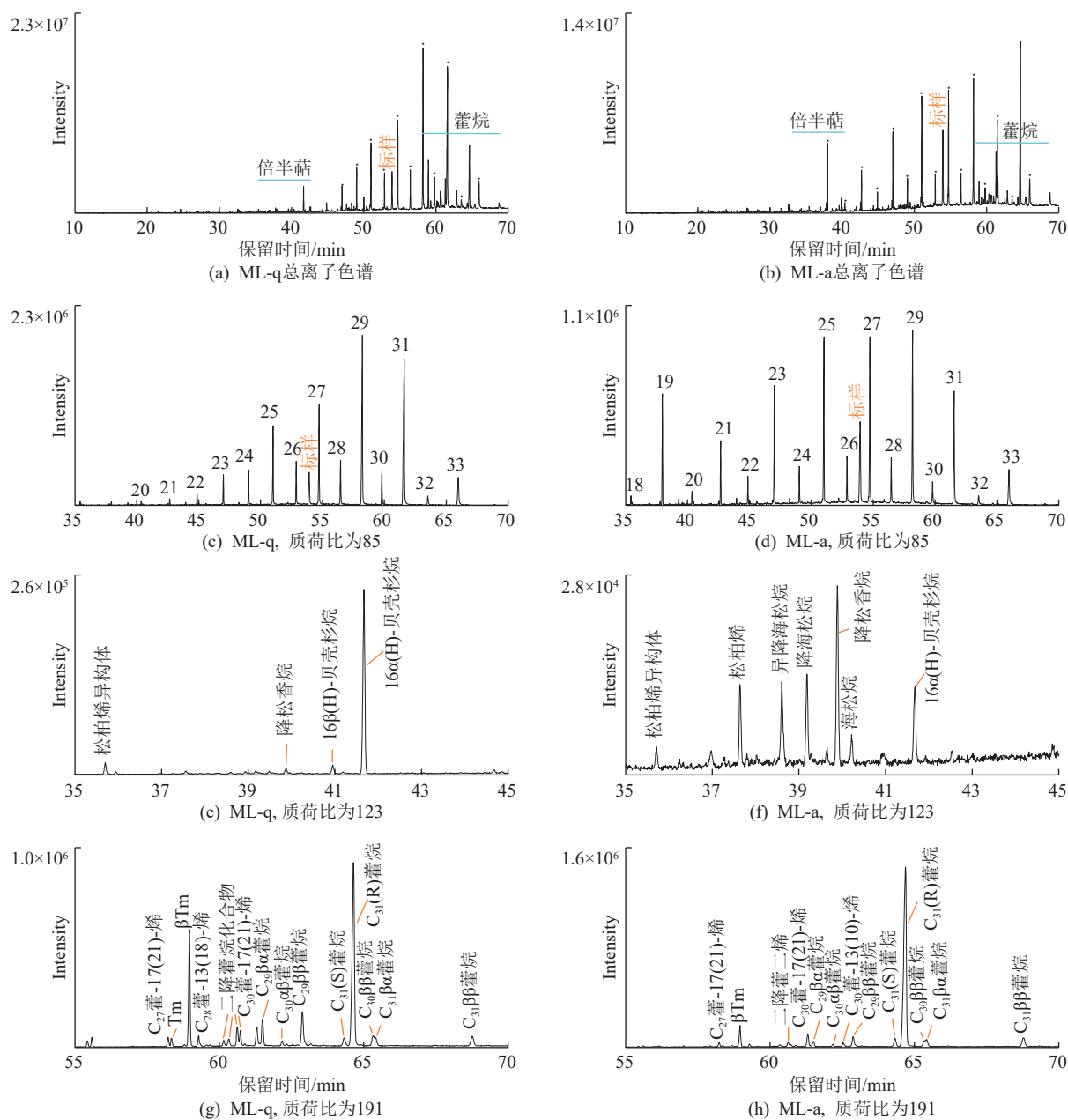
注：—为低于检测限。

3.3 脂肪烃特征

弥勒浅色和暗色脂肪烃中化合物的含量略微不同,主要体现在正构烷烃和二萜化合物上(图 2),其中正构烷烃的含量远超过其他化合物,其次为藿烷类化合物,然后是藿烷类化合物和非藿烷三萜,倍半萜化合物含量最低(表 3)。弥勒浅色褐煤的二萜相对质量分数(1.7%)和暗色褐煤(1.4%)相近,但暗色褐煤的非藿烷三萜相对质量分数(9.8%)高于浅色褐煤(2.4%),正构烷烃和藿烷的相对质量分数相近。弥勒褐煤的正构烷烃分布范围为 $C_{18} \sim C_{33}$,最高碳数为 C_{29} ,其中以长链正构烷烃为主,都具有明显的奇碳优势,碳优势指数 CPI 值 > 3 (表 3)。基于正构烷烃计算了成煤植物的水生植物指数 $P_{aq}^{[38]}$ 和植物叶蜡指数 $P_{wax}^{[39]}$,浅色褐煤比暗色褐煤具有更低的 P_{aq} 值和更高的 P_{wax} 值(表 3)。弥勒样品脂肪烃中的倍半萜类化合物的含量最低,仅在浅色褐煤中检测到低含量的杜松烷。浅色和暗色褐煤脂肪烃中的二萜化合物组成略有不同,其中浅色褐煤以贝壳杉烷为主,还检测到降松香烷和松柏烯;暗色褐煤则以降松香烷为主,贝壳杉烷、降海松烷和松柏烯的含量相似。脂肪烃中的非藿烷三萜含量高于二萜和倍半萜,以奥利烷和乌散烷型三萜化合物为主,含量较高的有脱-A-奥利-9,13(18)-二烯、脱-A-奥利-5(10),12-烯和脱-A-乌散-12-烯等。藿烷的相对质量分数在浅色和暗色褐煤中较

高,均超过了 30%。虽然检测到的藿烷种类丰富,包含了 $C_{27} \sim C_{31}$ (C_{28} 除外)17 α (H)21 β (H)、17 β (H)21 α (H)和 17 β (H)21 β (H)型藿烷(图 2),但浅色和暗色褐煤 C_{31} (R)藿烷含量远超过其他藿烷,浅色褐煤中还有较高含量的 $C_{27}\beta$ 藿烷(β Tm)。此外,样品中还检测到不饱和的 C_{27} 藿-17(21)-烯、 C_{30} 藿-17(21)-烯以及 C_{30} 藿-13(18)-烯(图 2)。

科卢巴拉浅色褐煤和暗色褐煤脂肪烃中化合物的分布十分相似(图 3,表 3),但其与弥勒样品的化合物组成十分不同。科卢巴拉样品中二萜化合物的含量远超过其他化合物,其次为正构烷烃,然后是藿烷类和倍半萜化合物,非藿烷三萜的含量极低(表 3)。其中浅色褐煤的二萜相对质量分数(87.3%)略高于暗色褐煤(82.5%),但暗色褐煤的正构烷烃(7.2%)和藿烷(6.5%)相对质量分数均高于浅色褐煤(5.0%和 3.8%)。科卢巴拉褐煤的正构烷烃分布范围为 $C_{13} \sim C_{33}$,其中长链正构烷烃占 60%左右,具有明显的奇数碳优势,CPI 值 > 2 (表 3)。浅色和暗色褐煤的 P_{aq} 和 P_{wax} 值相同,分别为 0.39 和 0.69。科卢巴拉样品脂肪烃中的倍半萜类化合物的相对质量分数很低(图 2),只占脂肪烃的 3%左右,主要有桉叶烷、长叶烷、榄香烷、雪松烷和杜松烷等。脂肪烃中的二萜化合物中扁枝烷的相对质量分数最高,其次为海松烷,其他二萜化合物以海松烷型和贝叶烷型化合物为主,



