

正构烷烃单体碳及氢同位素技术 在环境变化研究中的应用

王延华 杨 浩

(南京师范大学 地理科学学院 江苏 南京 210046)

[摘要] 正构烷烃单体碳及氢同位素组成特征可用于有机质来源及沉积环境的探讨,对古气候与古环境重建有着重要的意义.总结了正构烷烃单体碳及氢同位素技术在环境变化研究中的应用,揭示不同沉积环境中正构烷烃单体碳及氢同位素的组成特征及其指示意义.针对国际上研究相对薄弱的陆相生物标志物,探讨将正构烷烃单体碳及氢同位素技术与土地利用/土地覆盖变化研究相结合的可行性及其影响因素,为准确理解退耕还林后环境的演化及其运行机制,预测未来生态环境变化提供依据.

[关键词] 土地利用/土地覆盖变化,沉积物,正构烷烃,碳同位素,氢同位素

[中图分类号] P597 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2011)04-0083-06

Spatial Characters of *n*-alkane $\delta^{13}\text{C}$ and δD and Their Paleoenvironmental Significance

Wang Yanhua, Yang Hao

(School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

Abstract: It is of paleoenvironmental significance for the investigation of *n*-alkane $\delta^{13}\text{C}$ and δD in environmental samples. The spatial characters of *n*-alkane $\delta^{13}\text{C}$ and δD were used to determine the resource of organic matter in sediments. This paper summarizes the study of *n*-alkane $\delta^{13}\text{C}$ and δD and reveals their distribution characters in different sediments. To better understand the effects of land use and land cover change (LUCC), the application of *n*-alkane $\delta^{13}\text{C}$ and δD was introduced in research on soil erosion.

Key words: LUCC, sediment, *n*-alkanes, $\delta^{13}\text{C}$, δD

1996 年,国际地圈-生物圈计划(IGBP)和全球变化人文计划(IHDP)两大国际项目联合发起了土地利用/土地覆盖变化(LUCC)计划.由于退耕还林工程会影响到不同源区,如林地、农地、草地和荒地等的植被类型和生态类型,因此客观评估退耕还林对气候变化和生态环境的长期影响,阐明其作用过程,进而预测未来环境与气候变化具有重要意义.

生物标志物是一种较新的地球化学指标,来源明确,在地质年代中能够较稳定地存在.正构烷烃是分子结构最简单的脂类化合物,广泛存在于生物体内,对气候、环境变化较敏感^[1-8].研究手段涉及正构烷烃碳分子组合特征^[1-3,8]及单体同位素组成^[9-10].正构烷烃碳分子组合特征多用于区分不同生物来源^[4-6].对正构烷烃碳分子组合特征的研究结果表明,同一种植物,不同的采样点,可能具有不同的碳分子组合特征^[8].同一科的植物,结果也有差别^[11-12].目前关于沉积物中正构烷烃碳分子组合特征与来源植物之间的关系尚无定论.近年来,由于分析测试手段的发展,正构烷烃单体碳同位素组成在生物源识别、 C_3 和 C_4 植物区分及全球碳循环等方面得到应用.研究载体涉及黄土/古土壤序列^[3]、大气^[9]、湖泊^[10]和海洋沉积物^[2,4,13]等.如何利用从沉积物中获得的正构烷烃单体碳同位素数据来估算历史时期 C_4 植物相对生物量贡献的比例,从而评估退耕还林后不同源地植物类型和生态类型的变化,理解生态系统演变机制,目前研

收稿日期: 2011-06-27.

基金项目: 国家自然科学基金(50908116)、国家自然科学基金重点项目(41030751)、中国博士后科学基金(2011M501250)、江苏省博士后科研资助计划(1101015B)、南京师范大学“211”基金(2009112XGQ0054)、江苏高校优势学科建设工程资助项目.

