西北干旱区湖泊碳同位素与环境变化

刘卫国^{1,2*}, 李祥忠¹, 王政¹, 王欢业¹, 刘虎^{1,2}, 张博¹, 张欢¹

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. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049

* E-mail: liuwg@loess.llqg.ac.cn

收稿日期: 2018-01-19; 收修改稿日期: 2018-03-26; 接受日期: 2018-06-11; 网络版发表日期: 2018-08-01

中国科学院战略性先导科技专项项目(编号: XDA05120400)资助

摘要 湖泊沉积的碳同位素组成可记录地质历史时期C₃/C₄植被等环境变化信息, 被广泛用于陆地生态系统和全球环境变化研究, 在中国西北干旱区湖泊古环境研究中也广为应用. 近年来, 进一步深入研究的成果, 为湖泊碳同位素地球化学所反映的环境意义注入了新的信息, 使得我们需要从多方面考虑湖泊碳同位素在环境变化示踪研究中的解释. 文章总结了过去几十年来西北干旱区湖泊碳同位素的研究结果, 讨论可能存在的湖泊沉积物碳同位素变化机制问题, 为更好地将碳同位素地球化学应用于湖泊环境变化研究提供参考.

关键词 碳同位素, 湖泊, 西北干旱区, 总有机碳, 生物标志物

1 引言

湖泊沉积物记录了流域内陆地水文、植被等自然生态系统和相关气候环境变化信息. 由于湖泊沉积物具有连续和高分辨率的特点, 因而它是区域和全球气候变化研究的理想载体之一(王苏民和张振克, 1999). 因为中国内陆干旱区缺少海洋的连续记录, 且黄土和泥炭记录也较少, 湖泊沉积就成为研究古环境变化的主要对象之一, 且该区域湖泊沉积具有沉积速率快和分辨率高等优势.

如何从湖泊沉积物中提取可信的环境变化信息是湖泊地球化学和古环境变化研究所关心的科学问题(沈吉, 2009). 湖泊中大量有机物为环境变化研究提供了物质条件, 可利用沉积物的有机碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)

变化示踪环境变化的历史. 在过去的几十年间, 湖泊有机碳同位素为湖泊碳循环和环境变化研究提供了大量的地球化学证据. 特别是由于植物的碳同位素存在较大差异, C₃植物和C₄植物的碳同位素组成分别在-26.7‰和-12.6‰左右出现的频率最高, 从而植被相对丰度变化的信息会保存在沉积物中. 因此, 湖泊有机碳同位素在湖泊地球化学和环境变化研究方面备受国内外学者关注.

沉积物中的有机生物标志物被认为是能较好反映区域生态和相应环境变化的重要研究内容, 一直是在湖泊环境变化研究中被广泛采用的环境示踪方法(Castañeda和Schouten, 2011). 近十几年, 随着分析技术的进步, 地质记录中的有机分子生物标志物同位素地球化学的研究得到了快速发展, 已成为环境变化示踪

中文引用格式: 刘卫国, 李祥忠, 王政, 王欢业, 刘虎, 张博, 张欢. 2019. 西北干旱区湖泊碳同位素与环境变化. 中国科学: 地球科学, 49: 1182–1196, doi: 10.1360/N072018-00026

英文引用格式: Liu W G, Li X Z, Wang Z, Wang H Y, Liu H, Zhang B, Zhang H. 2019. Carbon isotope and environmental changes in lakes in arid Northwest China. Science China Earth Sciences, 62: 1193–1206, <https://doi.org/10.1007/s11430-018-9232-4>

研究中最具潜力的新方法之一(Hayes等, 1990; Freeman等, 1990; Rieley等, 1991; Xie等, 2000; Sauer等, 2001; 谢树成等, 2003; 张杰和贾国东, 2009), 并被广泛地应用到全球不同地区湖泊环境变化研究中(Meyers, 2003; Castañeda和Schouten, 2011). 其中, 沉积物中源于植物叶蜡的正构烷烃和脂肪酸组分在地质体中含量较为丰富, 并且是不易分解而能被长期保存的脂类化合物(Eglinton和Hamilton, 1967; Yang和Huang, 2003; Peters等, 2005; Castañeda和Schouten, 2011). 因而, 通过提取湖泊沉积物中的叶蜡正构烷烃或脂肪酸组分碳同位素信息可以获取过去环境气候变化的可靠记录(Sauer等, 2001; Yang和Huang, 2003).