注：图 a 和图 b 中的实心点表示正构烷烃；图 c 和图 d 中的数字代表具有相同碳数的正构烷烃；Tm 为 C_{27} α -三降藿烷； β Tm 为 C_{27} β -三降藿烷。

图 2 云南弥勒样品脂肪烃中各类生物标志化合物组成特征

Fig.2 Composition characteristics of various biomarkers in aliphatic hydrocarbons in Mile sample, Yunnan

但含量很低 (图 2)。脂肪烃中的非藿烷三萜相对质量分数最低, 仅占 0.2%, 以奥利烷和羽扇烷型三萜化合物为主, 由于含量极低未展示其分布。科卢巴拉样品脂肪烃中的藿烷有一定的含量, 浅色褐煤中相对质量分数为 3.8%, 暗色褐煤含量稍高, 相对质量分数为 6.5% (表 3)。与弥勒样品一样, 科卢巴拉样品中包含 $C_{27} \sim C_{31}$ (C_{28} 除外) $17\alpha(H)21\beta(H)$ 、 $17\beta(H)21\alpha(H)$ 和 $17\beta(H)21\beta(H)$ 型藿烷, 且浅色和暗色褐煤 $C_{31}(R)$ 藿烷含量远超过其他藿烷 (图 3)。此外, 样品中均含有不饱和的 C_{27} 藿-、 C_{28} 藿-和 C_{30} 藿-13(18)-烯, 以及 C_{27} 藿-、 C_{29} 藿-和 C_{30} 藿-17(21)-烯 (图 3)。

3.4 芳香烃特征

弥勒样品芳香烃中的生物标志化合物均以非藿烷三萜为主, 二萜和倍半萜含量较低, 此外还检测到芘、菲、蒽等多环芳烃及其衍生物 (图 4, 表 4), 未检测到芳构化藿烷。浅色和暗色褐煤的芳烃中均含有高含量的非藿烷三萜, 且浅色褐煤的相对质量分数 (51.5%) 高于暗色褐煤 (39.65%)。弥勒样品含有的非藿烷三萜种类相似, 以羽扇烷型、奥利烷型和乌散烷型脱-A-三萜化合物 (如脱-A-26-降羽扇-5,7,9-三烯和脱-A-26,27-二降奥利-5,7,9,11,13-五烯等) 和 A 环单芳三萜 (如 24,25-二降奥利-1,3,5(10),12-四烯和 24,25-

表 3 样品中代表性生物标志化合物的组成及相关参数

Table 3 Composition and related parameters of representative biomarkers in the studied samples

样品编号			KLBR-q	KLBR-a	ML-q	ML-a
相对质量分数/%	短链正构烷烃		12.10	11.30	0.90	9.10
	中链正构烷烃		28.30	29.50	16.50	29.50
	长链正构烷烃		59.60	60.20	82.50	61.30
	脂肪烃	正构烷烃	5.00	7.20	61.10	55.80
		倍半萜	3.50	3.30	0.20	—
		二萜	87.30	82.50	1.70	1.40
		非藿烷三萜	0.20	0.20	2.40	9.80
		藿烷	3.80	6.50	34.60	33.00
		倍半萜	5.80	5.80	4.89	—
		二萜	40.40	44.80	< 0.01	1.31
	芳香烃	非藿烷三萜	39.70	35.90	51.50	39.65
		藿烷	10.50	9.60	—	—
相关参数	CPI		2.40	2.09	3.81	4.26
	P_{aq}		0.39	0.39	0.16	0.41
	P_{wax}		0.69	0.69	0.86	0.68
	$\Sigma w(\text{二萜})_{\text{脂肪烃}} / (\Sigma w(\text{二萜} + \text{三萜})_{\text{脂肪烃}}$		0.997	0.998	0.410	0.120
	$\Sigma w(\text{二萜})_{\text{芳香烃}} / (\Sigma w(\text{二萜} + \text{三萜})_{\text{芳香烃}}$		0.50	0.56	< 0.01	0.03
	CWDI		0.019	0.014	1.000	0
	$w(C_{31}(R)\text{藿烷}) / w(\text{总藿烷})$		0.66	0.69	0.44	0.72
	$w(C_{30}\beta\text{藿烷}) / w(C_{30}(\beta + \alpha)\text{藿烷})$		0.64	0.67	1.00	0.71
	$w(C_{30}\text{藿}-17(21)\text{-烯}) / w(C_{30}\alpha\text{藿烷})$		13.52	11.70	—	3.98

注：—为未检测出；CWDI为木材降解指数。

二降乌散-1,3,5(10),12-四烯等)为主,此外还检测到乔木萜烷/羊齿烷型和木栓烷型化合物,如 24,25-二降羊齿-1,3,5,7,9-五烯、二降乔木(羊齿)-五烯以及 3-甲基-24-降木栓-1,2,5(10)-三烯等。浅色褐煤含有相对质量分数较高的芳构化倍半萜(4.89%),以未命名的 C₁₅和 C₁₆芳香倍半萜为主,暗色褐煤中未检测到倍半萜化合物。暗色褐煤含有相对质量分数较高的芳构化二萜,但总体很低(1.31%),包括降松香三烯和惹烯,其在浅色褐煤中相对质量分数极低(<0.01%)。

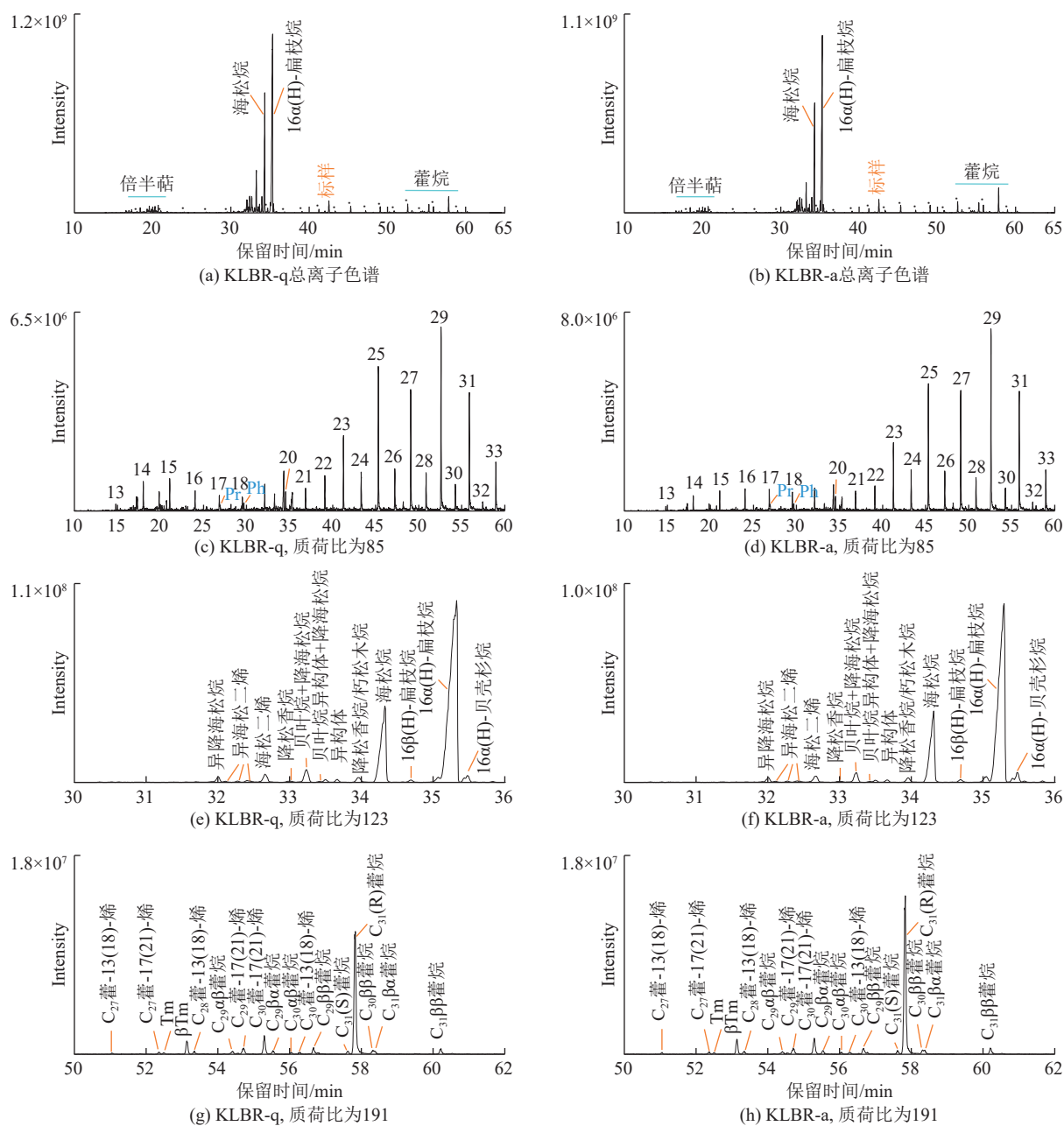
科卢巴拉浅色和暗色褐煤芳香烃中的化合物分布也十分相似,但其与弥勒样品中的化合物组成大不相同。芳香烃中化合物按照相对质量分数由高到低依次为二萜、非藿烷三萜、藿烷和倍半萜(图 5)。虽然二萜相对质量分数在芳烃中的最高,且均超过了 40%,但其远低于在脂肪烃中的相对质量分数(>80%)。芳香化二萜化合物主要包括西蒙内利烯、脱氢松香烷、18-降松香-8,11,13-三烯等,还有少量其他松香烷类化合物。浅色和暗色褐煤中的芳香二萜化合物均以西蒙内利烯和脱氢松香烷含量最高(图 5)。非藿烷三萜