通讯联系人: 王延华,博士,副教授,研究方向: 生态修复研究. E-mail: wangyanhua@njnu.edu.cn

究较少,值得进一步深入探讨.20 世纪 90 年代末,随着色谱/热转化/同位素质谱仪(GC-TC-IRMS)测定有机化合物单体氢同位素比值技术的成功应用^[14,15],研究者开始关注正构烷烃单体氢同位素的研究.已有研究结果存在较多的争议.正构烷烃单体氢同位素组成主要是与植物光合作用、生态类型相关^[10,16],还是主要受降水氢同位素的影响^[7,8,17,18]是目前争论的焦点.

鉴于传统水文法和水土保持法评估退耕还林措施存在的问题和径流小区资料,特别是小流域实测径流、产沙资料稀缺的现实,本文综述了沉积物中正构烷烃单体碳、氢同位素组成与环境的关系,并探讨将这一方法与土地利用/土地覆盖变化研究相结合的可行性及其影响因素,为准确理解退耕还林后环境的演化及其运行机制,预测未来生态环境变化提供一定的依据.

1 正构烷烃单体碳、氢同位素组成与环境变化的关系

1.1 沉积物正构烷烃分布特征及其指示意义

正构烷烃是植物类脂的重要组成部分,从古老的地层到近代沉积物,正构烷烃研究得到了广泛的应用,目前已经建立了环境与生态变化的示踪记录^[19-26].在河口和海洋沉积物中,用正构烷烃来判断水生低等植物和陆地高等植物的相对贡献^[4,5],在古土壤中则用来区分草本/木本植物的消长变化^[26].正构烷烃分布特征可有效反映生态环境状况.已有研究表明陆生高等植物中一般以长链正构烷烃($n\text{-C}_{27}\text{-}n\text{-C}_{33}$)占优势,以 $n\text{-C}_{27}$ 、 $n\text{-C}_{29}$ 或 $n\text{-C}_{31}$ 为主峰,具有明显奇偶优势^[16].海洋浮游藻类正构烷烃的分布主要集中在 $n\text{-C}_{30}$ 以前,以 $n\text{-C}_{15}$ 和 $n\text{-C}_{17}$ 为主,呈现奇碳数正构烷烃占优势的奇偶特性^[4,5].大气粉尘中叶腊正构烷烃的分布集中在 $n\text{-C}_{24}\text{-}n\text{-C}_{35}$,奇碳数正构烷烃占优势^[9].木本植物来源的正构烷烃以 $n\text{-C}_{27}$ 为主峰,草本植物来源的正构烷烃以 $n\text{-C}_{29}$ 或 $n\text{-C}_{31}$ 为主峰^[21].沉积物中正构烷烃的含量和分布特征与源区环境有密切的关系^[24].

但是,由于不同类型生物体中正构烷烃可能存在相同或相似的分布,使来自众多生物源的正构烷烃相互混合难以区分.沉积物在埋藏中,内部正构烷烃也可能会或多或少地受到降解演化的破坏,使相应的生物源辨认模糊^[11].因此,仅用正构烷烃的分布特征无法准确评估沉积物中有机质来源.

1.2 正构烷烃单体碳同位素技术在环境变化研究中的应用

碳的稳定性同位素 ^{13}C 和放射性同位素 ^{14}C 在有机碳研究上发挥着不同的作用^[27-31].类脂化合物单体碳同位素技术的研究使 ^{13}C 在古气候学中的应用达到分子级水平.见前所述,由于正构烷烃分布特征存在明显的缺陷和不足,加上 GC-TC-IRMS 技术的开发,且单体生物标志物组成不像总有机质那样会受降解作用影响,凡此种使正构烷烃单体碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)技术对沉积物有机质来源识别、古气候重建研究具有极大的潜力,强化了正构烷烃生物标志物的应用.正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 组成特征为恢复过去植被变化、重建古气候环境提供了良好的依据.目前,国内外研究大多集中于生物源识别、古植被重建、古温度及古大气 CO_2 浓度等方面^[13,30-32].