过去几十年来, 国内外学者关于中国西北干旱区湖泊沉积有机质及其碳同位素开展了大量的地球化学过程和古气候应用工作. 本文将系统总结中国西北干旱区湖泊有机质及其碳同位素的研究进展, 分析目前研究中遇到的有机碳同位素变化机制问题, 为更好地将湖泊碳同位素地球化学应用于环境变化研究提供参考.

2 湖泊的总有机碳来源和地球化学意义

湖泊沉积物中的有机质是各类碳水化合物、类脂物、蛋白质等组成的复杂混合物, 主要来自湖泊水生生物和湖盆周边的陆生生物. 因此, 湖泊有机质的物源主要分为水生植物和陆生植物. 湖泊有机质的内源主要是来自生长在湖泊中的水生生物, 包括浮游或底栖藻类、沉水植物和挺水植物, 内源有机质响应湖泊水体的环境信息; 而湖泊有机质的外源主要是来自湖泊流域的陆地植物, 通过河流或风力搬运进入湖泊(Meyers和Ishiwatari, 1993), 其反映陆生植物生长环境的变化. 湖泊内源和外源有机质记录了具有不同碳同位素组成的碳源, 例如水体溶解无机碳(DIC)的碳同位素和大气CO₂的碳同位素存在明显的差异; 另外, 湖水的温度变化与大气的温度变化也存在较大的差异. 因而, 判识湖泊沉积物中有机质的来源是湖泊有机质同位素地球化学的基础. C/N比值方法认为通过测定沉积物中有机质的C/N比值, 就能够大体判别湖泊沉积物有机质是源于湖泊内源还是外源.

湖泊沉积物中的有机质一般用总有机碳(TOC)代表, 总有机碳含量取决于湖区或湖内的生产力及其在

沉积物中的保存能力(Meyers和Lallier-vergès, 1999). 由于植物生长受到温度、降水和湖泊条件等因素的影响, 因此TOC含量可以作为湖泊古气候、古环境变化的代用指标. 比如寒冷干燥的条件造成的植物生长期缩短、光合作用下降、湖泊冬季冰封期增长等不利因素, 使得初级生产力下降, 进而导致TOC减少. 反之, 温暖湿润的气候则有利于陆生和水生植物形成较高的生物量, 增加湖泊沉积物中的TOC含量(陈敬安等, 2002). 基于此, TOC指标已被广泛的应用于区域及全球气候与环境变化研究中(Lücke等, 2003).

在不同区域的湖泊中, 对沉积物TOC指标意义的解释有很大差异. 以青藏高原及中国西部的湖泊为例, 纳木错TOC含量被认为和内源生产力的增加或外源输入量的增加有关(Zhu等, 2008), 全新世以来的TOC记录被认为指示了气温和水温的变化(Doberschütz等, 2014). 博斯腾湖(Wünnemann等, 2006)、克鲁克湖(Zhao等, 2010)的TOC被认为代表了内源生物量或有机质生产力, 反映出不同气候条件下湖泊生产力的变化. 青海湖的TOC通量变化则被认为记录了温暖湿润条件下陆地植物量的增加和湖泊生产力的提高, 可以指示亚洲夏季风的强度变化(An等, 2012). 岱海沉积物中的TOC被认为主要来自陆生植物, 因此用于指示湖区的降水强度(Xiao等, 2006). 而在内蒙盐海子, TOC同样被认为代表了湖区的有效降水, 湿润环境下生物量增加导致沉积物的TOC增高(Chen等, 2003). 可以看到, 所有湖泊TOC记录都是在基于生物量变化的认识上, 强调一种或多种的气候或环境因素控制. 利用各个湖泊的生物量在全新世中的变化趋势, 可以揭示不同时段中国西部及高原的区域气候环境特点. 但不同湖泊TOC记录的对比也显示, 即使在相近区域, 湖泊生物量也有非常大的差异, 在一些时段上甚至出现相反的变化趋势(图1), 这显然不能完全用区域气候环境变化的原因来解释.

