水生植物烷基脂类含量和分布特征及其单体氢同位素组成

刘虎^{1,2}, 柳中晖³, 赵成⁴, 刘卫国^{1,2*}

1. 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 香港大学地球科学系, 香港 999077;

4. 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008

* 通讯作者, E-mail: liuwg@loess.llqg.ac.cn

收稿日期: 2019-02-16; 收修改稿日期: 2019-05-04; 接受日期: 2019-05-28; 网络版发表日期: 2019-07-08

国家自然科学基金项目(批准号: 41573005)、国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2013CB955901)、中国科学院前沿科学重点研究项目(编号: QYZDY-SSW-DQC001)和黄土与第四纪地质国家重点实验室开放基金项目(编号: SKLLQG1632)资助

摘要 水生植物是湖泊沉积物中内源有机质的主要来源, 但目前研究者对水生植物正构烷烃和脂肪酸分布特征的研究有限, 极大地限制了湖泊沉积物同位素地球化学在环境变化研究中的应用. 文章总结了全球湖泊已报道水生植物脂类结果, 结合在中国主要湖泊新获得的脂类数据, 系统讨论了湖泊水生植物脂类分布特征. 我们发现水生植物基本以中等链长脂类(C_{23} ~ C_{25} 正构烷烃和 C_{22} ~ C_{24} 脂肪酸)为主峰碳, 与陆生植物存在差别(以长链脂类为主峰碳), 但一些水生植物样品的长链正构烷烃(如 C_{27} 和 C_{29})和长链脂肪酸(如 C_{26} 和 C_{28})也具有较高丰度. 沉水植物具有较高含量的长链正构烷烃(平均 $47\mu\text{g g}^{-1}$)和长链脂肪酸(平均 $170\mu\text{g g}^{-1}$), 与陆生植物脂类含量接近, 表明当湖泊中沉水植物大量生长时, 其可能对沉积物的长链脂类存在较大贡献. 但藻类长链正构烷烃和长链脂肪酸的含量较低(平均含量分别为2和 $9\mu\text{g g}^{-1}$), 表明其对沉积物长链脂类的影响可能较小. 通过对水生植物和陆生植物脂类分子指标进行比较, 我们发现 ACL_{14-32} 和 ATR_{14-18} 值能有效将藻类和其他植物来源的脂肪酸区分开, Paq' 值能很好地将沉水植物和陆生植物来源的正构烷烃区分开. 每个水生植物样品不同奇碳数正构烷烃(C_{21} ~ C_{31})和不同偶碳数脂肪酸(C_{20} ~ C_{30})分子间 δD 值无明显差别, 表明湖泊沉积物脂类分子间 δD 值的差异可能具有区分其输入来源, 以及反映湖泊水文条件的潜力.

关键词 正构烷烃, 脂肪酸, 氢同位素, 藻类, 沉水植物

1 引言

植物叶蜡是覆盖于植物叶表面的一层蜡质, 包含一系列有机化合物, 如碳氢化合物、醇、醛和酯

(Kunst和Samuels, 2003, 2009). 其中, 正构烷烃和脂肪酸通常具有较高含量, 能够在土壤、湖泊沉积物和海洋沉积物中保存上百万年, 且其原始同位素信号能够较好地保留下来(Sessions等, 2004; Sachse等, 2006;

中文引用格式: 刘虎, 柳中晖, 赵成, 刘卫国. 2019. 水生植物烷基脂类含量和分布特征及其单体氢同位素组成. 中国科学: 地球科学, 49: 1439–1451, doi: 10.1360/N072019-0032

英文引用格式: Liu H, Liu Z, Zhao C, Liu W. 2019. *n*-alkyl lipid concentrations and distributions in aquatic plants and their individual δD variations. Science China Earth Sciences, 62: 1441–1452, <https://doi.org/10.1007/s11430-019-9370-8>

Eglinton和Eglinton, 2008; Castañeda和Schouten, 2011; Ouyang等, 2015). 因此正构烷烃和脂肪酸的同位素组成广泛应用于古环境变化研究(Volkman等, 1998; Castañeda和Schouten, 2011; Sachse等, 2012; Ouyang等, 2015).

前期研究表明长链脂类($C_{27}\sim C_{33}$ 正构烷烃和 $C_{26}\sim C_{32}$ 脂肪酸)、中等链长脂类($C_{23}\sim C_{25}$ 正构烷烃和 $C_{20}\sim C_{24}$ 脂肪酸)和短链脂类($<C_{21}$ 正构烷烃和 $<C_{20}$ 脂肪酸)分别来自陆生植物、沉水/浮水植物、藻类和细菌(Cranwell等, 1987; Volkman等, 1998; Ficken等, 2000; Ouyang等, 2015). 因此, 来自湖泊和海洋沉积物中不同链长的脂类常被用来区分不同的植物输入来源, 尤其是将长链脂类作为陆源气候变化指标已取得很多成果(如Street-Perrott等, 1997; Huang等, 2001).

另一方面, 最近一些研究发现沉水植物在湖泊中通常具有很大生物量, 且它们通常具有较高丰度和含量的长链正构烷烃和脂肪酸(Aichner等, 2010a; Liu等, 2016; Liu和Liu, 2016, 2017), 因此沉水植物可能对湖泊沉积物的长链脂类存在较大贡献. 但这些对水生植物脂类的调查集中在青藏高原地区, 使人怀疑这是否是一种区域性现象, 因此目前对更大范围内的更多湖泊进行水生植物正构烷烃和脂肪酸的分析尤其重要, 这影响着长链正构烷烃和脂肪酸进行古气候重建的理解和应用. 此外, 考虑到湖泊沉积物中长链脂类可能是一个陆生和水生植物的混合源, 如何区分沉积物不同植物来源输入的贡献是一个关键问题.

正构烷烃和脂肪酸的 δD 值广泛应用于环境变化研究(Castañeda和Schouten, 2011; Sachse等, 2012), 这是由于陆生植物 δD 值记录了大气降水 δD 变化(Sachse等, 2006; Liu和Yang, 2008; Rao等, 2009; Xie等, 2012; Feakins等, 2016; Freimuth等, 2017), 水生植物 δD 值记录了湖水 δD 变化(Sachse等, 2012; Liu等, 2018; 刘虎等, 2018). 水生植物是湖泊沉积物中脂类的重要来源, 如何通过氢同位素区分水生和陆生植物对湖泊沉积物中脂类的贡献需要更多研究, 目前这方面的研究有限.