植物在光合作用过程中对 ^{13}C 具有分馏作用,不同光合作用途径(C_3 、 C_4 和 CAM 型)的分馏程度不一样,正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值有来源方面的特异性,能反映被生物体利用的碳源同位素组成和同位素分馏特征.因此,当生物体内的正构烷烃发生分布重叠的时候,来自不同生物源的正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值可能会有很显著的差别,可利用沉积物正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异重建以 C_3 、 C_4 为主要植物类型的生态系统历史格局^[1,13].测定泥炭地苔藓和莎草中的正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值,据此绘制古大气 CO_2 浓度曲线,实验结果甚至可与极地冰芯记录相对比^[30].植物光合作用与大气 CO_2 浓度密切相关,因此沉积物中植物正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值记录有丰富的古气候、古环境变化信息.对海洋和湖泊沉积物进行研究,发现沉积物中正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 组成清晰地记录了冰期-间冰期大气 CO_2 浓度的相对变化^[33].此外,Huang^[1]等研究发现正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值除了恢复古大气 CO_2 浓度,还可以示踪古温度的变化.对中美洲湖泊沉积物进行研究,发现沉积物叶腊中正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 组成特征能灵敏地记录冰期-间冰期温度的变化,反映 C_3/C_4 植物的相对丰度,重建古植被类型变化历史.同时也发现,仅依据 CO_2 浓度无法得知 C_4 植物的相对丰度,区域气候如湿度和温度是主控因子.

将碳的稳定性同位素分析与色谱分离结合在一起,正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 组成特征已成为古气候、古环境研究的一种重要手段并得到广泛的应用.但目前研究内容大多停留在生物源和沉积环境判识阶段,测试精度

和研究手段还有待改善,研究载体也在逐渐拓展中。

1.3 正构烷烃单体氢同位素技术在环境变化研究中的应用

生物标志物单体氢同位素(δD)值受环境条件和生物化学过程影响,具有记录氢同位素组成的潜能^[16]。20世纪70年代,通过对树轮纤维素和泥炭有机质氢同位素的研究,证实了有机碳键合氢中 δD 的浓度与降水中 δD 的浓度具有良好的相关性^[34-36]。由于技术限制,氢同位素研究一直没有得到深入发展,直到20世纪90年代,随着GC-TC-IRMS技术的开发,研究载体开始延伸到海洋沉积物、湖泊沉积物、黄土剖面、生物化石、冰芯等^[7,8,10,16-18,26,37],为局部和全球古气候研究提供了新的证据。但研究结果存在较大分歧。

Chikaraishi^[10]等沿一个从日本到泰国的气候断面采集了33个陆生植物样本(包括27个种属)和水生植物样本(包括6个种属),发现植物中正构烷烃的 δD 值与植物光合作用类型、生态类型相关。Smith^[37]等对采自温室和美国大平原的植物叶蜡正构烷烃单体氢同位素进行对比研究,发现植物光合作用类型不是正构烷烃 δD 值的主控因子,由于植物种属和叶片生活型而导致的蒸发作用会对 δD 值产生一定影响。Seiki^[16]等在日本北海道泥川采集森林土、沼泽土和湖泊沉积物,分析陆生有机质来源,发现沉积物中正构烷烃的 δD 值与生态类型相关。Xie等^[7]研究发现泥炭藓来源的正构烷烃 $n-C_{23}$ 的 δD 值与气温存在很好的相关性, δD 值反映了沼泽水的同位素组成。Sachse^[8]等沿欧洲一个南北气候断面,从南意大利到北瑞典采集近代湖泊沉积物样品,分析正构烷烃($n-C_{12}$ 到 $n-C_{31}$)单体氢同位素,发现湖泊沉积水生和陆生来源的正构烷烃记录了大气降水氢同位素组成。Huang^[17]等在美国南北沿佛罗里达州到安大略湖、东西沿威斯康星州到南达科他州采集了36个湖泊的表层沉积物,发现表层沉积物中正构烷烃 $n-C_{17}$ 的 δD 值与湖水的 δD 值具有显著的相关性。夏忠欢^[18]等选取青藏高原南北断面气候环境条件差异明显的4个湖泊表层沉积物进行陆源正构烷烃氢同位素研究,发现正构烷烃 δD 值与源区生长季节大气降水 δD 值具有很好的相关性。对中国黄土高原一个沉积剖面和近代植物的研究,发现陆源正构烷烃的 δD 值受干旱度、气温和季风强度的共同影响^[26]。