在科卢巴拉样品芳香烃中的相对质量分数超过了 35%(表 3),远大于其在脂肪烃中的相对质量分数(0.2%)。非藿烷三萜主要包括芳香四环和五环三萜,如环-A-单芳香三萜(24,25-二降奥利-1,3,5(10),12-四烯、24,25-二降羽扇-1,3,5(10)-三烯、24,25-二降乌散-1,3,5(10),12-四烯)、四甲基八氢蒎、三甲基四氢蒎、四甲基八氢苈以及三甲基四氢苈等(表 4),其中五环三萜的含量高于四环三萜的含量(图 5,表 4)。浅色和暗色褐煤芳香烃中的藿烷含量差别不大,相对质量分数为 10%左右,仅检测到 1 种 D 环单芳藿烷。芳烃中倍半萜的相对质量分数约为 6%,和脂肪烃中倍半萜的含量差别不大。芳香化倍半萜主要包括卡达烯及其衍生化合物、二氢-芳-姜黄烯、杜松烯类化合物、花侧柏烯等,其中以卡达烯的含量最高(图 5)。

4 讨 论

4.1 浅色褐煤的成煤植物对比

综合脂肪烃和芳香烃生物标志化合物结果,可以对比探讨塞尔维亚科卢巴拉和云南弥勒浅色褐煤与



注：图 a 和图 b 中的实心点表示正构烷烃；图 c 和图 d 中的数字代表具有相同碳数的正构烷烃；Pr 为姥鲛烷；Ph 为植烷；Tm 为 C₂₇ α-三降藿烷；βTm 为 C₂₇ β-三降藿烷。

图3 塞尔维亚科卢巴拉样品脂肪烃中各类生物标志化合物组成特征

Fig.3 Composition characteristics of various biomarkers in aliphatic hydrocarbons of Kolubara samples, Serbia

表 4 研究样品中芳香烃化合物定性结果

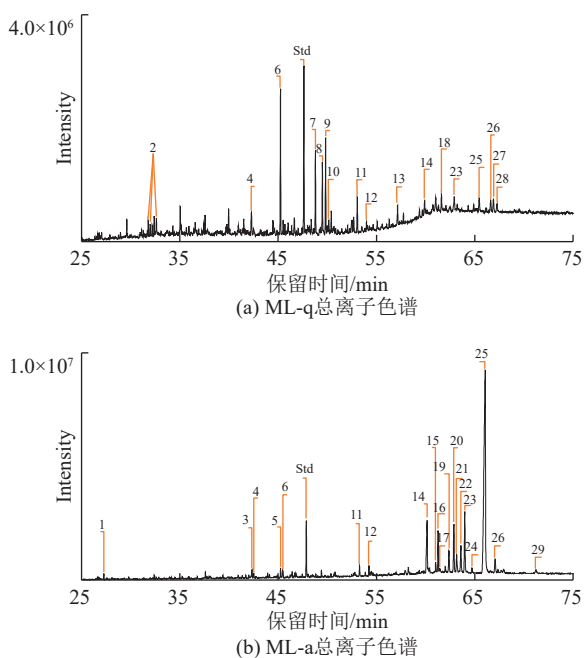
Table 4 Qualitative results of aromatic hydrocarbon compounds in studied samples

塞尔维亚科卢巴拉样品		中国云南弥勒样品	
编号	化合物名称	编号	化合物名称
1	二氢-芳-姜黄烯	1	C ₁₅ 芳香倍半萜
2	γ-杜松烯	2	C ₁₆ 芳香倍半萜
3	杜松-4,9-二烯	3	降松香三烯
4	花侧柏烯	4	芘
5	菖蒲烯	5	惹烯
6	白菖考烯	6	二氢苯并蒽*

续表

塞尔维亚科卢巴拉样品		中国云南弥勒样品	
编号	化合物名称	编号	化合物名称
7	杜松-1(10),6,8-三烯	7	脱-A-26-降羽扇-5,7,9-三烯
8	5,6,7,8-四氢卡达烯	8	脱-A-26,27-二降奥利-5,7,9,11,13-五烯
9	卡达烯	9	脱-A-26,27-二降乌散-8,7,9,11,13-五烯
10	异卡达烯	10	脱-A-26,27-二降羽扇-5,7,9,11,13-五烯
11	19-降松香-8,11,13-三烯	11	脱-A-三降奥利-5,7,9,11,13,15,17-七烯
12	19-降松香-6,8,11,13-四烯	12	24,25-二降羊齿-1,3,5,7,9-五烯
13	16,17-双降脱氢松香烷	13	芘
14	贝叶烯	14	24,25-二降奥利-1,3,5(10),12-四烯
15	降松香四烯	15	24,25-二降乌散-1,3,5(10),12-四烯
16	16,17-双降西蒙内利烯	16	24,25-二降羽扇-1,3,5(10)-三烯
17	18-降松香-8,11,13-三烯	17	二降乔木(羊齿)-五烯
18	脱氢松香烷	18	二降乔木(羊齿)-四烯
19	1,2,3,4-四氢惹烯	19	24,25,26-三降羽扇-五烯
20	2-甲基-1-(4'-甲基戊基)-6-异丙基萘	20	24,25,26,27-四降奥利-1,3,5(10),6,8,11,13-七烯
21	西蒙内利烯	21	24,25,26,27-四降乌散-1,3,5(10),6,8,11,13-七烯
22	托塔烷	22	芳香乌散烷
23	常春藤烷	23	羊毛脂(大戟)-六烯*
24	惹烯	24	24,25,26,27-四降奥利-1,3,5,7,9,11,13,15-八烯*
25	4-甲基-4,5-二氢芘	25	甲基乙基环戊烯*
26	3-氧西蒙内利烯	26	1,2,9-三甲基-1,2,3,4-四氢芘
27	2-甲基惹烯	27	3-甲基-24-降木栓-1,2,5(10)-三烯
28	五甲基十氢蒎	28	2,2,9-三甲基-1,2,3,4-四氢芘
29	3,4,7,12a-四甲基-1,2,3,4,4a,11,12,12a-八氢蒎(异构体)	29	脱-A-奥利-三烯
30	3,4,7,12a-四甲基-1,2,3,4,4a,11,12,12a-八氢蒎	Std	标样
31	3,3,7,12a-四甲基-1,2,3,4,4a,11,12,12a-八氢蒎		
32	三芳-脱-A-羽扇烷		
33	3,3,7-三甲基-1,2,3,4-四氢蒎		
34	芘		
35	24,25-二降奥利-1,3,5(10),12-四烯		
36	D-环单芳藿烷		
37	24,25-二降羽扇-1,3,5(10)-三烯		
38	羊毛脂(大戟)-六烯*		
39	24,25-二降乌散-1,3,5(10),12-四烯		
40	四甲基-1,2,3,4,4a,5,6,14b-八氢芘		
41	4-甲基, 24-乙基, 19-降胆甾-1,3,5(10)-三烯		
42	4-甲基, 24-乙基, 19-降胆甾-1,3,5(10)-三烯(异构体)		
43	7-甲基,3-乙基, 1,2-环戊烯		
44	1,2,9-三甲基-1,2,3,4-四氢芘		
45	2,2,9-三甲基-1,2,3,4-四氢芘		