因此, 在本研究中, 我们对全球30多个湖泊中报道的水生植物脂类分布和含量进行统计, 结合在云南3个湖泊和内蒙古自治区(以下简称“内蒙”)6个湖泊中新获得的水生植物脂类数据, 我们希望: (1) 对全球湖泊水生植物脂类的分布特征进行系统分析, 评价它们对湖泊沉积物脂类的可能影响; (2) 试图提出一些分子指标用于区分湖泊沉积物中不同植物来源的脂类; (3) 进一

步认识水生植物正构烷烃和脂肪酸分子间 δD 变化, 讨论它们对古环境重建的启示.

2 材料与方法

2.1 研究区概况与采样

在2015~2017年, 我们分别在云南3个湖泊(洱海、天才湖和泸沽湖)和内蒙6个湖泊(岱海、达里湖、乌苏浪子湖、松叶湖、松鼠湖和呼伦湖)中采集水生植物样品(图1). 在这些湖泊中, 岱海和达里湖是咸水/微咸水湖, 其他湖泊均是淡水湖. 呼伦湖是中国东北最大的湖(面积约2339km²), 其他湖泊面积均小于300km². 泸沽湖水较深, 平均水深达到40m, 而其他湖泊水深均小于10m. 不同水深的藻类和沉水植物用抓泥器采上来后, 用水清洗除去沉积物, 运回实验室后冻干, 陆生植物采集到纸袋中, 自然晾干. 采集的藻类样品包括轮藻和水绵, 沉水植物样品包括眼子菜、狐尾藻、金鱼藻和海菜花, 样品基本信息(如经度、纬度、海拔和水深等)见网络版附表1(<http://earthcn.scichina.com>).

2.2 脂类提取及 δD 值测定

取0.5g植物样品, 用二氯甲烷: 甲醇溶液(9:1)进行超声萃取(3×30min). 提取液在N₂下吹至近干后加入~2mL盐酸甲醇溶液(甲醇: 乙酰氯, 95:5), 在60℃条件下加热12h进行甲酯化. 甲酯化后的样品加入2mL的5%氯化钠水溶液, 静置待溶液分层后用正己烷取上层清液. 然后将提取的清液转移至硅胶柱上, 用正己烷和二氯甲烷分别将正构烷烃和脂肪酸甲酯组分洗脱下来. 再将脂肪酸甲酯组分转移至硝酸银硅胶柱(避光操作), 用正己烷: 二氯甲烷溶液(4:1)和二氯甲烷: 乙酸乙酯(4:1)分别洗脱饱和与不饱和脂肪酸甲酯组分.

正构烷烃和脂肪酸使用6890A GC-FID气相色谱仪(美国安捷伦)进行分析. 仪器配备HP1-ms色谱柱(60m, ID: 0.32mm, 厚度: 0.25μm), 采用分流模式, 分流比是4:1, 进样口温度为310℃, 氦气为载气, 流速为1.2mL min⁻¹. 柱箱升温程序为: 初始温度40℃保留1min, 以10℃ min⁻¹升温至150℃, 再以6℃ min⁻¹升温至310℃, 恒温20min. 在完全相同的条件下对标准物质($C_{21}\sim C_{33}$ 正构烷烃和 $C_{18}\sim C_{30}$ 脂肪酸)进行分析, 通过对样品和标准物质的对比来确定样品正构烷烃和脂肪酸

图 1 本研究采样湖泊及前人报道水生植物脂类分布的湖泊

红色点: 1, 洱海; 2, 天才湖; 3, 泸沽湖; 4, 岱海; 5, 达里湖; 6, 乌苏浪子湖; 7, 松鼠湖; 8, 松叶湖; 9, 呼伦湖. 蓝色点, 包括Ficken等(2000)、Nuñez等(2002)、Aichner等(2010a, 2017)、Gao等(2011)、Duan和Xu(2012)、Wang和Liu(2012)、Guenther等(2013)、Duan等(2014)、李冬伟等(2015)、Liu等(2015)、刘虎等(2018)、Liu和Liu(2016, 2017)

的丰度和含量.

正构烷烃和脂肪酸 δD 值在Delta-V质谱仪(Thermo Finnigan)上测定. 将样品用甲苯定容至 $\sim 300 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$, 在不分流模式下注入进样口, 进样口温度 280°C , 其他条件与气相色谱分析一致. 样品经色谱柱分离后, 在高温裂解炉 1430°C 条件下转化为 H_2 气体, 进入同位素比值质谱测定氢同位素值. 测样期间, 每天对仪器进行 H_3^+ 因子校正, 其平均值为 3.34 ± 0.05 . 每5个样品之间加测1个实验室工作标准, C_{21} 、 C_{25} 、 C_{27} 、 C_{29} 、 C_{31} 和 C_{33} 标准的 δD 值分别为 -219‰ 、 -128‰ 、 -180‰ 、 -243‰ 、 -146‰ 和 -195‰ , 以监控实验过程中 δD 值的重现性和准确性, 分析误差 $< 3\text{‰}$. 测定的脂肪酸甲酯 δD 值需通过质量平衡方程除去甲酯化过程中添加甲基的同位素贡献(Yang和Huang, 2003), 以获得所需脂肪酸 δD 值, 公式如下:

$$\delta D_{\text{FA}} = [(2n+2)\delta D_{\text{FAME}} - 3\delta D_{\text{methanol}}] / (2n-1), \quad (1)$$

式中, δD_{FA} 、 δD_{FAME} 和 $\delta D_{\text{methanol}}$ (-123‰)分别表示测定脂肪酸 δD 值、脂肪酸甲酯 δD 值和甲酯化所用甲醇 δD 值. 所有测定的 δD 值(‰)结果是相对于Vienna Standard Mean Ocean Water(VSMOW)进行计算.