可见,正构烷烃单体氢同位素组成与环境条件、气候状况和植被类型相关。但是究竟哪个是主控因子,各因子间的消长关系如何,仍有待进一步研究。利用沉积物中纤维素的氢同位素值来估算降水量,目前这方面研究较少^[38,39]。

总之,相比国内对单体同位素的研究,国外有机质的单体烃的研究有3个特点:(1)测试精度高;(2)测试单体烃的种类多,如Schoell等^[40]根据生物标志化合物的 C_{13}/C_{12} 比值取得了古气候信息;对单体氢同位素($\delta^2 D$)的研究发现,单体氢同位素是一种古水文研究的重要工具;(3)研究和应用范围比较广,包括原油、天然沥青、动植物先体和多种沉积环境中沉积有机质的单体烃同位素。然而,国际上对于正构烷烃单体氢同位素组成在陆相沉积物中的研究还很弱,系统地比较沉积物中氢同位素组成与气候关系的资料仍然缺乏。

2 正构烷烃单体碳及氢同位素技术在土地利用/土地覆盖变化研究中的应用的可行性

关于陆相生物标志物的古气候、古环境意义研究,国际上少人涉及。已有陆相生物标志物单体碳、氢同位素的研究大多集中在黄土/古土壤序列^[3,26,29]、冰芯^[7]、石笋^[38]等。

退耕还林工程是我国生态修复与重建的重要举措,是一种以人为干预为主的土地利用/土地覆被变化。近几十年来,退耕还林工程取得了一定成效,但是对工程实施前后植被覆盖变化、侵蚀产沙效益、退耕还林工程对生态环境的影响机制还缺乏深入的研究,这将直接影响工程的实施及措施的制订。在自然生态系统中,植物生长受气温、降水等气候条件的影响,而降水和 CO_2 中的 δD 值与温度关系密切,植物体内必然保存了由温度变化而导致的 δD 值变化的信息。不同植物对其生境的资源利用有不同的生态对策,表现为不同的生理生态适应机制。退耕还林后土地利用方式的改变会影响到植物对水分的利用率、土壤碳储量及其循环周期。据报道,源于陆生高等植物的长链正构烷烃的含量变化及分布特征同源区的干旱程度、气候、风力强度、风尘通量及有机质含量等密切相关^[20]。然而,无论是表土还是沉积物中,总有机碳并非全部来自上覆的陆生高等植物,微生物活动等也能贡献部分有机质。由于退耕还林后不同源地(林地、草地、耕

地、荒地等)植被类型和生态类型发生变化,因此不同土地利用类型沉积物中正构烷烃单体碳、氢同位素组成特征是有差异的,可以利用这种差异来示踪土壤有机碳来源及周转周期、生态系统长期动态过程的重建(如 C_3/C_4 植被的历史格局)、土壤侵蚀产沙和大气降水等。

饶志国等^[31]从海南到黑龙江采集表土样品,采样深度约为 2~4 cm。所有样品采用索氏抽提法进行预处理后,进行 GC-IRMS 分析,实验结果和以前报道的结果进行对比,对如何利用从沉积物中获得的长链正构烷烃碳同位素数据来估算历史时期 C_4 植物相对生物量贡献的比例进行了探讨。研究结果说明,在中国东部地区,表土 TOC 碳同位素和长链正构烷烃碳同位素可以同等有效地作为上覆植被中 C_3/C_4 植物比例的指示器。同时,中国东部表土两类碳同位素的对比表明, -22‰ 和 -32‰ 可以作为纯 C_4 和纯 C_3 植被下表土长链正构烷烃碳同位素组成的端元值(C_{27} , C_{29} , C_{31} 加权平均值)而应用于估计历史时期 C_4 植物的相对生物量贡献。而退耕还林工程实施后,耕地、草地到人工林生态系统的动态变化研究是极其重要的。