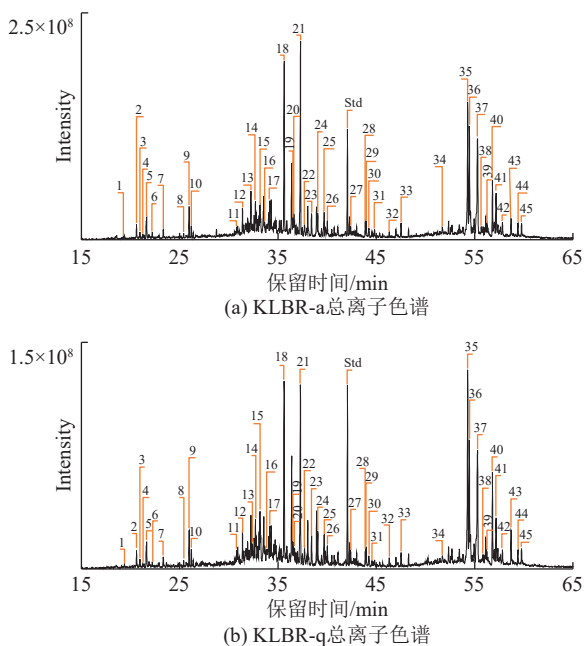
注: *为暂定化合物。



注：图中数字对应的化合物见表 4。

图 4 云南弥勒样品芳香烃化合物组成特征

Fig.4 Composition characteristics of aromatic hydrocarbons in Mile samples, Yunnan



注：图中数字对应的化合物见表 4。

图 5 塞尔维亚科卢巴拉芳香烃化合物组成特征

Fig.5 Composition characteristics of aromatic hydrocarbons in Kolubara, Serbia

暗色褐煤的植物组成。利用正构烷烃的分布特征可以反映褐煤和泥炭地的有机质来源^[40-42]。通常陆生高等植物叶蜡拥有高含量的长链正构烷烃 ($C_{27} \sim C_{33}$)^[43], 可以用 P_{wax} 表示; 而中链正构烷烃 ($C_{21} \sim C_{25}$) 则多来自于维管植物、微藻、蓝藻、泥炭藓和水生大

型植物等^[38,44], 其中水生植物植物可以用 P_{aq} 指示; 短链正构烷烃则多起源于藻类和微生物^[45]。其次, 基于二萜和非萜三萜含量计算的 $\Sigma w(\text{二萜})/\Sigma w(\text{二萜}+\text{三萜})$ 值可以反映古泥炭地中裸子植物和被子植物的组成特征^[46], 因为二萜化合物通常主要来自于裸子植物^[47-48], 而非萜三萜化合物则主要起源于被子植物^[49-50]。此外, 一些特殊的萜类化合物也具有明确的植物来源, 如花侧柏烯表明柏科植物对有机质的贡献^[51-52]。

4.1.1 弥勒浅色和暗色褐煤的成煤植物对比

弥勒样品中浅色褐煤与暗色褐煤在正构烷烃分布上存在显著差异: 浅色褐煤中长链正构烷烃相对质量分数高达 82.5%, 而中链和短链相对质量分数分别为 16.5% 和 0.9%, 表明出较强的高等植物叶蜡贡献, 与较高的 P_{wax} (0.86) 结果一致, 其 CPI (3.81) 和低 P_{aq} (0.16) 值提示有机质保存条件较好且水生植物影响较弱。但暗色褐煤中长链正构烷烃相对质量分数降低 (61.3%), 中链和短链正构烷烃增加, 分别为 29.5% 和 9.1%, 较低的 P_{wax} (0.68) 和较高的 P_{aq} (0.41) 值, 表明在暗色褐煤的形成过程中有更多来自于维管植物、泥炭藓或水生植物的贡献并且微生物的作用更强。萜类化合物组成表明, 弥勒浅色褐煤比暗色褐煤中脂肪烃具有更高的 $\Sigma w(\text{二萜})/\Sigma w(\text{二萜}+\text{三萜})$ 值, 表明裸子植物对浅色褐煤的贡献比暗色褐煤大。但弥勒样品脂肪烃和芳香烃中 $\Sigma w(\text{二萜})/\Sigma w(\text{二萜}+\text{三萜})$ 值均小于 0.5, 表明被子植物在泥炭沼泽中具有主导地位, 其中暗色褐煤有更高的被子植物贡献。与非芳香化的被子植物三萜相比, 弥勒样品中芳香化的三萜类化合物的含量要高得多 (表 3), 表明三萜类化合物在成岩过程中发生了强烈的芳香化。这是因为在成岩过程中, 脂肪族被子植物衍生的三萜比裸子植物衍生的二萜更容易转变为芳香族衍生物, 导致脂肪族化合物的选择性损失^[53-54]。这与弥勒样品中较低含量的腐植组和较高含量的沥青质体一致, 因为被子植物在泥炭堆积阶段比裸子植物更容易被分解。

浅色褐煤中的二萜以高含量的贝壳杉烷为主, 并有少量的降松香烷和松柏烯 (图 2、图 4)。贝壳杉烷经常在柏科、杉科和罗汉松科植物中发现, 但在松科中不存在^[52,55], 松柏烯则常在松科和扁柏属中检测到^[52], 表明浅色褐煤中的裸子植物以柏科、杉科或罗汉松科为主并有少量松科/扁柏属。孢粉学结果也表明这些裸子植物在云南地区中新世褐煤中较为常见^[56]。而暗色褐煤中的二萜还检测到较高含量的松香烷和海松烷型化合物, 这些化合物在松科和柏科植物中比较常见^[50,52], 表明暗色褐煤中以松科和柏科植物