对湖泊沉积物中TOC的来源而言, 内外源混合的特点使我们首先需要回答几个问题: 沉积物TOC主要来自陆生外源还是湖泊内源? 如果存在混合, 那么混合比例是否稳定? 陆生植物和水生植物生物量对气候变化的响应是否一致? 由于陆生植物和水生植物对气候变化的响应是有差异的, 气温和湖水温度变化的不同步(Schneider等, 2009)、陆生植物利用的二氧化碳源和水生植物利用的DIC源、光合作用合成途径的差

图1 全新世中国部分湖泊有机碳含量记录

从左到右分别为纳木错(Doberschütz等, 2014)、博斯腾湖(Wünnemann等, 2006)、克鲁克湖(Zhao等, 2010)、青海湖(An等, 2012)、盐海子(Chen等, 2003)、岱海(Xiao等, 2006). 原始数据经过z-scores标准化, 阴影表示千年变化趋势

异(Touchette和Burkholder, 2000; Maberly和Madsen, 2002), 这些因素都与有机质来源差异有关. 因此, 判别湖泊沉积物中有机质的来源是湖泊有机地球化学的基础, 这对利用湖泊TOC记录讨论区域气候特征乃至气候模式变化至关重要.

碳氮比(C/N)是一种简单有效的区分有机质来源的指标. 湖泊中微型藻的原蛋白含量高于陆生高等植物, 水生浮游植物C/N通常在4~10, 远低于陆生植物C/N的分布范围(Hedges和Oades, 1997). 因此湖泊沉积序列中高C/N代表有机质主要来自陆生植物, 而低C/N指示湖泊内源生物是有机质的主要贡献者(Meyers和Lallier-vergès, 1999). 比如纳木错中C/N整体小于10, 据此判断沉积物主要源自水生植物(Doberschütz等, 2014), 岱海和盐海子C/N整体大于10, 沉积物中的TOC被认为主要来自陆地植物(Chen等, 2003; Xiao等, 2006).

然而C/N指标在辨别湖泊有机质来源上也存在一些缺陷. 早期的研究基于浮游藻类和陆地高等植物的对比, 认为两者间有明显的区分(Meyers和Lallier-vergès, 1999). 但之后的研究也注意到, 大型水生植物的C/N范围和陆生植物重合(Finlay和Kendall, 2007), 这使得利用C/N等于10作为分界点来区分陆生或水生源的方法产生了很大不确定性(图2), 因此还需要更多的指标来综合解析湖泊沉积物物质来源问题. 例如, 利用

图2 不同生物源C/N的差异

修改自Meyers和Lallier-vergès(1999)、Finlay和Kendall(2007)

有机分子化合物组成或陆生水生植物的碳同位素差异来综合解析这一基础问题.

3 湖泊有机分子化合物来源和地球化学意义

由于湖泊有机质包括了复杂的来源, 主要是内源和外源的差异, 探索利用湖泊沉积物中具有特征来源的有机生物标记物(单体有机分子化合物)成为湖泊地球化学研究的重点之一. 过去几十年的研究表明, 湖泊

沉积物的正构烷烃和脂肪酸的生物标志物可以表征不同的来源,例如,源于陆地植物叶蜡的组分主要是长链的正构烷烃(C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31}),而源于水生生物的正构烷烃主要以短-中链长(C_{17} 、 C_{19} 和 C_{21})为主.这样,通过湖泊沉积物中正构烷烃组分的变化可以判断内源和外源有机质对湖泊总有机质的贡献.