有鉴于此,本研究针对太湖流域退耕还林后的现状,选择有代表意义的小流域进行沉积物和植物样品的采集。采样点一般分布在丘陵坡地等正地形上,从而避免因沉积或者堆积带来的非当地来源的有机质,采样深度为 20~40 cm。在每个采样地点,分别从不同的地貌部位和植被类型下采集多个表土样品(一般为 2~4 个)和植被样品。植被样品尽量在自然植被中采集,避免在种植地和人工林等受人类活动强烈影响的植被中采样。野外采样时,每个采样点的各类信息进行详细的记录。样品采用索氏抽提法进行预处理后进行 GC-MS 和 GC-TC-IRMS 分析,不同生物源的正构烷烃具有不同的分布特征,据此反演退耕还林后生态环境的变化。

在未来退耕还林后源区现代植被、现代土壤及陆相沉积物单体正构烷烃碳及氢同位素研究中应重点考虑以下几个问题:(1) 结合 ^{137}Cs 定年,开展不同源地正构烷烃单体碳及氢同位素的研究,探讨退耕还林后森林生态系统发展过程中的影响因素;(2) 确定现代植被、现代土壤与沉积物中有机碳的来源;(3) 分析退耕还林对生态环境的影响。

3 结语

有机地球化学是一个极具发展潜力的交叉学科。尤其自研究者开始探索生物标志物开始,已将有机地球化学提升到分子级水平。目前,有机地球化学已逐渐成为地理学、地质学和环境学领域的研究热点,它将稳定同位素和生物标志物的优点综合在一起,成为一种重要的研究手段并得到广泛应用。随着正构烷烃单体碳、氢同位素技术的引入,沉积有机质同位素研究将从宏观向微观分子层面深入。

目前关于沉积物中正构烷烃单体碳同位素组成的研究较多。但是,研究内容仅停留在生物源和沉积环境判识阶段,针对古气候变化的研究很少。氢同位素研究结果存在较多争论,研究空间较大。随着分析测试技术的提高,用碳同位素技术无法解决的问题,在多种同位素技术的融合与渗透下将会得以解决。碳及氢同位素组成特征的联合应用可以弥补正构烷烃分布特征的不足,提供比单个同位素组成更丰富的信息^[10,16,26,32],具有广阔的应用前景。国际上对正构烷烃单体碳及氢同位素的研究,研究载体大多局限于海洋和湖泊沉积物,这对全面恢复古气候变迁历史具有一定的局限性。我国在正构烷烃单体碳、氢同位素与全球变化关系方面的研究才刚起步,有大量基础性工作需要开展,除了在研究手段上需进一步深入发展外,更重要的是要从我国的实际情况出发,选择研究载体,完善国际上陆相生物标志物的研究。土地利用/土地覆盖变化结合正构烷烃单体碳、氢同位素技术,重现古环境变迁和现代环境信息变化是未来有机地球化学领域和自然地理领域一个重要的研究方向。

[参考文献](References)

- [1] Huang Y, Street-Perrott F A, Metcalfe S E, et al. Climate change as the dominant control on glacial-interglacial variation in C_3 and C_4 plant abundance[J]. Science, 2001, 293(5535): 1 647-1 651.
- [2] Hughen K A, Eglinton T I, Xu L, et al. Abrupt tropical vegetation response to rapid climate changes[J]. Science, 2004, 304(5679): 1 955-1 959.
- [3] Zhang Z H, Zhao M X, Lu H Y, et al. Lower temperature as the main cause of C_4 plant declines during the glacial periods on