为主。浅色和暗色褐煤中的非藿烷三萜均以奥利烷、羽扇烷和乌散烷型化合物为主,并有少量的乔木萜(羊齿)烷型化合物。这些化合物通常由香树脂醇演化而来,具有典型的被子植物来源。目前的研究结果表明,利用不同类型的被子植物三萜可以部分区分其植物生源,如奥利烷型的 β -香树脂醇可以来自禾本科,乌散烷型的 α -香树脂醇可源于山楂属,羽扇烷型的羽扇豆醇来源于桦木科,而乔木烷型的乔木醇源于大戟科^[49],其中只有来源于桦木科的羽扇烷最具指示意义。因为羽扇烷前体桦木醇、羽扇豆醇和桦木酸是桦木树皮的主要五环成分^[57]。弥勒煤中的三萜化合物可能主要来自于禾本科和桦木科植物,这也与现有的孢粉学研究结果一致^[56]。但利用三萜化合物更加系统地追溯特定的植物种类并不容易,因为这些化合物几乎存在于所有的被子植物中^[58]。浅色褐煤中检测到的少量杜松烷和其他倍半萜化合物可能来自松柏类植物^[59],但杜松烷也是被子植物龙脑香科的代表性化合物^[60]。

4.1.2 科卢巴拉浅色和暗色褐煤的成煤植物对比

科卢巴拉浅色和暗色褐煤样品中的正构烷烃同样以主要由长链为主,表明陆生高等植物叶蜡贡献显著, P_{wax} 为0.69,但这一数值低于弥勒样品;中链正构烷烃含量大于短链正构烷烃,说明水生植物贡献大于细菌和微生物的贡献,但二者的比例均高于弥勒样品(表3)。科卢巴拉浅色和暗色褐煤 P_{aq} 值与弥勒暗色褐煤相近(约0.4),但大于弥勒浅色褐煤,表明水生植物的差异性贡献。脂肪烃中,二萜的相对质量分数极高(分别为87.3%和82.5%),而非藿烷三萜仅为0.2%,使其 $\sum w(\text{二萜})/\sum w(\text{二萜}+\text{三萜})$ 值为0.997~0.998,表明成煤期间古泥炭地中裸子植物(尤其是针叶类植物)的贡献占主导。但由于芳构化三萜含量的增加,这一值在芳香烃中明显降低, $\sum w(\text{二萜})/\sum w(\text{二萜}+\text{三萜})$ 值在0.5左右(表3),表明被子植物对古泥炭地植被组成也有重要贡献。

科卢巴拉浅色和暗色褐煤二萜化合物含量相似,其中高含量的扁枝烷和海松烷表明其裸子植物组成可能与弥勒样品存在差异性,高含量的扁枝烷表明成煤植物中的裸子植物以罗汉松科、柏科、金松科中的一种或多种为主,而高含量的海松烷表明属于松科或柏科对成煤植物的贡献^[50,52]。其他少量的二萜化合物可能也来自于这些常见的裸子植物。科卢巴拉样品中的非藿烷三萜主要在芳烃中,以24,25-二降奥利-1,3,5(10),12-四烯和24,25-二降羽扇-1,3,5(10)-三烯为主,表明古泥炭地层中的被子植物可能以禾本科和桦木科为主^[61-62]。样品中还检测到少量的倍半萜化合

物,这些化合物主要来自针叶类植物^[52],但也可以来自被子植物如菊科和龙脑香科^[42]。此外,检测到的花侧柏烯表明柏科植物,如柏木属、崖柏属和刺柏属对成煤植物的贡献^[51]。

4.2 浅色褐煤的沉积环境特征

虽然姥鲨烷与植烷的比值常用来判断褐煤形成过程中泥炭沼泽的氧化还原条件^[32,63],但由于本研究样品中二者含量极低(图2、图3),难以准确区分,故本文不讨论该参数。样品中的 $\text{C}_{27}\beta$ 藿烷(βTm)的含量以及较高的 $w(\text{C}_{30}\beta\beta\text{藿烷})/w(\text{C}_{30}(\beta\beta+\alpha\beta)\text{藿烷})$ 值(均大于0.5,表3)表明,2个盆地中褐煤的成熟度极低,仅经历了极弱的热演化过程。

藿烷含量通常反映需氧细菌对有机物的降解作用,而 C_{30} 藿-17(21)-烯则常被认为是受厌氧细菌作用的指示物,表明有机质在还原环境中受到了微生物降解^[64-65]。科卢巴拉和弥勒样品中的藿烷均以 $\text{C}_{31}(\text{R})$ 藿烷为主,含量远大于其他藿烷(图2、图3)。较高的 $w(\text{C}_{31}(\text{R})\text{藿烷})/w(\text{总藿烷})$ 值表明泥炭化发生在相对氧化和酸性的环境中^[29]。弥勒浅色褐煤中这一值相对较低,表明其可能经历了低含氧量和弱酸性的泥炭化阶段。同时,样品中较高的 $w(\text{C}_{30}\text{藿-17(21)-烯})/w(\text{C}_{30}\alpha\beta\text{藿烷})$ 值,可能指示了有机质首先在低氧环境中发生泥炭化,然后再受到厌氧(铁还原)细菌的降解作用。弥勒样品中较高含量的藿烷和较低含量的腐植组表明其可能经历了更强烈的微生物降解作用。科卢巴拉样品中藿烷的含量远低于弥勒样品(表3),可能是由于前者含有高含量的裸子植物(如松柏类)。这类植物具有高度抗分解性,不易受微生物的降解作用影响^[40],这与其高含量的腐植组一致。

花是低熟度陆源有机质中常见的芳香族生物标志物^[66],其生物前体是可能来自于真菌^[67]。MARYNOWSKI等^[68]基于芳香烃中花的相对含量构建了针叶木降解指数(CWDI),表示为花与花、卡达烯、惹烯、西蒙内利烯和脱氢松香烷总含量的比值(表3),用这一参数作为真菌在腐烂、运输和早期成岩过程中对木材的降解程度。科卢巴拉样品中二萜化合物含量和分布相近,浅色褐煤的CWDI高于暗色褐煤,意味着泥炭堆积时期真菌对针叶树的降解作用更为强烈。弥勒样品也仅在浅色褐煤中检测到花,表明其经历了更强烈的微生物降解,这也与较高含量的藿烷一致(表3)。这些结果共同揭示了两地区褐煤在泥炭化及早期成岩过程中微生物作用与沉积环境条件的差异性。

4.3 浅色褐煤成因探讨

全球新生代浅色褐煤虽然分布广泛,但目前研究较为详细的主要集中于德国和澳大利亚的盆地^[9,16]。

在德国相关盆地中,早期研究侧重于沉积相和植被类型的区分,对颜色变化的探讨相对较少^[16,69]。TEICHMÜLLER^[70]提出,浅色褐煤是在覆水环境中的芦苇沼泽形成,而暗色褐煤则在地下水位以上的较干燥森林沼泽及开阔水域中生成。因此,开阔水域形成的褐煤由于凝胶化作用呈现较深颜色且富含类脂组分,而芦苇沼泽形成的浅色褐煤则富含孢粉。另一方面,也有研究认为浅色褐煤是在相对干燥、有氧条件下形成,其丰富的基质和花粉可能是阶段性洪水带入周围灌木和树木碎屑的结果^[16]。HAGEMANN 等^[16]则认为,植物群落变化对下莱茵盆地褐煤颜色的影响

次于植物分解程度,认为浅色褐煤主要是经历了较强分解作用所致。HOLDGATE 等^[9]基于色度和植物学组成的对比研究表明,德国和澳大利亚的浅色褐煤在成煤过程中具有相似性。吉普斯兰盆地中浅色褐煤以被子植物为主,形成于相对干燥的环境;而暗色褐煤则多以裸子植物为主(层状暗色褐煤则以被子植物和蕨类为主),反映了相对潮湿的沉积环境。在下莱茵盆地,浅色与暗色褐煤的沉积环境与澳大利亚相似,但浅色褐煤多以裸子植物为主,暗色褐煤则主要来源于被子植物。同样位于欧洲的斯洛文尼亚韦莱涅盆地中的情况则与下莱茵河盆地类似(图 6)。