正构烷烃是分子结构最简单的生物标志化合物,通过长链脂肪酸脱羧基作用合成(Kunst和Samuels, 2003),具有化合物稳定,保存时限长,提取和分析简单等特点(Schimmelmann等, 1999; Sessions等, 2004; Sachse等, 2006; Eglinton和Eglinton, 2008).然而,湖泊沉积物中正构烷烃是多种来源混合的结果,包括陆生植物、水生植物(挺水、浮水和沉水植物)和低等生物等(Rao等, 2014).一般地,正构烷烃的分子分布特征可用于区分不同来源植物,通常认为长链正构烷烃($C_{27}\sim C_{33}$)主要来自陆生和挺水植物(Cranwell等, 1987; Street-Perrott等, 1997; Ficken等, 2000; Hu等, 2014),中等链长正构烷烃($C_{21}\sim C_{25}$)主要来自沉水/浮水植物(Ficken等, 2000; Duan和Xu, 2012; Duan等, 2014)以及泥炭藓(Nott等, 2000; Pancost等, 2002),短链正构烷烃($C_{14}\sim C_{20}$)主要来自藻类和细菌(Han和Calvin, 1969; Cranwell等, 1987). Ficken等(2000)提出用 $Paq[Paq=(C_{23}+C_{25})/(C_{23}+C_{25}+C_{29}+C_{31})]$ 来评价沉水/浮水植物相对于挺水和陆生植物对湖泊沉积物有机质的贡献, $Paq<0.1$ 对应陆生植物, $0.1\sim 0.4$ 对应挺水植物, >0.4 为沉水/浮水植物(图3a).

青藏高原地区的水生植物研究发现,挺水植物以 C_{27} 和 C_{29} 为主峰,沉水植物以 C_{23} 和 C_{25} 为主峰,中等链长正构烷烃是古水文条件重建的良好指标(Aichner等, 2010a, 2010b). Duan和Xu(2012)以及Duan等(2014)通过对青海湖和甘南杂海的陆生和水生植物研究发现陆生和挺水植物以 C_{27} 、 C_{29} 或 C_{31} 为主峰,沉水和浮水植物以 C_{23} 或 C_{25} 为主峰.在青藏高原其他湖泊(Mügler等, 2008; Guenther等, 2013)、欧洲(Sachse等, 2004; Mügler等, 2008)、日本和中国台湾(Chikaraishi和Naraoka, 2003)、美国(Mead等, 2005; Gao等, 2011)、非洲(Ficken等, 2000)等也有类似的报道.

然而,最近的研究结果也表明湖泊沉积物中的长链正构烷烃(C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31})不仅受陆生植物的影响,沉水植物可能对湖泊沉积物中长链正构烷烃也有很大贡献. Aichner等(2010a)在青藏高原的研究发现大部分

沉水植物以中等链长正构烷烃为主峰,但可能是对局部暴露在空气中的适应,一些较浅的湖泊合成了较高含量的长链正构烷烃(图3b). Liu等(2015, 2016)通过对青海湖区域的陆生、水生和沉积物长链正构烷烃分析发现, C_{31} 主要来自陆生植物,但沉水植物对湖泊沉积物中正构烷烃 C_{27} 和 C_{29} 也有很大贡献(图3c).因此,水生植物是否或者多大程度上影响湖泊沉积物中长链正构烷烃的分布需要进一步研究.