- the Chinese Loess Plateau [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 214 (3/4): 467-481.
- [4] Ratnayake N P, Suzuki N, Okada M, et al. The variations of stable carbon isotope ratio of land plant-derived *n*-alkanes in deep-sea sediments from the Bering Sea and the North Pacific Ocean during the last 250 000 years [J]. *Chemical Geology*, 2006, 228(4): 197-208.
- [5] 张杰, 贾国东. 植物正构烷烃及其单体氢同位素在古环境研究中的应用 [J]. *地球科学进展*, 2009, 24(8): 874-881.
Zhang Jie, Jia Guodong. Application of plant-derived *n*-Alkanes and their compound-specific hydrogen isotopic composition in paleoenvironment research [J]. *Advances in Earth Science*, 2009, 24(8): 874-881. (in Chinese)
- [6] 郑艳红, 程鹏, 周卫建. 正构烷烃及单体碳同位素的古植被与古气候意义 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(1): 99-104.
Zheng Yanhong, Cheng Peng, Zhou Weijian. Paleo-vegetation and paleo-climate *n*-alkanes and compound-specific carbon isotopic compositions [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2005, 25(1): 99-104. (in Chinese)
- [7] Xie S, Nott C J, Avsejs L A, et al. Palaeoclimate records in compound-specific δD values of a lipid biomarker in ombrotrophic peat [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(10): 1 053-1 057.
- [8] Sachse D, Radke J, Gleixner G. Delta D values of individual *n*-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient-implications for the sedimentary biomarker record [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(4): 469-483.
- [9] Schefuß E, Ratmeyer V, Stuut J W, et al. Carbon isotope analyses of *n*-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(10): 1 757-1 767.
- [10] Chikaraishi Y, Naraoka H. Compound-specific δD - $\delta^{13}C$ analyses of *n*-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants [J]. *Phytochemistry*, 2003, 63(3): 361-371.
- [11] Schwark L, Zink K, Lechterbeck L. Reconstruction of postglacial early Holocene vegetation history in terrestrial Central Europe via cuticular lipid biomarker and pollen records from lake sediments [J]. *Geology*, 2002, 30(5): 463-466.
- [12] 钟艳霞, 陈发虎, 安成邦 等. 陕西黄土高原秦安地区全新世植被的讨论 [J]. *科学通报*, 2007, 52(3): 318-323.
Zhong Yanxia, Chen Fahu, An Chengbang, et al. Research of vegetation in holocene loess plateau of Qin'an Shanxi province [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(3): 318-323. (in Chinese)
- [13] Huang Y S, Clemens S C, Liu W G, et al. Large-scale hydrological change drove the late Miocene C_4 plant expansion in the Himalayan foreland and Arabian Peninsula [J]. *Geology*, 2007, 35(6): 531-534.
- [14] Burgoyne T W, Hayes J M. Quantitative production of H_2 by pyrolysis of gas chromatographic effluents [J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(24): 5 136-5 141.
- [15] Hilkert A W, Douthitt C B, Schluter H J, et al. Isotope ratio monitoring gas chromatography/mass spectrometry of D/H by high temperature conversion isotope ratio mass spectrometry [J]. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 1999, 13(13): 1 226-1 230.
- [16] Seki O, Nakatsuka T, Shibata H, et al. A compound-specific *n*-alkane $\delta^{13}C$ and δD approach for assessing source and delivery processes of terrestrial organic matter within a forested watershed in northern Japan [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(2): 599-613.
- [17] Huang Y, Shuman B, Wang Y, et al. Hydrogen isotope ratios of individual lipids in lake sediments as novel tracers of climatic and environmental change: a surface sediment test [J]. *Journal of Paleolimnology*, 2004, 31(3): 363-375.
- [18] 夏忠欢, 徐柏青, Mügler I 等. 青藏高原湖泊表层沉积物中陆源正构烷烃氢同位素比值的气候意义 [J]. *湖泊科学*, 2008, 20(6): 695-704.
Xia Zhonghuan, Xu Baiqing, Mügler I, et al. Climatic implication of hydrogen isotope ratios of terrigenous *n*-alkanes in lacustrine surface sediment of the tibetan plateau [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2008, 20(6): 695-704. (in Chinese)
- [19] Nabbefeld B, Grice K, Twitchett R J, et al. An integrated biomarker, isotopic and palaeoenvironmental study through the lake Permian event at Lusitaniadalen, Spitsbergen [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 291: 84-96.
- [20] Xie S, Yao T, Kang S, et al. Geochemical analyses of a Himalayan snowpit profile: implications for atmospheric pollution and climate [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(1): 15-23.
- [21] Nott C J, Xie S, 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.
- [22] Pancost R D, Bass M, Van Geel B, et al. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(7): 675-690.
- [23] Hanisch A, Ariztegui D, Püttmann W. The biomarker record of Lake Albano, central Italy-implications for Holocene aquatic system response to environmental change [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(9): 1 223-1 235.
- [24] Xie S, Nott C J, Avsejs L A, et al. Molecular and isotopic stratigraphy in an ombrotrophic mire for palaeoclimate reconstruction [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(13): 2 849-2 862.

