

# 古老地质样品的黑碳记录及其对古气候、古环境的响应\*

宋建中<sup>①†</sup>, 胡建芳<sup>①</sup>, 彭平安<sup>①††</sup>, 万晓樵<sup>②</sup>

①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, 广州 510640; ②中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 北京 100083

**摘要** 黑碳是由生物质和化石燃料等不完全燃烧所产生的, 具有高度稳定的芳香性结构, 在地质样品中可以长期地保存。首先介绍了黑碳的化学性质和地质样品中黑碳的分离测定方法, 然后对地质样品中黑碳记录的科学价值进行讨论, 并详细论述了不同环境地质样品中黑碳的分布和古气候、古环境意义, 并指出了地质样品中黑碳研究的重要方向。

**关键词** 黑碳; 火灾; 古气候; 古环境

黑碳(BC)是生物质和化石燃料等不完全燃烧产生的一系列含碳物质, 包括部分炭化的植物残体和木炭, 以及由挥发性组分重新聚合而成的烟灰颗粒等<sup>[1-5]</sup>。迄今为止, 对黑碳这个概念还没有一个十分确切的定义。为了方便, 本文把这些含碳物质统一称为黑碳。黑碳具有高度稳定的芳香性结构和较高的生物和化学惰性, 可以在土壤、湖泊和海洋沉积物等中长期稳定地存在。已有的研究表明, 黑碳的沉积记录可以追溯到寒武纪、泥盆纪, 在几百万年来的沉积物和晚第四纪以来的冰芯和湖相沉积物中, 黑碳都得到很好的保存<sup>[1-3]</sup>。对地质体中黑碳进行研究具有重要的科学意义。例如: 古老地质样品中的黑碳可以用来重建历史上的火灾事件和恢复当时的陆地植被系统<sup>[2,6-8]</sup>; 全新世到近代沉积中的黑碳可反映过去的火灾记录以及对人类活动、气候变化、能源消耗结构等的响应<sup>[9-17]</sup>。另外, 黑碳也是陆地和海洋碳汇中一种慢循环碳, 在碳的全球生物地球化学循环中扮演着重要角色<sup>[2]</sup>。

## 1 地质样品中黑碳的分离测定方法

已有的研究表明黑碳是具有不同化学特性的一系列还原碳, 包括木炭、烟灰颗粒等(图1)。尽管这些不同形式的黑碳具有一些共性, 但是由于形成机制和燃烧条件的不同, 它们的物理化学性质往往表现出很明显的差异, 这对地质样品中黑碳的分离测定是很大挑战。近年来, 人们发展了很多黑碳测定方法, 基于工作原理, 这些方法主要包括以下四类。

### 1.1 光学方法

光学方法是根据黑碳的光学特性的不同来进行分辨和统计。实际工作中, 可以通过光学显微镜或电子显微镜观察, 对黑碳颗粒的大小、形状以及表面积分别进行测定和统计, 用颗粒个数、面积或者体积表示黑碳丰度<sup>[18]</sup>。该方法具有明显的优点: 可以进行粒径分析和形态描述, 分辨黑碳的类型, 并揭示黑碳的来源。但该方法非常耗时, 测定范围有限, 只能测量较大的颗粒(一般粒径必须大于10 μm), 小的颗粒则被忽略了。