3 结果分析

3.1 正构烷烃和脂肪酸分布和含量

图2a和图3a分别展示了云南、内蒙和青藏高原湖泊中水生植物正构烷烃的含量和分布. 这些水生植物 $\text{C}_{21}\sim\text{C}_{33}$ 正构烷烃基本以 C_{23} 和 C_{25} 为主峰碳, 但 C_{27} 和 C_{29} 通常也具有较高丰度(图3a), 其中 $\text{C}_{27}\sim\text{C}_{33}$ 正构烷烃所占比例超过30%(网络版附1). 沉水植物长链正构烷烃含量较高, 云南和内蒙湖泊沉水植物 $\text{C}_{27}\sim\text{C}_{33}$ 正构烷

图2 云南、内蒙和青藏高原湖泊采集的藻类、沉水植物和陆生植物长链正构烷烃和长链脂肪酸含量比较

(a) $C_{27}\sim C_{33}$ 正构烷烃含量; (b) $C_{26}\sim C_{32}$ 脂肪酸含量。图中散点表示所有分析样本的含量值, 箱图表示这些含量值的分散性。青藏高原湖泊数据据Liu和Liu(2016, 2017)、刘虎等(2018)。红色表示沉水植物, 蓝色表示藻类, 绿色表示陆生植物

烃平均含量分别为56和 $36\mu\text{g g}^{-1}$ (图2a, 网络版附表2), 与青藏高原地区湖泊沉水植物长链正构烷烃平均含量($47\mu\text{g g}^{-1}$, Liu和Liu, 2016; 刘虎等, 2018)接近。藻类长链正构烷烃含量基本较低, 云南和内蒙湖泊藻类 $C_{27}\sim C_{33}$ 正构烷烃平均含量分别为1.7和 $5.1\mu\text{g g}^{-1}$ (图2a, 网络版附表2), 这与青藏高原地区湖泊中藻类长链正构烷烃的平均含量($1.5\mu\text{g g}^{-1}$, Liu和Liu, 2016; 刘虎等, 2018)接近。

云南、内蒙和青藏高原湖泊中水生植物 $C_{20}\sim C_{32}$ 脂肪酸通常以 C_{22} 和 C_{24} 为主峰碳, C_{26} 和 C_{28} 通常也具有较高丰度(图4a), 其中 $C_{26}\sim C_{32}$ 脂肪酸所占比例超过30%(网络版附1)。与正构烷烃含量变化类似, 沉水

植物长链脂肪酸含量一般较高, 云南和内蒙湖泊沉水植物 $C_{26}\sim C_{32}$ 脂肪酸平均含量分别为 82 和 $158\mu\text{g g}^{-1}$, 藻类长链脂肪酸含量一般较低, 云南和内蒙湖泊藻类 $C_{26}\sim C_{32}$ 脂肪酸平均含量分别为 2 和 $12\mu\text{g g}^{-1}$ (图2b, 网络版附表3), 这与青藏高原湖泊沉水植物(平均含量 $185\mu\text{g g}^{-1}$, Liu和Liu, 2017)和藻类(平均含量 $10\mu\text{g g}^{-1}$, Liu和Liu, 2017)长链脂肪酸含量结果基本一致。

此外, 云南和青藏高原陆生植物脂类基本都以长链组分($C_{27}\sim C_{31}$ 正构烷烃和 $C_{26}\sim C_{30}$ 脂肪酸)为主, 它们的长链正构烷烃和长链脂肪酸平均含量分别为 299 和 $151\mu\text{g g}^{-1}$ (图2)。

3.2 正构烷烃和脂肪酸 δD 值

云南和内蒙水生和陆生植物正构烷烃和脂肪酸 δD 值见表1, 其中云南湖泊中水生植物正构烷烃和脂肪酸 δD 值变化范围分别为 $-241\sim -205\text{‰}$ 和 $-250\sim -163\text{‰}$, 平均值分别为 -222 和 -207‰ (表1)。内蒙咸水/微咸水湖泊中(岱海和达里湖)水生植物正构烷烃和脂肪酸 δD 值变化范围分别为 $-208\sim -169\text{‰}$ 和 $-197\sim -175\text{‰}$, 平均值分别为 -189 和 -184‰ , 淡水湖中水生植物正构烷烃和脂肪酸 δD 值变化范围分别为 $-251\sim -218\text{‰}$ 和 $-247\sim -214\text{‰}$, 平均值分别为 -234 和 -226‰ (表1)。

4 讨论

4.1 水生植物对湖泊沉积物长链烷基脂类的影响

Aichner等(2010a)发现青藏高原一些较浅的湖泊中沉水植物长链正构烷烃具有较高丰度, Liu等(2015)、刘虎等(2018)、Liu和Liu(2016)通过对青藏高原东北部地区湖泊水生植物的调查同样发现沉水植物长链正构烷烃具有较高丰度。Liu和Liu(2017)发现水生植物长链脂肪酸也具有较高丰度。这些研究结果均来自于青藏高原湖泊, 更大范围内湖泊水生植物脂类是否也有类似的现象需进一步调查和确认。

我们发现云南和内蒙湖泊中藻类和沉水植物长链正构烷烃(C_{27} 和 C_{29})和长链脂肪酸(C_{26} 和 C_{28})也具有较高丰度(图3a和图4a), 这与青藏高原地区水生植物研究结果一致。此外, 我们对目前全球不同湖泊中已发表关于水生植物正构烷烃(Ficken等, 2000; Nuñez等, 2002; Aichner等, 2010a, 2017; Gao等, 2011; Wang和Liu,

图3 藻类和沉水植物正构烷烃分子分布特征

(a) 云南、内蒙和笔者此前在青藏高原湖泊(Liu和Liu, 2016; 刘虎等, 2018)采集藻类和沉水植物 C_{21} ~ C_{33} 正构烷烃分布; (b) 总结本研究及前人报道的水生植物 C_{21} ~ C_{33} 正构烷烃分布数据(包括Ficken等, 2000; Nuñez等, 2002; Aichner等, 2010a, 2017; Gao等, 2011; Duan和Xu, 2012; Wang和Liu, 2012; Guenther等, 2013; Duan等, 2014; 李冬伟等, 2015; Liu等, 2015; Liu和Liu, 2016; 刘虎等, 2018). 误差棒表示标准偏差

2012; Duan和Xu, 2012; Guenther等, 2013; Duan等, 2014; 李冬伟等, 2015; Liu等, 2015; 刘虎等, 2018; Liu和Liu, 2016)和脂肪酸(Ficken等, 2000; Gao等, 2011; Wang和Liu, 2012; Liu和Liu, 2017)分布的数据进行统计(图3b和图4b). 在这些研究中, 水生植物脂类的分布特征被用于进行不同的地球化学特征分析, 但当把它们整合到一起, 我们能清楚地观察到长链脂类(C_{27} 、 C_{29} 正构烷烃和 C_{26} 、 C_{28} 长链脂肪酸)所占比例均较大(图3b和图4b). 因此, 我们相信湖泊中水生植物具有较高丰度长链正构烷烃和长链脂肪酸的现象具有广谱性.