不同煤岩类型沉积环境特征	干燥 ↑ 凝胶化作用增强 ↓ 潮湿	澳大利亚吉普斯兰盆地		德国下莱茵盆地		斯洛文尼亚韦莱涅盆地		塞尔维亚科卢巴拉盆地		中国云南弥勒盆地	
		煤岩类型	孢粉组合特征	褐煤颜色	植物大化石特征	煤岩类型	成煤植物特征	煤岩类型	成煤植物特征	煤岩类型	成煤植物特征
		浅白色 Pale	被子植物为主, 少量裸子植物	浅黄	未保存植物大化石	棕色	仅裸子植物	浅色褐煤	裸子植物为主 微量被子植物	浅色褐煤	被子植物为主 少量裸子植物
		浅色 Light		浅棕色	裸子和被子植物						
		中等浅色 Medium light		浅棕-深棕	裸子植物为主	深棕-灰黑	裸子植物为主				
		中等暗色		深棕-棕黑							
		暗色	裸子植物为主	棕黑-黑褐	裸子和被子植物	暗色	裸子和被子植物				
层状暗色	被子和蕨类植物	暗褐色	裸子和被子植物								
		深黑色	被子植物为主								

图 6 全球主要新生代浅色和暗色褐煤成因对比(据 DAI 等^[10]修改)

Fig.6 Comparison of the origin of major Cenozoic pale and dark lignites in around the world(modified from DAI et al. ^[10])

通过研究塞尔维亚科卢巴拉盆地与中国云南弥勒盆地的浅色和暗色褐煤发现,同一盆地内的浅色和暗色褐煤成煤植物虽然有轻微的差异,但基本上差别不大。科卢巴拉盆地中的浅色和暗色褐煤均以裸子植物为主,而弥勒盆地中浅色和暗色褐煤均以被子植物为主(图 6)。综合其他地区新生代浅色与暗色褐煤的研究,表明成煤植物应该不是褐煤颜色变化的主要原因,泥炭地沉积环境(如微生物降解与覆水条件等)可能是颜色变化的主要控制因素。如科卢巴拉和弥勒浅色褐煤都经历了更强的微生物分解作用,这与下莱茵河浅色褐煤的研究结果一致^[16]。而不同地区浅色褐煤成煤植物的不同可能是由于气候条件发生变化,导致其泥炭地植被组成不同。比如中新世时期,吉普斯兰盆地和弥勒盆地的属于亚热带和热带气候^[17,71],较为温暖的气候可能促进了被子植物在古泥炭地的拓展,因此这 2 个盆地褐煤中被子植物含量较高;而该时期欧洲地区的诸多盆地则属于温带气候^[46,72],更有利于裸子植物在这些盆地中广泛发育。但新生代浅色和暗色褐煤形成的差异性可能不是单一的原因造成的,新生代气候环境变化剧烈^[73],需要进一步综合地质学、植物学、孢粉学和地球化学等多学科方法开展研究,才可能查清浅色褐煤形成的地质与

生物过程^[10]。

5 结 论

- 1)C₂₇β 藿烷的含量和高 w(C₃₀ββ 藿烷)/w(C₃₀(ββ+αβ) 藿烷) 值表明塞尔维亚科卢巴拉和云南弥勒两地的褐煤均处于低熟度阶段。两地褐煤成煤植物均以陆生高等植物为主,科卢巴拉褐煤水生植物输入高于弥勒褐煤,弥勒浅色褐煤水生植物贡献最低。
- 2) 弥勒褐煤主要由被子植物形成,裸子植物占比较低。浅色和暗色褐煤的被子植物组成相似,裸子植物略有差异。浅色褐煤较高的 P_{wax} 值和较低的 P_{aq} 值反映了相对氧化、干燥的沉积环境,并经历了更强烈的微生物降解作用,与较高的藿烷含量相互印证。
- 3) 科卢巴拉褐煤中针叶类植物占绝对主导,且浅色和暗色褐煤中植被组成十分相似。较高的 w(C₃₁(R) 藿烷)/w(总藿烷) 值表明泥炭化发生在相对氧化和酸性的环境中。浅色褐煤中较高的 CWDI 值表明其有机质的降解程度更高。
- 4) 综合研究表明,不同的沉积环境(如微生物降解和)可能是褐煤颜色变化的主要控制因素,而成煤植物差异主要是由不同地区的气候差异所致,但仍需结合多学科研究方法才能揭示浅色褐煤形成的复杂

地质与生物过程。

致谢 感谢昆明理工大学李保珠老师和河北工程大学赵巧静老师在采样过程中提供的帮助, 感谢爱思唯尔同意转载塞尔维亚样品的部分数据, 感谢3位审稿人提出的宝贵意见。

参考文献(References):

- [1] 康红普, 王国法, 王双明, 等. 煤炭行业高质量发展研究[J]. *中国工程科学*, 2021, 23(5): 130–138.
KANG Hongpu, WANG Guofa, WANG Shuangming, et al. High-quality development of China's coal industry[J]. *Strategic Study of CAE*, 2021, 23(5): 130–138.
- [2] 谢和平, 任世华, 谢亚辰, 等. 碳中和目标下煤炭行业发展机遇[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(7): 2197–2211.
XIE Heping, REN Shihua, XIE Yachen, et al. Development opportunities of the coal industry towards the goal of carbon neutrality[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(7): 2197–2211.
- [3] 谢克昌. “十四五”期间现代煤化工发展的几点思考[J]. *煤炭经济研究*, 2020, 40(5): 1.
XIE Kechang. Reflections on the development of modern coal chemical industry during the 14th Five-Year Plan[J]. *Coal Economic Research*, 2020, 40(5): 1.
- [4] 宁树正, 黄少青, 杜芳鹏, 等. 新疆淖毛湖煤田 A₄ 煤层优质直接液化用煤煤质特征与成因[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(1): 251–262.
NING Shuzheng, HUANG Shaoqing, DU Fangpeng, et al. Characteristics and origin of high quality direct liquefaction coal of A₄ coal seam in Naomaohu coalfield, Xinjiang Province[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(1): 251–262.
- [5] 曹代勇, 魏迎春, 王安民, 等. 显微组分大分子结构演化差异性及其动力学机制: 研究进展与展望[J]. *煤田地质与勘探*, 2021, 49(1): 12–20.
CAO Daiyong, WEI Yingchun, WANG Anmin, et al. The evolution difference of macromolecular structures and its dynamic mechanism of coal macerals: Research status and prospect[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2021, 49(1): 12–20.
- [6] 鲍园, 孟佳豪, 胡宜亮, 等. 煤地质学研究新进展及其前景展望: 基于 International Journal of Coal Geology 2016—2020 年文献统计[J]. *工程地质学报*, 2021, 29(4): 1139–1147.
BAO Yuan, MENG Jiahao, HU Yiliang, et al. New progress and prospect of coal geology: Based on analysis of papers published in international journal of coal geology from 2016 to 2020[J]. *Journal of Engineering Geology*, 2021, 29(4): 1139–1147.
- [7] 邵龙义, 徐小涛, 王帅, 等. 中国含煤岩系古地理及古环境演化研究进展[J]. *古地理学报*, 2021, 23(1): 19–38.
SHAO Longyi, XU Xiaotao, WANG Shuai, et al. Research progress of Palaeogeography and Palaeoenvironmental evolution of coal-bearing series in China[J]. *Journal of Palaeogeography (Chinese Edition)*, 2021, 23(1): 19–38.
- [8] 李增学, 张功成, 李莹, 等. 中国海域区古近纪含煤盆地与煤系分布研究[J]. *地学前缘*, 2012, 19(4): 314–326.
LI Zengxue, ZHANG Gongcheng, LI Ying, et al. The Paleogene coal-bearing basin and coal-measures distribution of China sea area[J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(4): 314–326.
- [9] HOLDGATE G, WALLACE M, O'CONNOR M, et al. The origin of lithotype cycles in Oligo-Miocene brown coals from Australia and Germany[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 166: 47–61.
- [10] DAI S F, BECHTEL A, EBLE C F, et al. Recognition of peat depositional environments in coal: A review[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2020, 219: 103383.
- [11] 李增学, 刘莹, 李晓静, 等. 琼东南盆地古近纪泥炭沼泽破坏与重建作用对煤型源岩物质形成的控制[J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(6): 1309–1320.
LI Zengxue, LIU Ying, LI Xiaojing, et al. The control of Paleogene peat swamp destruction and reconstruction on the formation of coal-type source material in the Qiongdongnan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(6): 1309–1320.
- [12] 鲁静, 杨敏芳, 邵龙义, 等. 陆相盆地古气候变化与环境演化、聚煤作用[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(7): 1788–1797.
LU Jing, YANG Minfang, SHAO Longyi, et al. Paleoclimate change and sedimentary environment evolution, coal accumulation: A Middle Jurassic terrestrial[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(7): 1788–1797.
- [13] 陆杰, 张秀仪. 云南金所第三纪褐煤盆地泥炭藓煤的发现和意义[J]. *科学通报*, 1986, 31(3): 214–216.
LU Jie, ZHANG Xiuyi. Discovery and significance of sphagnum coal in Tertiary lignite basin of Jinsuo, Yunnan Province[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1986, 31(3): 214–216.
- [14] QI M, RONG X L, TANG D Z, et al. Petrographic and geochemical characterization of pale and dark brown coal from Yunnan province, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1994, 25(1): 65–92.
- [15] 王士俊, 于冰, 张井, 等. 云南第三纪白泡煤的成煤植物及煤的成因[J]. *煤炭学报*, 1997, 22(1): 8–12.
WANG Shijun, YU Bing, ZHANG Jing, et al. Coal forming plants of Tertiary baipaomeicoal in Yunnan and its genesis[J]. *Journal of China Coal Society*, 1997, 22(1): 8–12.
- [16] HAGEMANN H W, WOLF M. New interpretations of the facies of the Rhenish brown coal of West Germany[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1987, 7(4): 335–348.
- [17] HOLDGATE G R, WALLACE M W, SLUITER I R K, et al. Was the Oligocene–Miocene a time of fire and rain? Insights from brown coals of the southeastern Australia Gippsland Basin[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2014, 411: 65–78.
- [18] DJOKOVIĆ N, MITROVIĆ D, VZIVOTIĆ D, et al. Petrographic and biomarker analysis of xylite-rich coal from the Kolubara and Kostolac lignite basins (Pannonian Basin, Serbia)[J]. *Geologica Carpathica*, 2018, 69(1): 51–70.
- [19] MARKIC M, SACHSENHOFER R F. Petrographic composition and depositional environments of the Pliocene Velenje lignite seam (Slovenia)[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1997, 33(3): 229–254.
- [20] FABIAŃSKA M J, KURKIEWICZ S. Biomarkers, aromatic hydro-