\*国家重点基础研究发展计划(973计划)(2012CB822002)和国家自然科学基金(41473104)资助

†通信作者, E-mail: songjzh@gig.ac.cn

††中国科学院院士, 研究方向: 石油天然气地球化学、环境地球化学、生物地球化学。

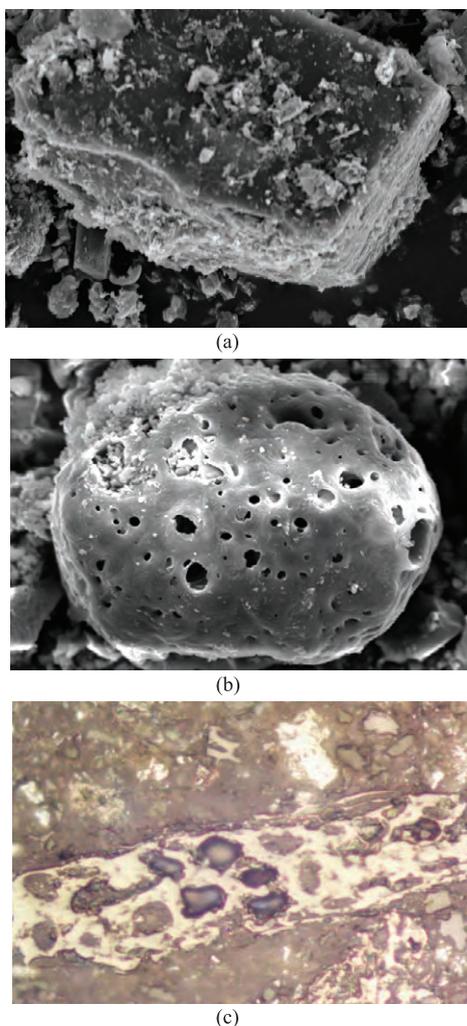


图1 不同沉积物中黑碳的显微照片<sup>[20]</sup>: (a)海洋沉积物中黑碳颗粒(扫描电镜, 宽112 μm), 长条形、层状结构, 表面有少量难溶的无机矿物质, 来源于煤和生物体的不完全燃烧; (b)水塘沉积物中黑碳颗粒(扫描电镜, 宽112 μm), 球形、有孔的碳黑颗粒, 表面光滑, 来源于油的燃烧; (c)海洋沉积物中黑碳颗粒(反射光显微镜, 宽56 μm), 高反射率的丝碳, 具有明显的植物木质层结构

## 1.2 化学方法

该方法是基于黑碳和其他有机碳在化学稳定性上的差异, 使用不同氧化剂把有机碳氧化去除, 保留稳定性高的黑碳。使用的氧化剂包括过氧化氢、硝酸和重铬酸等, 其中重铬酸具有稳定性高的特点。反应程度可以通过选择氧化剂浓

度、反应温度和时间而得到精确控制, 允许除去大部分干酪根, 仅有少量的黑碳损失<sup>[19-20]</sup>。由于这些优点, 该方法被广泛地用于地质样品中黑碳的分离和定量工作。主要步骤为: 首先使用盐酸去除碳酸盐, 使用氢氟酸去除硅酸盐; 然后在特定的温度下, 使用铬酸氧化剂来去除干酪根等有机质; 耐氧化的黑碳可以使用元素分析、红外光谱等来定量。

从整体来看, 该方法可以有效地去除有机碳, 保留稳定性好的黑碳。另外, 氧化比较温和, 避免了加热过程中的焦化现象。然而这种方法也存在一些缺点。例如: 实验步骤比较多, 会造成黑碳的损失; 另外, 部分高成熟度有机质由于具有与黑碳类似的抗氧化性而不能完全去除, 从而造成黑碳含量的高估。

## 1.3 热学方法

根据原理, 热学方法可以分为两类: 热氧化法和基于热解的热光法。热氧化法是根据有机碳在一定的热力学条件下可以被氧化成CO<sub>2</sub>, 而黑碳不被氧化的性质建立起来的。首先将样品加热到340 °C或375 °C除去有机碳, 然后采用元素分析等技术来测定剩余黑碳的含量<sup>[21]</sup>。这种方法具有需要样品量少、方便的特点, 但也具有不可忽视的缺点: 样品加热的过程中会发生有机物质的烧焦现象, 从而引起对黑碳含量的高估。热光法则是基于热处理过程中有机碳可以被热裂解为基础建立的黑碳测定方法。在惰性气氛下加热时, 一部分有机碳(OC)会焦化成为BC, 新生成的BC可以被进一步地氧化。为了对这些新BC校正, 一般以透射率或者反射率回到原点作为OC和BC的分界点。该方法最早被用于气溶胶中黑碳的分析, 近年来也被用于测定土壤和沉积物样品中的BC<sup>[22]</sup>。