除了脂类分子丰度, 水生植物脂类的含量高低对于评价它们对湖泊沉积物脂类的贡献更为重要, 但目

前这方面的研究比较缺乏. 两个关键的研究结果也是在青藏高原湖泊获得(Liu和Liu, 2016, 2017), 他们发现沉水植物一般具有较高含量的长链正构烷烃(平均值 $47\mu\text{g g}^{-1}$)和长链脂肪酸(平均值 $185\mu\text{g g}^{-1}$), 接近或略低于陆生植物含量(正构烷烃和脂肪酸平均含量分别为 166 和 $161\mu\text{g g}^{-1}$), 表明沉水植物对湖泊沉积物的长链正构烷烃或脂肪酸的贡献应引起重视, 而藻类长链正构烷烃和脂肪酸含量一般明显较低(平均含量分别为 1.5 和 $10\mu\text{g g}^{-1}$), 表明它们对湖泊沉积物长链脂类的影响可能较小. 云南和内蒙的气候条件与青藏高原存在显著差别, 因此, 我们计算了云南和内蒙湖泊中藻类和沉水植物脂类含量, 以确定这一现象是否具有

图4 藻类和沉水植物脂肪酸分子分布特征

(a) 云南、内蒙和笔者此前在青藏高原湖泊(Liu和Liu, 2017)采集藻类和沉水植物 C_{20} ~ C_{32} 脂肪酸分布; (b) 总结本研究及前人报道的水生植物 C_{20} ~ C_{32} 脂肪酸分布数据, 包括Ficken等(2000)、Gao等(2011)、Wang和Liu(2012)、Liu和Liu(2017)。误差棒表示标准偏差

普遍性。结果表明云南和内蒙湖泊中沉水植物同样具有很高含量的长链正构烷烃(平均值 $46\mu\text{g g}^{-1}$)和长链脂肪酸(平均值 $120\mu\text{g g}^{-1}$), 而藻类含量较低, 长链正构烷烃和长链脂肪酸平均含量分别为2和 $3\mu\text{g g}^{-1}$ 。因此, 我们的结果进一步确认沉水植物具有较高含量的长链正构烷烃和长链脂肪酸, 而藻类长链正构烷烃和长链脂肪酸含量一般均较低, 与笔者在青藏高原得到的水生植物脂类含量变化(Liu和Liu, 2016, 2017)具有一致性。

综上, 考虑到沉水植物具有较高含量的长链正构

烷烃和长链脂肪酸, 当湖泊中沉水植物大量生长时, 它们对湖泊沉积物长链脂类的贡献不容忽视, 而藻类由于较低的正构烷烃和脂肪酸含量, 它们对湖泊沉积物中长链脂类的贡献一般可能较小。当然, 湖泊中藻类的生物量效应未考虑, 但在现代调查过程中发现一些湖泊中生长有大量藻类, 如可鲁克湖中轮藻大量生长, 而青海湖中水深大于10m的位置刚毛藻大量生长, 此时藻类对湖泊沉积物中脂类的贡献同样不容忽视。

4.2 区分陆生和水生植物脂类的分子指标

越来越多的研究发现水生植物可能对湖泊沉积物长链正构烷烃和脂肪酸存在较大贡献, 那么如何区分不同植物来源的脂类是目前关心的问题。Ficken等(2000)提出Paq值能用来区分陆生植物和水生植物来源的正构烷烃, $\text{Paq} < 0.1$ 为陆生植物, $0.4 < \text{Paq} < 1$ 对应沉水/浮水植物, Paq计算公式如下:

$$\text{Paq} = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}). \quad (2)$$

通过调查本研究湖泊中沉水植物正构烷烃Paq值(图5a), 以及统计的前人发表沉水植物正构烷烃Paq值($n=166$, 图5c)(Ficken等, 2000; Aichner等, 2010a, 2017; Gao等, 2011; Duan和Xu, 2012; Guenther等, 2013; Duan等, 2014; 李冬伟等, 2015; Liu等, 2015; 刘虎等, 2018; Liu和Liu, 2016), 我们发现沉水植物Paq值基本大于0.4, 支持Ficken等(2000)的结论。但陆生植物中也有少部分样品Paq值大于0.4, 与沉水植物Paq值存在部分重叠(图5a、5c)。前人发表陆生植物正构烷烃部分Paq值同样大于0.4(如Bush和McInerney, 2013)。考虑到陆生植物 C_{21} 含量一般较低, 而水生植物 C_{27} 和 C_{29} 丰度一般也较高, 我们认为可以将Paq值变形为Paq'值;

$$\text{Paq}' = (C_{21} + C_{23} + C_{25}) / (C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}). \quad (3)$$

结果表明, 不管是我们调查的湖泊水生植物正构烷烃数据(图5b), 还是前人发表的水生植物正构烷烃数据(图5d), 其Paq'值与陆生植物Paq'值重叠部分更小, 说明Paq'值比Paq值可以更好地用于区分陆生和水生植物来源的正构烷烃。

对于脂肪酸, Liu和Liu(2017)发现可以用 ACL_{14-32} 值和 ATR_{14-18} 值将藻类与其他植物来源脂肪酸进行区分, STR_{24} 和 STR_{24+26} 值能够用来区分陆生植物和沉水