类似地,脂肪酸的分子分布特征也用于区分湖泊沉积物中有机质来源,长链脂肪酸主要来源于陆生植物,短链脂肪酸主要来源于水生植物(Simoneit, 1977; Street-Perrott等, 1997; Tuo等, 2011). Silliman等(1996)提出用 $TAR[TAR=(C_{24}+C_{26}+C_{28})/(C_{12}+C_{14}+C_{16})]$ 来评价湖泊沉积物中陆生和水生来源的相对贡献,即高 TAR 值代表长链脂肪酸的较大贡献,对应陆生植物来源,反之低 TAR 值表示水生植物来源. Ishiwatari等(2006)用脂肪酸链长 ACL 来评价贝加尔湖沉积物中不同来源有机质的贡献,陆生植物对应高 ACL 值,水生植物对应低 ACL 值. Gao等(2011)通过对陆生和水生植物脂肪酸的研究发现沉水/浮水植物脂肪酸以 $C_{20}\sim C_{24}$ 为主,而陆生/挺水植物脂肪酸以 $C_{26}\sim C_{32}$ 为主. Wang和Liu(2012)对青海湖地区陆生和水生植物脂肪酸进行了分析,结果表明陆生和水生植物脂肪酸 $ACL(C_{16}\sim C_{32})$ 存在明显差别,平均链长分别为23.3和18.6(图4),表明脂肪酸 ACL 在评估湖泊沉积物有机质来源时可能是一个有效的指标.而Fang等(2014)在滇池的研究发现,短链脂肪酸主要来自水生植物,长链游离态脂肪酸主要来自陆生植物.

在最近的报道中, Liu和Liu(2017)通过对青藏高原东北部地区18个湖泊的藻类,沉水植物和陆生植物脂肪酸分布和含量的研究发现,沉水植物的 $C_{20}\sim C_{30}$ 脂肪酸虽然以 C_{24} 为主,但其 $C_{26}\sim C_{30}$ 脂肪酸含量(眼子菜: $216\mu\text{g g}^{-1}$ 、狐尾藻: $52\mu\text{g g}^{-1}$ 、川蔓藻: $134\mu\text{g g}^{-1}$)与陆生植物 $C_{26}\sim C_{30}$ 含量接近(平均值 $161\mu\text{g g}^{-1}$),表明沉水植物可能对湖泊沉积物中的长链脂肪酸有较大贡献,而藻类由于较低的 $C_{26}\sim C_{30}$ 含量(轮藻: $7\mu\text{g g}^{-1}$ 、刚毛藻: $8\mu\text{g g}^{-1}$ 、水绵: $18\mu\text{g g}^{-1}$),其对沉积物中长链脂肪酸的贡献相对较小.

因此,正构烷烃和脂肪酸分子分布特征是判别湖泊沉积物中有机质来源的重要指标,在应用湖泊沉积物的正构烷烃和脂肪酸进行有机质来源分析及环境变

图3 陆生和水生植物正构烷烃指标及含量

(a) Ficken等(2000)报道不同类型植物的 P_{aq} 值; (b) Aichner等(2010a)报道的沉水植物正构烷烃含量; (c) Liu等(2015)报道的青海湖区域不同类型植物正构烷烃含量

图4 青海湖地区陆生和水生植物脂肪酸ACL
据Wang和Liu(2012)

化研究时, 将其分子分布特征与其他参数如 P_{aq} 和ACL, 以及其碳同位素组成结合起来分析可能获得更

准确的环境变化信息.

4 湖泊总有机碳同位素与西北地区环境变化

如果湖泊有机质主要源于陆生植物, 水生生物的影响很小, 湖泊的总有机碳同位素反映湖区周围的植被类型及其随气候变化而发生的改变. 在过去的几十年间, 湖泊总有机碳同位素已经被广泛应用于重建环境变化, 在中国西北的湖泊环境指标研究中占有重要的地位(刘兴起等, 2003; 张成君等, 2004; 罗超等, 2008; Mischke等, 2008; 孙博亚等, 2014; Sun等, 2016). 其中包括通过湖泊沉积物总有机碳同位素重建全新世以来 C_3 和 C_4 植被变化、根据碳同位素组成讨论过去气候的干湿变化, 以及有机质来源、湖泊生产力

和碳埋藏转化的湖泊生物地球化学循环等(Liu等, 2013; 刘卫国等, 2016). 湖泊总有机碳同位素地球化学研究具有测试相对简单, 高效和可靠等特点, 因此尽管近些年来有机单体的碳同位素开始被广泛使用, 湖泊沉积物中总有机碳同位素仍是古环境研究最常用的指标之一.