另外, 基于黑碳的热稳定性, 一些专家也尝试使用热重量分析(TGA)、Rock-Eval热解分析来测定样品中黑碳的含量, 但是地质体的复杂性常常会影响测定的稳定性。最近氢解技术也被用来对沉积样品中的黑碳测定, 展示了该技术的优越性<sup>[23]</sup>。

### 1.4 分子标志物方法

该方法的原理是测定与黑碳有关的一种或一类化合物的浓度，进而推断黑碳的浓度。例如 Glaser等 (1998)<sup>[24]</sup>建立了一种方法，使用硝酸把黑碳氧化形成苯多羧酸(BPCA)作为黑碳的特征指示物，然后通过测定BPCA化合物的含量来计算样品中的黑碳含量。该方法经过不断改进和完善后，已经被成功地用于研究土壤和沉积物中的BC含量。该方法的最大缺点是高芳香性的有机碳可能会生成BPCA。另外，左旋葡聚糖等标志物也被用来估算沉积记录中植物燃烧黑碳的丰度<sup>[25]</sup>。

总的来看，长期以来不同领域的科学家只是根据他们自己的方法来解释所得到的数据，但由于黑碳组成的复杂性，不同方法所测得的黑碳组分是不同的(图2)，其科学意义也不一样。为了消除黑碳的定量方法带来的不统一和数据差异，一些专家也试图来整合不同领域的黑碳研究的概念和方法，以寻求标准化的方法<sup>[26]</sup>。但是，经过多年的努力后，人们意识到或许并不存在一个通用的标准黑碳分析方法。不同领域专家根据研究目的，采用不同的黑碳测定方法，从不同的角度来研究黑碳，可能是个比较好的选择。

黑碳样品	部分烧焦的植物 Partly Charred biomass	焦炭 Char	木炭 Charcoal	烟灰 Soot
类型	固体燃烧残余			挥发性组分聚合产物
大小	mm或者更大			μm
形成温度	低 —————> 高			
植物结构	比较丰富	部分	没有	
生物惰性	低 —————> 高			
化学惰性	低 —————> 高			
测定范围	光学方法	—————		
	化学方法	—————		
	热学方法 (CTO)	—————		
	热学方法 (TOT/R)	—————		
	分子标志物 (BPCA)	—————		
	其他方法	-----		

图2 一系列黑碳物质的物理化学性质和不同方法的测定范围<sup>[3,26]</sup>

## 2 地质样品中黑碳记录的研究意义

在整个地质历史上，黑碳的分布范围很广，从现代一直到泥盆纪、寒武纪的土壤和沉积物等。对这些地质样品中的黑碳记录进行研究，具有重要的科学意义。

### 2.1 重建过去的火灾历史

在地质时期，黑碳主要被认为是自然燃

烧过程的产物。沉积物中某层位样品中的黑碳含量的相对丰度，就代表了当时自然火灾发生的几率和强度，因此地质样品中的黑碳首先可以指示地质历史上的火灾事件<sup>[5-7]</sup>。当然需要指出的是，并不是有黑碳存在，就表明当时有火灾发生，而是当黑碳的含量高出背景值时，才认为当时发生了火灾。

## 2.2 重建过去的陆地植被演化历史

黑碳作为植物等不完全燃烧的产物,较大的颗粒可以保存燃烧植物的形貌特征,因此通过对黑碳颗粒的原始形貌进行分析,可以用来重建火灾时期的植被特征以及所反映的气候特征。例如通过白垩纪地质样品中的黑碳形貌观察,可知早白垩纪的黑碳颗粒主要来源于针叶树和蕨类植物,以及很少的被子植物<sup>[28]</sup>。然而,在晚白垩纪,虽然针叶树燃烧产生的黑碳仍然占绝对优势,但被子植物大量出现。另外一些学者通过分析黑碳碎屑保存的年轮信息,来解释古代的气候变化<sup>[29]</sup>。