表 1 云南和内蒙湖泊藻类、沉水植物和湖边陆生植物正构烷烃和脂肪酸 δD 值

样品编号	湖泊	种属	植物类型	正构烷烃 δD 值(‰)						脂肪酸 δD 值(‰)					
				C ₂₃	C ₂₅	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₄	C ₂₆	C ₂₈	C ₃₀
YNP15-5-1	洱海	狐尾藻	沉水植物	—	—	—	—	—	—	—	—	—	−209	—	—
YNP15-5-2	洱海	金鱼藻	沉水植物	—	—	—	—	—	—	—	—	—	−177	−176	—
YNP15-5-3	洱海	眼子菜	沉水植物	—	—	—	−214	—	—	—	—	—	−207	—	—
YNP15-10-1	天才湖	—	沉水植物	—	—	—	−241	—	—	—	—	—	−250	—	—
YNP15-13-2	天才湖	—	沉水植物	—	—	—	−236	—	—	—	—	—	−242	—	—
YNP15-14-2	泸沽湖	海菜花	沉水植物	−218	—	−217	−213	—	—	—	—	—	−217	—	−217
YNP15-15-2	泸沽湖	眼子菜	沉水植物	−220	—	—	−224	—	—	—	—	−215	−221	—	—
YNP15-21-2	泸沽湖	海菜花	沉水植物	—	—	−220	−218	—	—	−214	—	—	−227	—	—
YNP15-21-4	泸沽湖	眼子菜	沉水植物	—	—	—	−231	—	—	—	—	—	—	—	—
YNP15-4	洱海	轮藻	藻类	—	—	—	—	—	—	—	—	—	−163	—	—
YNP15-13-1	天才湖	轮藻	藻类	—	—	—	−216	—	—	—	—	—	—	—	—
YNP15-14-1	泸沽湖	轮藻	藻类	—	—	—	−205	—	—	—	—	—	−199	—	—
YNP15-15-1	泸沽湖	轮藻	藻类	—	—	—	—	—	—	—	—	—	−185	—	—
YNP15-16	泸沽湖	轮藻	藻类	—	—	—	—	—	—	—	—	—	−190	—	—
YNP15-17	泸沽湖	轮藻	藻类	—	—	—	—	—	—	—	−178	—	−188	—	—
YNP15-21-1	泸沽湖	轮藻	藻类	—	—	−222	−226	—	—	—	—	—	−217	—	—
IMP17-3	岱海	眼子菜	沉水植物	—	—	−175	−191	—	—	—	—	−171	−178	−178	—
IMP17-4	岱海	眼子菜	沉水植物	—	—	−170	−169	—	—	—	—	−175	−175	—	—
IMP17-5	乌苏浪子湖	眼子菜	沉水植物	—	—	—	−224	—	—	—	—	−225	−228	−215	—
IMP17-6	乌苏浪子湖	眼子菜	沉水植物	—	—	—	−228	—	—	—	—	—	−230	−224	—
IMP17-7-1	乌苏浪子湖	眼子菜	沉水植物	—	—	—	−233	—	—	—	—	—	−226	−228	—
IMP17-9-1	松鼠湖	狐尾藻	沉水植物	—	—	—	−243	—	—	—	—	—	−221	—	—
IMP17-9-2	松鼠湖	眼子菜	沉水植物	—	−218	−216	−233	—	—	—	—	—	−226	−219	—
IMP17-10-1	松叶湖	—	沉水植物	—	—	—	−218	—	—	—	—	−210	−214	—	—
IMP17-12-2	呼伦湖	眼子菜	沉水植物	—	—	—	−251	—	—	—	—	−243	−247	−247	—
IMP17-15	达里湖	眼子菜	沉水植物	—	—	—	−208	—	—	—	—	—	−197	−197	—
IMP17-12-3	呼伦湖	水绵	藻类	—	—	−238	−240	—	—	—	—	—	−215	—	—
YNP15-6-1	洱海	菱苜	陆生植物	—	—	—	−200	—	—	—	—	—	−201	—	—
YNP15-6-2	洱海	柳叶	陆生植物	—	—	−187	−205	—	—	—	—	—	−172	−169	—
YNP15-7-1	洱海	扭黄茅	陆生植物	—	—	—	−224	—	—	—	—	—	−218	—	−220
YNP15-7-2	洱海	柏	陆生植物	—	—	—	−177	—	—	—	—	—	−192	—	—
YNP15-7-3	洱海	蒿	陆生植物	—	—	—	−178	—	—	—	—	−220	−200	—	—
YNP15-7-4	洱海	马桑	陆生植物	—	—	—	−233	—	—	−238	—	−229	−241	—	—
YNP15-7-5	洱海	紫茎泽兰	陆生植物	—	—	—	−210	—	—	—	—	—	−187	−189	—
YNP15-7-6	洱海	火把花	陆生植物	—	—	—	−219	—	−227	—	—	—	−212	—	−209
YNP15-8-1	天才湖	灯芯草	陆生植物	−243	—	—	−221	−237	—	—	—	—	−221	—	—
YNP15-8-2	天才湖	野青茅属	陆生植物	—	—	—	−270	—	—	—	−247	—	−253	—	—
YNP15-8-3	天才湖	灌木	陆生植物	—	—	—	−217	—	—	—	—	—	−217	−214	—
YNP15-8-4	天才湖	苔藓	陆生植物	—	—	—	−227	—	—	—	—	—	−218	—	—
YNP15-9-1	天才湖	云杉	陆生植物	—	−248	—	−250	—	—	—	—	—	−213	—	—
YNP15-9-3	天才湖	茶藨子属	陆生植物	—	—	—	−187	—	—	—	—	—	−179	−179	—
YNP15-9-2	天才湖	杜鹃	陆生植物	—	—	—	−222	−211	—	—	—	—	−234	—	—

图5 沉水植物和陆生植物正构烷烃Paq和Paq'值的比较

绿色表示沉水植物, 蓝色表示陆生植物. (a), (b) 云南、内蒙和笔者此前在青藏高原(Liu和Liu, 2016; 刘虎等, 2018)报道沉水植物和陆生植物Paq和Paq'值; (c), (d) 陆生植物和前人报道的沉水植物的Paq和Paq'值(Ficken等, 2000; Aichner等, 2010a, 2017; Gao等, 2011; Duan和Xu, 2012; Guenther等, 2013; Duan等, 2014; 李冬伟等, 2015; Liu等, 2015; Liu和Liu, 2016; 刘虎等, 2018)

植物来源脂肪酸, 其计算公式如下:

$$ACL_{14-32} = \sum(Cn \times n) / \sum Cn \quad (n = 14 - 32), \quad (4)$$

$$ATR_{14-18} = (C_{14} + C_{16} + C_{18}) / (C_{14} + C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}), \quad (5)$$

$$STR_{24} = C_{24} / (C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}), \quad (6)$$

$$STR_{24+26} = (C_{24} + C_{26}) / (C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}). \quad (7)$$

因此, 我们试图分析这些指标是否适用于云南和内蒙湖泊中不同植物来源脂肪酸的区分. 图6a显示云南和内蒙湖泊中藻类 ACL_{14-32} 值基本小于18, 而陆生和沉水植物 ACL_{14-32} 值基本大于18, 这与青藏高原所

得结果基本一致(Liu和Liu, 2017), 说明 ACL_{14-32} 值可以很好地用于区分湖泊沉积物中脂肪酸的来源(one-way ANOVA, $p < 0.001$). 类似地, ATR_{14-18} 值也能将云南和内蒙湖泊中藻类与其他植物区分开(one-way ANOVA, $p < 0.001$), 其中藻类 ATR_{14-18} 值大于0.8, 陆生和沉水植物 ATR_{14-18} 值小于0.8(图6b), 支持Liu和Liu(2017)在青藏高原湖泊所得结论.