- carbons and polar compounds in the Neogene lignites and gangue sediments of the Konin and Turoszów Brown Coal Basins (Poland)[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 107: 24–44.
- [21] OIKONOMOPOULOS I K, KAOURAS G, TOUGIANNIDIS N, et al. The depositional conditions and the palaeoenvironment of the Achlada xylite-dominated lignite in western Makedonia, Greece[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2015, 440: 777–792.
- [22] HAVELCOVÁ M, SÝKOROVÁ I, TREJTNAROVÁ H, et al. Identification of organic matter in lignite samples from basins in the Czech Republic; Geochemical and petrographic properties in relation to lithotype[J]. *Fuel*, 2012, 99: 129–142.
- [23] SLUITER I R K, KERSHAW A P, HOLDGATE G R, et al. Biogeographic, ecological and stratigraphic relationships of the Miocene brown coal floras, Latrobe Valley, Victoria, Australia[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1995, 28(2-4): 277–302.
- [24] FINOTELLO F, JOHNS R B. Some inter-relationships of kerogen and humic acid fractions in the Victorian brown coal pale lithotype[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 9(5): 265–273.
- [25] TEICHMÜLLER M. The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1989, 12(1-4): 1–87.
- [26] ANDERSON K B, MACKAY G. A review and reinterpretation of evidence concerning the origin of Victorian Brown coal[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1990, 16(4): 327–347.
- [27] LIU B J, ZHAO C L, MA J L, et al. The origin of pale and dark layers in Pliocene lignite deposits from Yunnan Province, Southwest China, based on coal petrological and organic geochemical analyses[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 195: 172–188.
- [28] 于冰, 张井, 王大庆. 云南濠浒第三纪褐煤盆地白泡煤成因特点[J]. *中国煤田地质*, 1997, 9(3): 12–14.
- YU Bing, ZHANG Jing, WANG Daqing. The coal-forming characteristics and genesis of Baipao coal from tertiary in liaohu, Yunnan province[J]. *Coal Geology of China*, 1997, 9(3): 12–14.
- [29] ŽIVOTIĆ D, BECHTEL A, SACHSENHOFER R, et al. Petrological and organic geochemical properties of lignite from the Kolubara and Kostolac basins, Serbia: Implication on Grindability Index[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 131: 344–362.
- [30] LIU J J, DAI S F, HOWER J C, et al. Stable isotopes of organic carbon, palynology, and petrography of a thick low-rank Miocene coal within the Mile Basin, Yunnan Province, China: Implications for Palaeoclimate and sedimentary conditions[J]. *Organic Geochemistry*, 2020, 149: 104103.
- [31] ERCEGOVAC M, ŽIVOTIĆ D, KOSTIĆ A. Genetic–industrial classification of brown coals in Serbia[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 68(1-2): 39–56.
- [32] STOJANOVIĆ K, ŽIVOTIĆ D. Comparative study of Serbian Miocene coals: Insights from biomarker composition[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 107: 3–23.
- [33] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤样的制备方法: GB/T 474—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [34] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤的镜质体反射率显微镜测定方法: GB/T 6948—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [35] 代世峰, 赵蕾, 唐跃刚, 等. 煤的显微组分定义与分类 (ICCP system 1994) 解析 IV: 类脂体[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(9): 2965–2983.
- DAI Shifeng, ZHAO Lei, TANG Yuegang, et al. An in-depth interpretation of definition and classification of macerals in coal (ICCP system 1994) for Chinese researchers, IV: Liptinite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(9): 2965–2983.
- [36] 代世峰, 王绍清, 唐跃刚, 等. 煤的显微组分定义与分类 (ICCP system 1994) 解析 II: 惰质体[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(7): 2212–2226.
- DAI Shifeng, WANG Shaoqing, TANG Yuegang, et al. An in-depth interpretation of definition and classification of macerals in coal (ICCP system 1994) for Chinese researchers, II: Inertinite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(7): 2212–2226.
- [37] 代世峰, 刘晶晶, 唐跃刚, 等. 煤的显微组分定义与分类 (ICCP system 1994) 解析 III: 腐植体[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(8): 2623–2636.
- DAI Shifeng, LIU Jingjing, TANG Yuegang, et al. An in-depth interpretation of definition and classification of macerals in coal (ICCP system 1994) for Chinese Researchers, III: Huminite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(8): 2623–2636.
- [38] FICKEN K J, LI B, SWAIN D L, et al. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(7-8): 745–749.
- [39] ZHENG Y H, ZHOU W J, MEYERS P A, et al. Lipid biomarkers in the zoigê-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(11): 1927–1940.
- [40] ZDRAVKOV A, BECHTEL A, SACHSENHOFER R F, et al. Vegetation differences and diagenetic changes between two Bulgarian lignite deposits—Insights from coal petrology and biomarker composition[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(3): 237–254.
- [41] NAAFS B D A, INGLIS G N, BLEWETT J, et al. The potential of biomarker proxies to trace climate, vegetation, and biogeochemical processes in peat: A review[J]. *Global and Planetary Change*, 2019, 179: 57–79.
- [42] LIU B J, VRABEC M, MARKIČ M, et al. Reconstruction of paleobotanical and paleoenvironmental changes in the Pliocene Velenje Basin, Slovenia, by molecular and stable isotope analysis of lignites[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 206: 31–45.
- [43] EGLINTON G, HAMILTON R J. Leaf epicuticular waxes[J]. *Science*, 1967, 156(3780): 1322–1335.
- [44] NOTT C J, XIE S C, AVSEJS L A, et al. N-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(2-3): 231–235.
- [45] CRANWELL P A, EGLINTON G, ROBINSON N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments: II[J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11(6): 513–527.
- [46] BECHTEL A, GRATZER R, SACHSENHOFER R F, et al. Biomarker and carbon isotope variation in coal and fossil wood of Central Europe through the Cenozoic[J]. *Palaeogeography, Palaeocli-*