此外,一个有效的工具是黑碳的稳定碳同位素值( $\delta^{13}\text{C}$ )。黑碳作为不完全燃烧的产物,形成后即变成一种死碳,不再与外界进行碳交换,因而黑碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值能较好地保存当时植物的原始信息<sup>[13,16,30]</sup>。这些数据不但可以反映植物的类型,例如C4和C3植物以及它们的气候偏好,同一类植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化还可以解释环境的变化,如水的可利用性和降雨变化等。

## 2.3 间接获得过去大气中的氧气浓度

黑碳是经过燃烧过程产生的,氧气对于黑碳的形成有着重要的作用。在燃烧的时候,氧气支持木材的燃烧,当氧气的浓度降低时,燃烧就会受到限制,火灾无法蔓延。因此地层中黑碳的出现可以为大气氧气浓度提供限制和范围。相关研究发现,支持燃烧和火灾蔓延所需要的最低水平的氧气浓度大约是12%<sup>[31]</sup>或者15%<sup>[32]</sup>。无论选择哪个标准,木炭的出现都代表着氧气达到了一定的水平。

## 3 地质样品中黑碳的分布及其古气候和古环境意义

### 3.1 陆相沉积物

#### 3.1.1 黄土古土壤

中国黄土高原的黄土古土壤序列是一种可与深海沉积、极地冰芯等对比的陆相沉积物序列,保存了古火灾历史和环境变化的连续记录。

以连续的黄土序列样品为对象,相关学者开展了很多黑碳的沉积记录研究,来重建古火灾历史和古气候、古环境的演化<sup>[9-11,14,22]</sup>。杨英等<sup>[9]</sup>(2001)最早以陕西渭南黄土剖面21 ka以来的黄土样品为研究对象,首次用黑碳来恢复黄土的古植被、古气候记录。研究显示黑碳浓度变化的总体趋势与气候变化的趋势一致。黑碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为-11.71‰~-21.34‰,反映了C4植物为主的同位素组成特征,表明当时黄土高原植被类型以草原为主。另外,黄土剖面的黑碳浓度曲线的总体波动形式与格陵兰GRIP冰芯氧同位素记录曲线有相似性,对短尺度的气候事件如新仙女木事件、哈因里奇事件、Bond旋回等有较好的反映,这反映了黄土高原上的区域火灾对突然的气候变化有很好的响应<sup>[14]</sup>。

在更大尺度上,周斌等<sup>[10]</sup>(2006)对晚新生代灵台黄土剖面370 ka以来,黄土古土壤样中黑碳记录进行了研究,发现黑碳含量总体上随时间呈上升的趋势,可能反映了干旱化趋势的加剧。全新世黑碳含量出现最大峰值,反映了距今约6000年的气候突变事件以及人类活动导致火灾更为频繁地发生。另外周斌等<sup>[11]</sup>(2009)还对黄土高原中部晚第四纪以来植被演化的黑碳和碳同位素记录进行了研究,文章指出该地区为C3、C4植物混合植被类型,大多数时段以C3植物为主。

#### 3.1.2 湖泊沉积物

湖泊沉积物通常具有很高的分辨率,所含黑碳记录很好地反映了一个地区火灾的历史变化情况。Maxwell等<sup>[33]</sup>(2004)通过对一个柬埔寨东北部的湖相沉积中的黑碳记录进行研究,重建了柬埔寨季风森林中火灾的动态变化。研究发现强烈的火灾活动在8000年前结束,随后的早全新世表现为强烈的夏季季风和较低的火事件。从5500年前开始,森林扰动和火灾活动明显增加。另外研究还发现人类活动对火灾的频次有明显的影。Reddad等<sup>[34]</sup>(2013)根据摩洛哥西阿特拉斯地区Ifrah湖相沉积中的木炭记录,重建了西北非在过去13 000年的火灾活动。Manfroi等<sup>[35]</sup>(2015)则第一次报道西南极半岛坎帕阶野外火灾的特