青藏高原湖泊中 STR_{24} 值和 STR_{24+26} 值能够用来判别陆生植物和沉水植物来源的脂肪酸, 高 STR_{24} 值和 STR_{24+26} 值对应沉水植物, 低 STR_{24} 值和 STR_{24+26} 值对应陆生植物(Liu和Liu, 2017), 但是云南和内蒙湖泊中我们并未观察到此现象(one-way ANOVA, $p > 0.05$), 其

图6 云南、内蒙和笔者此前在青藏高原报道的藻类、沉水植物和陆生植物脂肪酸分子指标的比较
蓝色表示沉水植物, 绿色表示陆生植物, 红色表示藻类. 青藏高原报道数据据Liu和Liu(2017)

沉水植物并无明显偏高的 STR_{24} 值和 STR_{24+26} 值(图6c、6d). 云南和内蒙湖泊中沉水植物样品均采自水深很浅的地方, 我们猜测这可能是导致其 STR_{24} 值和 STR_{24+26} 值较低的原因. 沉水植物中, 眼子菜广泛分布于不同湖泊中, 我们在云南、内蒙和青藏高原的21个湖泊中均采集到这种植物, 因此分析了这些湖泊中眼子菜脂肪酸 STR_{24} 值与采样水深的关系, 结果表明眼子菜脂肪酸 STR_{24} 值与水深有很好的正相关关系, 即随着水深变浅, STR_{24} 值逐渐变小($R^2=0.26$, $p<0.001$, $n=58$; 图7a), STR_{24+26} 值有类似的变化趋势(未展示). 即随着水深变浅, 脂肪酸中长链脂肪酸所占比例逐渐增大(图7b), 这可能是由于随着水深降低, 湖泊中光照强度增强, 温度升高, 导致水生植物光合作用或生物合成作用增强, 有利用合成更多的长链脂肪酸. 因此, 我们认为 STR_{24} 值和 STR_{24+26} 值仅能够用来区分深水湖泊

中陆生和沉水植物来源的脂肪酸.

4.3 不同链长脂类分子间 δD 的比较: 对古环境应用的启示

如前面所说, 水生和陆生植物可能都对湖泊沉积物中脂类存在影响, 那么在应用湖泊沉积物进行古气候重建时很难获得单一输入来源信号, 因此能否直接通过湖泊沉积物单体氢同位素判别沉积物中脂类是否受水生植物的影响是目前关心的问题. Liu等(2016)发现湖泊沉积物中 C_{31} 正构烷烃主要来自陆生植物贡献, 其 δD 值可以用来反映陆地水文环境的变化. 刘虎等(2018)发现每个水生植物样品的不同链长正构烷烃 δD 差别很小, 提出可以用不同碳数正构烷烃之间 δD 的关系来帮助判别沉积物中正构烷烃的输入来源, 这种方法有待进一步确认. 而对于脂肪酸, 我们能否也通

图7 云南、内蒙和笔者此前在青藏高原采集眼子菜样品的脂肪酸分子指标与水深的关系
青藏高原报道数据据Liu和Liu(2017)

过不同碳数脂肪酸之间 δD 值的关系来帮助判别沉积物中脂肪酸的输入来源有待分析。

因此,我们对云南和内蒙湖泊中水生植物不同奇碳数正构烷烃($C_{21}\sim C_{31}$)和偶碳数脂肪酸($C_{20}\sim C_{30}$) δD 值进行了分析,结果表明这些样品不同碳数正构烷烃和脂肪酸 δD 值无明显差别(图8a、8c)。此外,我们对目前文献中报道的水生植物正构烷烃 δD 值(Chikaraishi和Naraoka, 2003; Hou等, 2007; Mgler等, 2008; Aichner等, 2010b, 2017; Duan和Xu, 2012; Guenther等, 2013; Duan等, 2014; 李冬伟等, 2015; Liu等, 2016; 刘虎等, 2018)和脂肪酸 δD 值(Hou等, 2007; Liu等, 2018)进行分析,发现它们不同碳数 δD 值也无明显差别,其 δD 差值基本落在 $\pm 10\text{‰}$ 范围内(图8b、8d)。因此,不管我们的研究结果,还是前人报道的数据均表明水生植物不同碳数正构烷烃和脂肪酸 δD 值无明显差别,与陆生植物类似(Hou等, 2007; Liu和Yang, 2008; Sachse等, 2012; Zhang等, 2017; Berke等, 2019)。

刘虎等(2018)在青藏高原的研究发现单一植物来源(水生或陆生)的不同碳数正构烷烃 δD 值无明显差别,那么湖泊沉积物不同碳数正构烷烃 δD 值的比较能帮助我们判断其输入来源,这在古水文重建中应是一种比较有潜力的方法。而湖泊沉积物不同碳数脂肪酸 δD 值的比较能否也适用于判别其植物输入来源未见报道。我们的研究结果进一步确认单一植物来源(水生或陆生)的不同碳数脂肪酸 δD 值无明显差别,表明我们

同样可以通过比较不同碳数脂肪酸 δD 值来判别湖泊沉积物中脂肪酸的输入来源,与正构烷烃类似。具体地,如果湖泊沉积物 $C_{22}\sim C_{24}$ 脂肪酸与 $C_{26}\sim C_{32}$ δD 值存在明显区别,但它们本身 δD 值无明显差别,说明湖泊沉积物中 $C_{26}\sim C_{32}$ 脂肪酸来源于陆生植物。如果湖泊沉积物 $C_{30}\sim C_{32}$ 脂肪酸与其他碳数脂肪酸 δD 值存在差别,而 C_{22} 、 C_{24} 、 C_{26} 和 C_{28} δD 值无明显差别,说明湖泊沉积物中 C_{26} 和 C_{28} 脂肪酸受水生植物影响较大。如果湖泊沉积物不同碳数脂肪酸 δD 均无明显差别,说明其来自单一植物来源。因此,在应用湖泊沉积物进行古水文重建时,不同碳数脂肪酸 δD 值的比较应是一种比较可靠的方法来判别其输入来源。