对于有机质来源主要为外源的湖泊, 湖泊沉积物有机碳同位素组成反映了流域范围内的植被信息, 其变化可用于恢复本流域C₃和C₄植被更替历史和与之相关的气候/环境演化历史(图5b). 对于有机质来源主要为内生的湖泊, 由于包括藻类在内的水生植物碳源利用的复杂性, 使得总有机碳同位素的环境指示意义更加复杂, 通常认为湖泊水体HCO₃⁻浓度和湖泊初级生产力是控制其总有机碳同位素组成变化的主要原因, 进而总有机碳变化被解释为湖泊生产力水平变化(图5a)或湖泊内部的生物地球化学过程(图5d). 然而, 在利用湖泊有机碳进行古环境恢复时, 往往出现很多矛盾和无法解释的现象, 已经影响了湖泊总有机碳同位素地球化学在环境变化研究中的应用. 以青海湖为例,

有学者基于沉积物有机质主要来自陆生C₃植物的认识, 利用总有机碳同位素重建了湖区的温度或降水变化(张恩楼等, 2002; Xu等, 2006). 然而, Shen等(2005)认为该湖有机质来自水生植物和C₃植物, 因此将沉积物总有机碳同位素的变化解释为湖泊初级生产力水平以及C₃植物相对贡献的变化.

认识到湖泊有机质物源对总有机碳同位素的影响, 近年来研究者系统开展了青藏高原部分湖泊内源水生植物的调查及对沉积物有机碳同位素组成影响的研究(Aichner等, 2010c; Liu等, 2013). 研究显示, 青海湖底部生长有大量的水生植物, 其中具有偏负 $\delta^{13}\text{C}$ 值的刚毛藻(*Cladophora*)等大型藻类和具有偏正 $\delta^{13}\text{C}$ 值的眼子菜(*Potamogeton*)等沉水植物分别是深水区(>10m)和浅水区(<10m)的主要物种(Liu等, 2013). 青海湖表层沉积物有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈随水深增加而减小的趋势(图6), 而陆生植物和表土的有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布在-27.7~-24.5‰比较小的范围内(Liu等, 2013). 显然, 陆源有机质贡献不能合理解释青海湖表层沉积物较低的有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 以及大幅度的变化. 若考虑到水生植物

图5 中国西北湖泊沉积物总有机碳同位素记录的18ka以来的环境变化

(a) 寇察湖(Mischke等, 2008); (b) 巴里坤湖(孙博亚等, 2014); (c) 青海湖(Liu等, 2013); (d) 木格措(Sun等, 2016)

的贡献, 这一结果恰恰能够被较好的解释. 总体而言, 浅水区表层沉积物有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于沉水植物和刚毛藻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间; 当水深大于10m时, 沉积物有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值的突然降低可能主要来自刚毛藻的贡献(图6). 说明青海湖沉积物有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值显著受控于与水深有关的水生植物类型的变化, 湖泊沉积物有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化可能指示了湖泊水深的变化(Liu等, 2013).

基于青海湖现代过程的认识, 青海湖全新世以来沉积物岩芯有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化得到了合理解释. 沉积岩芯中, 偏正的有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值可能主要由沉水植物的贡献引起(图5c), 指示全新世早期湖泊水位较低, 湖泊面积较小, 并非由该时期 C_4 植物扩张和贡献量增加(Thomas等, 2014)引起. 早全新世沉积岩芯中指示浅水环境的川蔓藻种子的出现以及其偏正的有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-14.6\sim-9.7\text{‰}$), 进一步证实青海湖内在这一时期生长有大量沉水植物(Liu等, 2013). 而岩芯中偏负的有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值则指示了晚全新世以来青海湖水位较高(图5c), 湖泊面积较早全新世增大.

由此可见, 在过去的研究中往往忽略了内源水生植物对沉积物有机质的贡献, 而简单将沉积物总有机碳同位素组成变化解释为陆源植被以及与之相关的气候/环境变化, 这样得出的结论可能影响了对地质记录的正确解读. 而越来越多的研究显示, 湖泊内源贡献可能是西部干旱区湖泊中的共性问题, 所以在利用西部干旱区湖泊沉积物总有机碳同位素进行古环境和古气候变化研究时, 应充分考虑湖泊内源生物的贡献量. 只

有这样, 在明确有机质来源的前提下总有机碳同位素才是湖泊环境变化研究中的理想指标之一.