征。他们发现这些黑碳碎屑主要是针叶类植物燃烧产生,正是白垩纪南极古植被的特征。另外,Hong和Lee<sup>[36]</sup>(2012)对韩国庆尚盆地白垩纪湖相沉积物中黑碳的相对含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行了分析,发现来源于生物质燃烧的黑碳是沉积物中有机碳的重要组成部分。这部分沉积黑碳既有本地源的,也有外地输入,从而造成沉积物黑碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与同时代木炭碎屑的 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在一些差异。

国内一些专家也针对湖泊沉积物中的黑碳记录开展了很多研究<sup>[15-16,37]</sup>。例如Wang等<sup>[15-16]</sup>(2013)对内蒙古岱海湖沉积物钻孔中的黑碳记录进行了研究。火灾频次分析显示全新世的火灾表现出两阶段明显的升高。在8200年前,火灾频次从小于5次/1000年增加到~10次/1000年,这时湖泊盆地的植物从草转换为森林,气候从温/干转换为温/湿;然后在2800年前,火灾频次进而增加到~13次/1000年,这时草本植物和灌木代替了森林,气候变得干/冷。这种火灾频次的增加被归因于这一时期农业活动和人类对土地的不断使用所造成。另外,黑碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-23.7\%$ ~ $-29.2\%$ ,表明了岱海湖地区在全新世主要以C3植物为主。 $\delta^{13}\text{C}$ 还可以指示植被的多少和季风降雨量,可以作为监测岱海湖地区季风降雨量的一种重要指标。

### 3.2 海相沉积物

深海沉积物可提供长期且几乎未受扰动的沉积记录,另外海洋沉积物中黑碳一般认为都是从外地经过空气漂移而来的,因此特别适用于研究地质历史时期火灾演变趋势和古气候演化。Bird等<sup>[38]</sup>(1998)以东赤道大西洋的岩芯ODP-668B为对象,开展了黑碳分析,来重建火灾历史和区域气候的变化特征。研究发现,黑碳的丰度在从间冰期向冰期过渡时期出现几个峰值,反映了明显的火灾事件。这种火灾事件可能与快速的气候变化有关。

在国内,贾国东等<sup>[12-13]</sup>对南沙海区的17962柱状沉积物和南海北部的ODP1147和1148钻孔沉积物中黑碳的碳同位素分析显示,黑碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 数据很好地反映了南海临近地区的陆地生态系统和

植被变化。最近,Li等<sup>[39]</sup>(2011)研究了西沙群岛中三个小岛的黑碳沉积记录,发现黑碳沉积通量在20世纪以前保持相对较低的水平,1900年以后黑碳的沉积通量开始上升,最高峰在20世纪70年代。在最近的30多年,黑碳记录呈现下降的趋势。Sun等<sup>[17]</sup>(2003)对20世纪珠江河口沉积物中黑碳变化进行研究,发现类似的变化趋势。

### 3.3 重大事件界线层

首先在约66 Ma前的K-T(K-P)界限是以一个全球性的生物大灭绝为标志的,引起这次全球灾难的原因多被归因于陨石和陆地火山大爆发,但人们对这种灭绝的真正起因仍然有很大的争议。首先在K-T界限沉积物黑碳的浓度远高于临近地层中黑碳的含量,证明了当时发生全球大火的可能性<sup>[6]</sup>;另外黑碳的丰度变化与铍的丰度变化是一致的,表明了大火可能是陨石撞击造成的<sup>[7]</sup>。Harvey等<sup>[40]</sup>(2009)在K-P界线沉积物中检测到葡萄串状的烟灰颗粒浓度的明显增高,这支持了之前专家所提出的在K-P界线所发生的大火及其导致的全球灭绝事件。但需要指出的是,在整个北美地区的界线样品中植物木炭残余很少,大量的黑碳是非木炭的黑碳。这与全球范围内野外森林大火是矛盾的。另外他们在新西兰、丹麦和加拿大的K-P界线样品中都发现了大量的碳质球形颗粒。这些球形的碳质颗粒主要是来源于煤粉末或者化石燃油液滴的不完全燃烧。由于希克苏鲁伯陨石坑的位置与世界上著名的雷尔油田靠近,在K-P界线层发现的大量葡萄串状烟灰颗粒被认为可能是希克苏鲁伯陨石坑富含有机碳的地壳的挥发、燃烧所造成的,而不是全球性的森林大火。考虑到在北美的界线样品中没有检出明显的黑碳记录,因此研究结果不支持全球森林大火的发生。