- [25] Zhang Z, Zhao M, Yang X, et al. A hydrocarbon biomarker record for the last 40 kyr of plant input to Lake Heqing, south-western China [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(5): 595-613.
- [26] Liu W G, Huang Y S. Compound specific D/H ratios and molecular distributions of higher plant leaf waxes as novel paleoenvironmental indicators in the Chinese Loess Plateau [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(6): 851-860.
- [27] Yamamoto M, Polyak L. Changes in terrestrial organic matter input to the Mendeleev Ridge, western Arctic Ocean, during the Late Quaternary [J]. *Global and Planetary Change*, 2009, 68: 30-37.
- [28] Castaneda I S, Werne J P, Johnson T C, et al. Organic geochemical records from Lake Malawi (East Africa) of the last 700 years, part II: Biomarker evidence for recent changes in primary productivity [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, 303(1/4): 140-154.
- [29] 饶志国, 朱照宇, 陈发虎, 等. 黄土有机质稳定碳同位素研究进展 [J]. *地球科学进展*, 2006, 21(1): 62-69.
Rao Zhiguo, Zhu Zhaoyu, Chen Fahu, et al. Reviews on the stable carbon isotopic researches of organic matter of Chinese loess [J]. *Advances in Earth Science*, 2006, 21(1): 62-69. (in Chinese)
- [30] White J W C, Ciais P, Figge R A, et al. A high-resolution record of atmospheric CO₂ content from carbon isotopes in peat [J]. *Nature*, 1994, 367: 153-156.
- [31] 饶志国, 贾国东, 朱照宇, 等. 中国东部表土总有机质碳同位素和长链正构烷烃碳同位素对比研究及其意义 [J]. *科学通报*, 2008, 53(17): 2 077-2 084.
Rao Zhiguo, Jia Guodong, Zhu Zhaoyu, et al. The spatial change character of $\delta^{13}\text{C}$ of total of organic matter and $\delta^{13}\text{C}$ of long-chain *n*-alkanes of the surface soils across east China and their paleoenvironmental significance [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(17): 2 077-2 084. (in Chinese)
- [32] Bi X H, Sheng G Y, Liu X H, et al. Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes in plant leaf waxes [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(10): 1 405-1 417.
- [33] Street-Perrott F A, Huang Y S, Perrott R A, et al. Impact of lower atmospheric carbon dioxide on tropical mountain ecosystems [J]. *Science*, 1997, 278(5342): 1 422-1 426.
- [34] Epstein S, Yapp C J, Hall J H. The determination of the D/H ratio of non-exchangeable hydrogen in cellulose extracted from aquatic and land plants [J]. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 1976, 30(2): 241-251.
- [35] Schiegl W E. Deuterium content of peat as a paleoclimatic recorder [J]. *Science*, 1972, 175(4021): 512-513.
- [36] Schiegl W E. Climatic significance of deuterium abundance in growth rings of *Picea* [J]. *Nature*, 1974, 251: 582-584.
- [37] Smith F A, Freeman K H. Influence of physiology and climate on δD of leaf wax *n*-alkanes from C₃ and C₄ grasses [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(5): 1 172-1 187.
- [38] Blyth A J, Asrat A, Baker A, et al. A new approach to detecting vegetation and land-use change using high-resolution lipid biomarker records in stalagmites [J]. *Quaternary Research*, 2007, 68(3): 314-324.
- [39] Pendall E, Markgraf V, White J W C, et al. Multiproxy record of late Pleistocene—Holocene climate and vegetation changes from a peat bog in Patagonia [J]. *Quaternary Research*, 2001, 55(2): 168-178.
- [40] Schoell M, Simoneit B R T, Wang T G. Organic geochemistry and coal petrology of tertiary brown coal in the Zhoujing mine, Baise Basin, South China: 4. Biomarker sources inferred from stable carbon isotope compositions of individual compounds [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21(6/7): 713-719.

[责任编辑: 严海琳]