5 小结

本文综合分析了中国主要湖泊(包括云南、内蒙和青藏高原)烷基脂类分布和全球其他湖泊的研究结果,系统地讨论了湖泊水生植物烷基脂类(正构烷烃和脂肪酸)的分布特征。我们发现水生植物基本以中等链长脂类($C_{23}\sim C_{25}$ 正构烷烃和 $C_{22}\sim C_{24}$ 脂肪酸)为主峰碳,但一些水生植物样品的长链正构烷烃(如 C_{27} 和 C_{29})和长链脂肪酸(如 C_{26} 和 C_{28})也具有较高丰度。沉水植物具有较高含量的长链正构烷烃(平均 $47\mu\text{g g}^{-1}$)和长链脂肪酸(平均 $170\mu\text{g g}^{-1}$),与陆生植物含量接近,表明当湖泊中沉水植物大量生长时,其可能对沉积物长链脂类

图 8 水生植物正构烷烃和脂肪酸分子间 δD 值的比较

(a) 云南和内蒙湖泊水生植物不同碳数正构烷烃 δD 值; (b) 本研究及前人(Chikaraishi和Naraoka, 2003; Hou等, 2007; Mügler等, 2008; Aichner等, 2010b, 2017; Duan和Xu, 2012; Guenther等, 2013; Duan等, 2014; 李冬伟等, 2015; Liu等, 2016; 刘虎等, 2018)报道的每个水生植物样品不同碳数正构烷烃 δD 值与其平均值之间的 δD 差值; (c) 云南和内蒙湖泊水生植物不同碳数脂肪酸 δD 值; (d) 本研究及前人(Hou等, 2007; Liu等, 2018)报道的每个水生植物样品不同碳数脂肪酸 δD 值与其平均值之间的 δD 差值

存在较大贡献。但藻类长链正构烷烃和长链脂肪酸的含量较低(平均含量分别为 2 和 $9\mu\text{g g}^{-1}$), 表明其对沉积物中长链脂类的影响可能较小。烷基脂类的分子指标(Paq' 、 ACL_{14-32} 和 ATR_{14-18})能有效区分不同植物来源的正构烷烃或脂肪酸。每个水生植物样品不同奇碳数正构烷烃($\text{C}_{21}\sim\text{C}_{31}$)和不同偶碳数脂肪酸($\text{C}_{20}\sim\text{C}_{30}$)分子间 δD 值差别较小, 表明湖泊沉积物脂类分子间 δD 值的差值可能具有区分其输入来源, 及反映湖泊水文条件的潜力。

致谢 感谢曹蕴宁女士在气相色谱分析和单体氢同位素

测试中给予的帮助, 感谢审稿人提出的有益建议。

参考文献

- 李冬伟, 汉景泰, 孙会国, 李东, 庞忠和, 崔琳琳, 王旭, 曹蕴宁, 刘卫国. 2015. 长白山-贝加尔湖断面水生植物正构烷烃及其氢同位素与环境水的分馏关系. 科学通报, 35: 2774–2783
- 刘虎, 杨洪, 曹蕴宁, 刘卫国. 2018. 青藏高原地区湖泊正构烷烃有机单体氢同位素组成及其水文与环境应用. 中国科学: 地球科学, 48: 778–791
- Aichner B, Herzschuh U, Wilkes H. 2010a. Influence of aquatic macrophytes on the stable carbon isotopic signatures of sedimentary