二叠-三叠纪界线事件也是地质历史上著名的全球性生物大灭绝事件。沈文杰等<sup>[8]</sup>(2007)以煤山剖面为例研究了二叠-三叠纪界线事件样品中黑碳的沉积记录,提出煤山地区二叠纪末期发生了强烈的大火事件。在长兴组高背景黑碳的周期性波动与上部殷坑组低背景黑碳的平缓变化形

成巨大反差,反映了生物灭绝前后陆地生态系统的繁荣与萧条。黑碳是动植物和化石燃料燃烧的天然记录,P-T界线附近的黑碳特征反映了二叠纪末期陆地生态系统出现了突然的衰退,发生了强烈的天然大火。黑碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 在事件层底部和事件层内部分别出现突然的降低和缓慢的降低,总下降幅度接近5%,推测大火的燃烧源除了植被外,可能还有泥炭、煤和甲烷水合物等富轻碳的物质。浙江煤山剖面的黑碳记录,反映了二叠-三叠纪之交地球陆地环境的剧烈变化,有助于理解和揭示生物大灭绝的过程和原因。

#### 4 主要结论和展望

黑碳来源于生物体和化石燃料等的不完全燃烧,具有很高的稳定性,可以在地质样品中长期保存下来,对于重建地质时期的火灾历史和恢复古气候、古环境具有重要的研究意义。然而这些研究仍然面临一些挑战。

(1)虽然人们已经建立了很多方法对地质样品中的黑碳进行分离和测定,并取得了明显进展,但对于古老地质样品来说,黑碳常常是与一些成熟度很高的干酪根物质共同存在的,这些高成熟有机质会明显地干扰地质样品中黑碳的分离和测定。因此非常有必要对黑碳方法进一步改进和评价,以便准确地测定古老沉积样品中的黑碳含量和碳同位素。此外,氢解和分子标志物技术作为新的黑碳测定技术,尚需要进一步的评价、完善和优化。

(2)黑碳在一定条件下可以降解,黑碳的降解行为对于研究地质样品中的黑碳火灾记录有很大的影响。因此有必要对不同自然环境和地质条件下黑碳的降解过程和行为进行系统的研究。另外在沉积老化过程中,黑碳的稳定碳同位素是否发生改变,目前也缺乏系统的分析和评价。这些问题对于我们正确解释地质样品中的黑碳记录具有重要的指导意义。