- matology, *Palaeoecology*, 2008, 262(3-4): 166–175.
- [47] SIMONEIT B R T, OROS D R, KARWOWSKI L, et al. Terpenoid biomarkers of ambers from Miocene tropical paleoenvironments in Borneo and of their potential extant plant sources[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2020, 221: 103430.
- [48] 刘帮军, 田泽奇, 李鸿豆, 等. 沈北煤田煤中琥珀的植物来源和稳定同位素的古环境意义[J]. *地质学报*, 2023, 97(8): 2445–2458.
LIU Bangjun, TIAN Zeqi, LI Hongdou, et al. Botanical origin and Palaeoenvironmental significance of stable isotopes of amber in coal from the Shenbei coalfield[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2023, 97(8): 2445–2458.
- [49] 赵青峰, 孙大洋, 何毓新. 湖泊沉积脱-A-三萜类化合物在环境重建中的研究进展与展望[J]. *地球科学进展*, 2023, 38(3): 256–269.
ZHAO Qingfeng, SUN Dayang, HE Yuxin. Research advances and prospects of des-A-triterpenoids in environmental reconstruction of lake environments[J]. *Advances in Earth Science*, 2023, 38(3): 256–269.
- [50] STEFANOVA M, MARKOVA K, MARINOV S, et al. Molecular indicators for coal-forming vegetation of the Miocene Chukurovo lignite, Bulgaria[J]. *Fuel*, 2005, 84(14-15): 1830–1838.
- [51] HABERER R M, MANGELSDORF K, WILKES H, et al. Occurrence and Palaeoenvironmental significance of aromatic hydrocarbon biomarkers in Oligocene sediments from the Mallik 5L-38 Gas Hydrate Production Research Well (Canada)[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(5): 519–538.
- [52] OTTO A, WILDE V. Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers: A review[J]. *The Botanical Review*, 2001, 67(2): 141–238.
- [53] KALKREUTH W, KEUSER C, FOWLER M, et al. The petrology, organic geochemistry and palynology of Tertiary age Eureka Sound Group coals, Arctic Canada[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(1-3): 799–809.
- [54] NAKAMURA H, SAWADA K, TAKAHASHI M. Aliphatic and aromatic terpenoid biomarkers in Cretaceous and Paleogene angiosperm fossils from Japan[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(9): 975–980.
- [55] NOBLE R, KNOX J, ALEXANDER R, et al. Identification of teracyclic diterpene hydrocarbons in Australian crude oils and sediments[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1985(1): 32.
- [56] 姜尧发, 代世峰, 王伟铭, 等. 中国新生代的煤岩学、孢粉学和地球化学研究[M]. 北京: 地质出版社, 2022.
- [57] HAYEK E W H, JORDIS U, MOCHE W, et al. A bicentennial of betulin[J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(9): 2229–2242.
- [58] MEDEIROS P M, SIMONEIT B R T. Gas chromatography coupled to mass spectrometry for analyses of organic compounds and biomarkers as tracers for geological, environmental, and forensic research[J]. *Journal of Separation Science*, 2007, 30(10): 1516–1536.
- [59] BECHTEL A, PÜTTMANN W. Biomarkers: Coal[M]//White W M. Encyclopedia of geochemistry. Cham, Switzerland: Springer, 2017.
- [60] VAN AARSEN B G K, COX H C, HOOGENDOORN P, et al. A cadinine biopolymer in fossil and extant dammar resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude oils from South East Asia[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(11): 3021–3031.
- [61] JACOB J, DISNAR J R, BOUSSAFIR M, et al. Pentacyclic triterpene methyl ethers in recent lacustrine sediments (Lagoa do Caçó, Brazil)[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(3): 449–461.
- [62] STEFANOVA M, IVANOV D A, UTESCHER T. Geochemical appraisal of Palaeovegetation and climate oscillation in the Late Miocene of Western Bulgaria[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(11): 1363–1374.
- [63] SINGH V P, SINGH B D, SINGH A, et al. Depositional Palaeoenvironment and economic potential of Khadsaliya lignite deposits (Saurashtra Basin), western India: Based on petrographic, palynofacies and geochemical characteristics[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 171: 223–242.
- [64] WOLFF G A, RUKIN N, MARSHALL J D. Geochemistry of an early diagenetic concretion from the birchi bed (L. Lias, W. Dorset, U. K.)[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(4-6): 431–444.
- [65] BECHTEL A, SACHSENHOFER R F, ZDRAVKOV A, et al. Influence of floral assemblage, facies and diagenesis on petrography and organic geochemistry of the Eocene Bourgas coal and the Miocene Maritza-East lignite (Bulgaria)[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(11): 1498–1522.
- [66] ZHAO C L, ZHANG K, XIAO L, et al. Paleoclimate-induced wildfires in a paleomire in the Ordos Basin, Northern China during the Middle Jurassic greenhouse period[J]. *Chemical Geology*, 2023, 637: 121677.
- [67] GRICE K, LU H, ATAHAN P, et al. New insights into the origin of perylene in geological samples[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(21): 6531–6543.
- [68] MARYNOWSKI L, SMOLAREK J, BECHTEL A, et al. Perylene as an indicator of conifer fossil wood degradation by wood-degrading fungi[J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 59: 143–151.
- [69] NAETH J, ASMUS S C, LITTKE R. Petrographic and geophysical assessment of coal quality as related to briquetting: The Miocene lignite of the Lower Rhine Basin, Germany[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2004, 60(1): 17–41.
- [70] TEICHMÜLLER M. Reconstruction of the various moor types in the main coal seam of the Lower Rhineland[J]. *Fortschritte Der Geologie Von Rheinl Und Westfalen*, 1958, 2: 599–612.
- [71] KOU X Y, FERGUSON D K, XU J X, et al. The reconstruction of paleovegetation and paleoclimate in the late Pliocene of west Yunnan, China[J]. *Climatic Change*, 2006, 77(3): 431–448.
- [72] UTESCHER T, DJORDJEVIC-MILUTINOVIC D, BRUCH A, et al. Palaeoclimate and vegetation change in Serbia during the last 30 ma[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 253(1-2): 141–152.
- [73] 季军良, 洪汉烈, 肖国桥, 等. 青藏高原新近纪重大气候事件演化序列[J]. *地质通报*, 2013, 32(1): 120–129.
JI Junliang, HONG Hanlie, XIAO Guoqiao, et al. Evolutionary sequences of the Neogene major climatic events in the Tibetan Plateau[J]. *Geological Bulletin of China*, 2013, 32(1): 120–129.