- organic matter in lakes on the Tibetan Plateau. *Org Geochem*, 41: 706–718
- Aichner B, Herzsuh U, Wilkes H, Vieth A, Böhner J. 2010b. δD values of *n*-alkanes in Tibetan lake sediments and aquatic macrophytes—A surface sediment study and application to a 16 ka record from Lake Koucha. *Org Geochem*, 41: 779–790
- Aichner B, Hilt S, Périllon C, Gillefalk M, Sachse D. 2017. Biosynthetic hydrogen isotopic fractionation factors during lipid synthesis in submerged aquatic macrophytes: Effect of groundwater discharge and salinity. *Org Geochem*, 113: 10–16
- Berke M A, Cartagena Sierra A, Bush R, Cheah D, O'Connor K. 2019. Controls on leaf wax fractionation and δ^2H values in tundra vascular plants from western Greenland. *Geochim Cosmochim Acta*, 244: 565–583
- Bush R T, McInerney F A. 2013. Leaf wax *n*-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochim Cosmochim Acta*, 117: 161–179
- Castañeda I S, Schouten S. 2011. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments. *Quat Sci Rev*, 30: 2851–2891
- Chikaraishi Y, Naraoka H. 2003. Compound-specific δD - $\delta^{13}C$ analyses of *n*-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. *Phytochemistry*, 63: 361–371
- Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments—II. *Org Geochem*, 11: 513–527
- Duan Y, Wu Y, Cao X, Zhao Y, Ma L. 2014. Hydrogen isotope ratios of individual *n*-alkanes in plants from Gannan Gahai Lake (China) and surrounding area. *Org Geochem*, 77: 96–105
- Duan Y, Xu L. 2012. Distributions of *n*-alkanes and their hydrogen isotopic composition in plants from Lake Qinghai (China) and the surrounding area. *Appl Geochem*, 27: 806–814
- Eglinton T I, Eglinton G. 2008. Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth Planet Sci Lett*, 275: 1–16
- Feakins S J, Bentley L P, Salinas N, Shenkin A, Blonder B, Goldsmith G R, Ponton C, Arvin L J, Wu M S, Peters T, West A J, Martin R E, Enquist B J, Asner G P, Malhi Y. 2016. Plant leaf wax biomarkers capture gradients in hydrogen isotopes of precipitation from the Andes and Amazon. *Geochim Cosmochim Acta*, 182: 155–172
- Ficken K J, Li B, Swain D L, Eglinton G. 2000. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Org Geochem*, 31: 745–749
- Freimuth E J, Diefendorf A F, Lowell T V. 2017. Hydrogen isotopes of *n*-alkanes and *n*-alkanoic acids as tracers of precipitation in a temperate forest and implications for paleorecords. *Geochim Cosmochim Acta*, 206: 166–183
- Gao L, Hou J, Toney J, MacDonald D, Huang Y. 2011. Mathematical modeling of the aquatic macrophyte inputs of mid-chain *n*-alkyl lipids to lake sediments: Implications for interpreting compound specific hydrogen isotopic records. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 3781–3791
- Guenther F, Aichner B, Siegwolf R, Xu B, Yao T, Gleixner G. 2013. A synthesis of hydrogen isotope variability and its hydrological significance at the Qinghai-Tibetan Plateau. *Quat Int*, 313–314: 3–16
- Hou J, D'Andrea W J, MacDonald D, Huang Y. 2007. Hydrogen isotopic variability in leaf waxes among terrestrial and aquatic plants around Blood Pond, Massachusetts (USA). *Org Geochem*, 38: 977–984
- Huang Y, Street-Perrott F A, Metcalfe S E, Brenner M, Moreland M, Freeman K H. 2001. Climate change as the dominant control on glacial-interglacial variations in C_3 and C_4 plant abundance. *Science*, 293: 1647–1651
- Kunst L, Samuels A L. 2003. Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax. *Prog Lipid Res*, 42: 51–80
- Kunst L, Samuels L. 2009. Plant cuticles shine: Advances in wax biosynthesis and export. *Curr Opin Plant Biol*, 12: 721–727
- Liu H, Liu W. 2016. *n*-Alkane distributions and concentrations in algae, submerged plants and terrestrial plants from the Qinghai-Tibetan Plateau. *Org Geochem*, 99: 10–22
- Liu H, Liu W. 2017. Concentration and distributions of fatty acids in algae, submerged plants and terrestrial plants from the northeastern Tibetan Plateau. *Org Geochem*, 113: 17–26
- Liu W, Yang H. 2008. Multiple controls for the variability of hydrogen isotopic compositions in higher plant *n*-alkanes from modern ecosystems. *Glob Change Biol*, 14: 2166–2177
- Liu H, Yang H, Cao Y, Leng Q, Liu W. 2018. Inter-molecular variations of fatty acid δD in algae and submerged plants from the northeastern Tibetan Plateau. *Org Geochem*, 122: 17–28
- Liu W, Yang H, Wang H, An Z, Wang Z, Leng Q. 2015. Carbon isotope composition of long chain leaf wax *n*-alkanes in lake sediments: A dual indicator of paleoenvironment in the Qinghai-Tibet Plateau. *Org Geochem*, 83–84: 190–201
- Liu W G, Yang H, Wang H Y, Yao Y, Wang Z, Cao Y N. 2016. Influence of aquatic plants on the hydrogen isotope composition of sedimentary long-chain *n*-alkanes in the Lake Qinghai region, Qinghai-Tibet Plateau. *Sci China Earth Sci*, 59: 1368–1377
- Mügler I, Sachse D, Werner M, Xu B, Wu G, Yao T, Gleixner G. 2008. Effect of lake evaporation on δD values of lacustrine *n*-alkanes: A comparison of Nam Co (Tibetan Plateau) and Holzmaar (Germany). *Org Geochem*, 39: 711–729
- Núñez R, Spiro B, Pentecost A, Kim A, Coletta P. 2002. Organo-geochemical and stable isotope indicators of environmental change

- in a marl lake, Malham Tarn, North Yorkshire, U.K. *J Paleolimnol*, 28: 403–417
- Ouyang X, Guo F, Bu H. 2015. Lipid biomarkers and pertinent indices from aquatic environment record paleoclimate and paleoenvironment changes. *Quat Sci Rev*, 123: 180–192
- Rao Z, Zhu Z, Jia G, Henderson A C G, Xue Q, Wang S. 2009. Compound specific δD values of long chain *n*-alkanes derived from terrestrial higher plants are indicative of the δD of meteoric waters: Evidence from surface soils in eastern China. *Org Geochem*, 40: 922–930
- Sachse D, Billault I, Bowen G J, Chikaraishi Y, Dawson T E, Feakins S J, Freeman K H, Magill C R, McNerney F A, van der Meer M T J, Polissar P, Robins R J, Sachs J P, Schmidt H L, Sessions A L, White J W C, West J B, Kahmen A. 2012. Molecular paleohydrology: Interpreting the hydrogen-isotopic composition of lipid biomarkers from photosynthesizing organisms. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 40: 221–249
- Sachse D, Radke J, Gleixner G. 2006. δD values of individual *n*-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient—Implications for the sedimentary biomarker record. *Org Geochem*, 37: 469–483
- Sessions A L, Sylva S P, Summons R E, Hayes J M. 2004. Isotopic exchange of carbon-bound hydrogen over geologic timescales. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 1545–1559
- Street-Perrott F A, Huang Y, Perrott R A, Eglinton G, Barker P, Ben Khelifa L, Harkness D D, Olago D O. 1997. Impact of lower atmospheric carbon dioxide on tropical mountain ecosystems. *Science*, 278: 1422–1426
- Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I, Mansour M P, Sikes E L, Gelin F. 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Org Geochem*, 29: 1163–1179
- Wang Z, Liu W. 2012. Carbon chain length distribution in *n*-alkyl lipids: A process for evaluating source inputs to Lake Qinghai. *Org Geochem*, 50: 36–43
- Xie Y, Xu B Q, Wu G J, Lin S B. 2012. Influence of variation in precipitation on the δD values of terrestrial *n*-alkanes on the southern Tibetan Plateau. *Chin Sci Bull*, 57: 2140–2147
- Yang H, Huang Y. 2003. Preservation of lipid hydrogen isotope ratios in Miocene lacustrine sediments and plant fossils at Clarkia, northern Idaho, USA. *Org Geochem*, 34: 413–423
- Zhang X, Xu B, Günther F, Mügler I, Lange M, Zhao H, Li J, Gleixner G. 2017. Hydrogen isotope ratios of terrestrial leaf wax *n*-alkanes from the Tibetan Plateau: Controls on apparent enrichment factors, effect of vapor sources and implication for altimetry. *Geochim Cosmochim Acta*, 211: 10–27

(责任编辑: 谢树成)