(3)对于一些重大事件如K-T界限的研究,虽然已经取得了很多成果,但仍存在不少争议。比如燃烧源、大火规模和强度(全球还是局部地区)?大火的

起因和影响?在东亚陆相沉积中是否有反映等?这些目前尚无定论,需要进一步系统地工作。

(2015年2月13日收稿)■



#### 参考文献

- [1] GOLDBERG E D. Black carbon in the environment: Properties and distribution [M]. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- [2] SCHMIDT M W I, NOACK A G. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implication, and current challenges [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(3): 777-793.
- [3] CONEDERA M, TINNER W, NEFF C, et al. Reconstructing past fire regimes: methods, applications, and relevance to fire management and conservation [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2009, 28: 555-576.
- [4] KNICKER H. Pyrogenic organic matter in soil: Its origin and occurrence, its chemistry and survival in soil environments [J]. *Quaternary International*, 2011, 243: 251-263.
- [5] SCOTT A C. Charcoal recognition, taphonomy and uses in palaeoenvironmental analysis [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2000, 291: 11-39.
- [6] WOLBACH W S, GILMOUR I, ANDERS W, et al. Global fire at the Cretaceous/Tertiary boundary [J]. *Nature*, 1988, 334: 665-669.
- [7] WOLBACH W S, LEWIS R S, ANDERS E. Cretaceous extinctions: Evidence for wildfires and search for meteoritic material [J]. *Science*, 1985, 230: 167-170.
- [8] 沈文杰, 林杨挺, 孙永革, 等. 浙江省长兴县煤山剖面二叠-三叠系过渡地层中的黑碳记录及其地质意义[J]. *岩石学报*, 2008, 24: 2404-2414.
- [9] 杨英, 沈承德, 易惟熙, 等. 21 ka以来渭南黄土剖面的元素碳记录[J]. *科学通报*, 2001, 46: 688-690.
- [10] 周斌, 沈承德, 孙彦敏, 等. 370 ka以来灵台黄土剖面元素碳记录及其对气候环境变化的响应[J]. *科学通报*, 2006, 5: 1211-1217.
- [11] 周斌, 沈承德, 郑洪波, 等. 黄土高原中部晚第四纪以来植被演化的元素碳同位素记录[J]. *科学通报*, 2009, 54: 1262-1268.
- [12] 贾国东, 彭平安, 盛国英, 等. 南沙海区末次冰期以来黑碳的沉积记录[J]. *科学通报*, 2000, 45: 646-650.
- [13] JIA G D, PENG P A, ZHAO Q H, et al. Changes in terrestrial ecosystem since 30 Ma in East Asia: Stable isotope evidence from black carbon in the South China Sea [J]. *Geology*, 2003, 31: 1093-1096.
- [14] WANG X, DING Z L, PENG P A. Changes in fire regimes on the Chinese Loess Plateau since the last glacial maximum and implications for linkages to paleoclimate and past human activity [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2012, 315: 61-74.
- [15] WANG X, CUI L, XIAO J, et al. Stable carbon isotope of black carbon in lake sediments as an indicator of terrestrial environmental changes: An evaluation on paleorecord from Daihai Lake, Inner Mongolia, China [J]. *Chemical Geology*, 2013, 347: 123-134.
- [16] WANG X, XIAO J, CUI L, et al. Holocene changes in fire frequency in the Daihai Lake region (north-central China): indications and implications for an important role of human activity [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2013, 59: 18-29.
- [17] SUN X S, PENG P A, SONG J Z, et al. Sedimentary record of black carbon in the Pearl River estuary and adjacent northern South China Sea [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23: 3464-3472.
- [18] LEYS B, CARCAILLET C, DEZILEAU L, et al. A comparison of charcoal measurements for reconstruction of Mediterranean paleo-fire frequency in the mountains of Corsica [J]. *Quaternary Research*, 2013, 79: 337-349.