5 湖泊有机分子化合物碳同位素与西北地区环境变化

如前所述, 湖泊的总有机质可能包含了复杂的来源, 因而总有机碳同位素变化的影响因素很多; 而有机分子化合物来源相对单一, 且在地质过程中不易降解, 因此通过对湖泊沉积物中陆地来源和水生来源特定生物标志物碳同位素的测量, 可以更好地重建过去陆地和湖泊生态系统变化的历史. 目前, 来自陆地植物叶蜡的长链正构烷烃和脂肪酸等组分的稳定碳同位素已被广泛应用于湖泊古环境重建, 其中最为突出的成果在于通过湖泊沉积物的叶蜡碳同位素揭示过去历史时期陆地 C_4/C_3 植被的变化(Street-Perrott等, 1997; Huang等, 2001; Sinninghe Damsté等, 2011; Sun等, 2013; Chu等, 2014; Thomas等, 2014; Jia等, 2015). 另外, 沉积物的短链正构烷烃和其他藻类的生物标志物常被认为是水生来源的, 其碳同位素能够反映湖泊初级生产力和水生生物碳源的变化(Ostrom等, 1998; Huang等, 1999; Filley等, 2001; Castañeda等, 2009; Aichner等, 2010a).

近几年来, 中国西北地区的湖泊生物标志物碳同位素的现代过程研究也已取得了一些进展. Aichner等(2010b)对青藏高原40个湖泊表层沉积物和水生植物的总有机碳同位素和正构烷烃碳同位素的研究显示, 沉水植物对这些湖泊的正构烷烃分布和碳同位素的影响很大, 尤其是对中等链长正构烷烃(C_{23} 和 C_{25}), 沉水植物的贡献可高达100%(平均值66%), 而对于总有机质其贡献也可达60%(平均40%). 因此, 在 C_4 植被稀少的地区, 可用碳同位素来定量估算沉水植物对沉积物的贡献(Aichner等, 2010b). Lu等(2013)调查了青海湖地区甘油二烷基甘油四醚类化合物(GDGTs)的碳同位素, 结果显示GDGTs裂解产生的烃类(双植烷化合物)的单体碳同位素在青海湖沉积物和周边土壤中具有显著差异, 因此双植烷BP-0的稳定碳同位素组成可以作为区分陆相沉积和湖泊沉积的一个代用指标. 另外, 该项研究也证实来源于奇古菌的三环双植烷的单体碳同位素可能是示踪湖泊DIC稳定碳同位素的一个有效指标.

图6 青海湖表层沉积物、沉水植物和刚毛藻总有机碳同位素值随水深变化
修改自Liu等(2013)

湖泊有机分子化合物的碳同位素也已被应用于重建西北地区的气候环境变化。Aichner等(2010a)对青藏高原东北部寇查湖一个4.23m钻孔沉积物中生物标志化合物的研究发现, 主要来源于水生植物的 C_{23} 正构烷烃的碳同位素变化范围为 $-23.5\sim-12.6\%$, 较好的示踪了16ka以来的湖泊碳限制环境。但是考虑到碳源的碳同位素组成可能是变化的, 他们提出 C_{23} 的碳同位素和总无机碳碳同位素的差值能够更好的指示湖泊碳限制情况和湖泊生产力变化(Aichner等, 2010a)。Aichner等(2015)还研究了距今4.2ka以来新疆卡拉库里湖的长链脂肪酸(C_{24} 、 C_{26} 和 C_{28})的碳同位素, 结果显示这段时期 C_{28} 的碳同位素一直比较稳定, 可能指示了帕米尔高原东部晚全新世期间植被以 C_3 植物为主。另外, Thomas等(2014)利用青海湖沉积物中的 C_{28} 饱和脂肪酸的单体碳同位素重建了32ka以来青藏高原东北部地区陆地 C_4 植被的丰度, 发现在晚冰期和早全新世该地区 C_4 植被显著扩张, 一度占陆地初级生产力的50%左右(图7a), 这对揭示青藏高原过去历史时期生态和气候变化可能是一个重大的发现, 也为全球 C_4 植被演化的机制提供了新的认识。