- [19] LIM B, RENBERG I. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary clays [J]. *Chemical Geology*, 1996, 131: 143-154.
- [20] SONG J, PENG P, HUANG W. Black Carbon in soils and sediments: 1. Isolation and characterization [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36: 3960-3967.
- [21] GUSTAFSSON Ö, BUCHELI T D, KUKULSKA Z, et al. Evaluation of protocol for the quantification of black carbon in sediments [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15: 881-890.
- [22] ZHAN C, CAO J, HAN Y, et al. Spatial distributions and sequestrations of organic carbon and black carbon in soils from the Chinese loess plateau [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 465: 255-66.
- [23] ASCOUGH P L, BIRD M I, BROCK F, et al. Hydroxylation as a new tool for radiocarbon pre-treatment and the quantification of black carbon [J]. *Quaternary Geochronology*, 2009, 140-147.
- [24] GLASER B, HAUMAIER L, GUGGENBERGER G, et al. Black carbon in soils: The use of benzenecarboxylic acids as specific markers [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29: 811-819.
- [25] ELIAS V O, SIMONEIT B R T, CORDEIRO R C, et al. Evaluating levoglucosan as an indicator of biomass burning in Carajas, Amazonia: A comparison to the charcoal record [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 65: 267-272.
- [26] HAMMES K, SCHMIDT M W I, SMERNIK R J, et al. Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 21(3): art. no.-GB3016.
- [27] SCOTT A C, GLASSPOOL I J. The diversification of Paleozoic fire systems and fluctuations in atmospheric oxygen concentration [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103: 10861-10865.
- [28] SCOTT A C. Coal petrology and the origin of coal macerals: a way ahead? [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 50: 119-134.
- [29] FALCON-LANG H J. The Early Carboniferous (Courceyan-Arundian) monsoonal climate of the British Isles: evidence from growth rings in fossil woods [J]. *Geological Magazine*, 1999, 136: 177-187.
- [30] BIRD M I, ASCOUGH P L. Isotopes in pyrogenic carbon: A review [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 42: 1529-1539.
- [31] WILDMAN R A, HICKEY L J, DICKINSON M B, et al. Burning of forest materials under late Paleozoic high atmospheric oxygen levels [J]. *Geology*, 2004, 32: 457-460.
- [32] BELCHER C M, MCELWAIN J C. Limits for combustion in low O<sub>2</sub> redefine paleoatmospheric predictions for the Mesozoic [J]. *Science*, 2008, 321: 1197-1200.
- [33] MAXWELL A L. Fire regimes in north-eastern Cambodian monsoonal forests, with a 9300-year sediment charcoal record [J]. *Journal of Biogeography*, 2004, 31: 225-239.
- [34] REDDAD H, ETABAABI I, RHOJJATI A, et al. Fire activity in North West Africa during the last 30 000 cal years BP inferred from a charcoal record from Lake Ifrah (Middle atlas-Morocco): Climatic implication [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2013, 84: 47-53.
- [35] MANFROI J, DUTRA T L, GNAEDINGER S, et al. The first report of a Campanian palaeo-wildfire in the West Antarctic Peninsula [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2015, 418: 12-18.
- [36] HONG S K, LEE Y I. Contributions of soot to  $\delta^{13}\text{C}$  of organic matter in Cretaceous lacustrine deposits, Gyeongsang Basin, Korea: Implication for paleoenvironmental reconstructions [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, 371: 54-61.
- [37] LI J, MACKAY A W, ZHANG Y, et al. A 1000-year record of vegetation change and wildfire from maar lake Erlongwan in northeast China [J]. *Quaternary International*, 2012, 290-291: 313-321.
- [38] BIRD M I, CALI J A. A million-year record of fire in sun-Saharan Africa [J]. *Nature*, 1998, 394: 767-769.
- [39] LI X, XU L, SUN L, et al. A 400-year record of black carbon flux in the Xisha archipelago, South China Sea and its implication [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62: 2205-2212.
- [40] HARVEY M C, BRASSELL S C, BELCHER C M, et al. Combustion of fossil organic matter at the Cretaceous-Paleogene (K-P) boundary [J]. *Geology*, 2008, 36: 355-358.

## Black carbon record in ancient geological samples and its responses to the paleoclimate and paleoenvironment

SONG Jian-zhong<sup>①</sup>, HU Jian-fang<sup>①</sup>, PENG Ping-an<sup>①</sup>, WANG Xiao-qiao<sup>②</sup>

①State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; ②State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

**Abstract** Black carbon (BC) are a series of carbonaceous products of the incomplete combustion of biomass and fossil fuels, that have both high aromaticity and high resistance to degradation, thereby they can be preserved in the geological sediments for thousands to millions of years. Firstly, this paper briefly described the chemical properties of BC and the methods for isolation and determination of BC in geological samples. Then, the paper summarized the scientific values of BC record in ancient soils and sediments and reviewed the distribution of BC and their significances in paleoenvironments and paleoclimates in various systems. Finally, the new directions in BC biogeochemistry in ancient geological samples were discussed.

**Key words** black carbon, fire, paleoclimate, paleoenvironment

(编辑: 段艳芳)