然而, 近几年来, 随着研究程度的深入, 人们逐渐发现目前广泛使用的湖泊生物标记物碳同位素在解释湖泊和陆地环境变化上存在一定的不确定性(Castañeda和Schouten, 2011)。因此, 需要进一步深入调查不同来源生物标志物的同位素特征, 探究更可信的有机生物标志物碳同位素指标。最近, Liu等(2015)对青海湖及其子湖不同水深处表层沉积物以及不同有机质来源(包括陆地植物和土壤、水生植物)的正构烷烃分布和碳同位素特征做了详细调查。结果显示, 尽管湖泊沉积物中的长链正构烷烃(C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31})被认为主要来源于陆地高等植物, 青海湖地区的水生植物尤其是类 C_4 沉水植物也能合成较高含量的长链正构烷烃。由于同种植物本身不同链长的长链正构烷烃碳同位素组成是相同的, 而不同来源的正构烷烃分布显著不同, 可以推断湖泊沉积物 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 的碳同位素组成的差异是由于其来源的不同造成的, 即与 C_{31} 正构烷烃相比, 类 C_4 沉水植物贡献了更多的 C_{27} , 导致 C_{27} 正构烷烃碳同位素明显偏正。因此, 青海湖沉积物中提取的长链正构烷烃组分碳同位素不仅仅记录了陆地植被的信息, 同时也叠加了源于湖泊水生生物的碳同位素的贡献。 C_{31} 的碳同位素组成较可靠的保存了陆地植物碳同位素的信

息, 但随着碳链长的降低, 水生生物对正构烷烃碳同位素的贡献增加。

基于以上现代过程研究的结果, Liu等(2015)进一步调查了一个青海湖全新世钻孔岩芯的叶蜡正构烷烃碳同位素记录。总体上看, 过去12 ka以来长链正构烷烃碳同位素的变化非常明显, 特别是在早全新世 C_{27} 的碳同位素显著偏正, 其碳同位素组成在陆地 C_4 植物范围(图7b), 这与Thomas等(2014)的 C_{28} 饱和脂肪酸的碳同位素记录(图7a)一致。然而, 根据正构烷烃 C_{31} 的碳同位素记录, 在整个全新世青海湖地区陆地植被主要是以 C_3 植物为主, 并没有 C_4 植物扩张的明显证据(图7b)。因此, 青海湖钻孔沉积物中某些长链叶蜡单体化合物的碳同位素组成可能反映了陆地植被和水生生物的共同影响, 不能简单地解释为陆地 C_4/C_3 植被的相对变化。

在早全新世, 正构烷烃 C_{27} 和 C_{29} 的碳同位素明显偏正, 这与该钻孔总有机碳同位素的结果相似(图7c), 很可能是由于水生植物特别是沉水植物的增加所致。重要的是, 在这个阶段的沉积物中还发现了沉水植物川蔓藻的种子(Liu等, 2013)且水生植物输入指标 P_{aq} 出现峰值(图7d), 因此可以确信偏正的 C_{27} 和 C_{29} 正构烷烃碳同位素是来自湖内沉水植物的贡献, 对应于当时青海湖湖面偏低的环境(Liu等, 2013)。可见, 如果不对湖泊沉积记录中的长链正构烷烃的来源和碳同位素组成进行仔细的分析判别, 可能导致对历史时期陆地 C_4/C_3 植物比例的错误估计, 影响我们对 C_4/C_3 植被变化这一全球重要生态问题以及相应的气候要素变化过程的正确理解。

6 湖泊沉积物碳同位素与全球 C_4/C_3 植被变化

在目前的全球环境变化研究中, 主要研究的地质对象为海洋沉积物、石笋、冰芯、树轮、黄土、湖泊沉积等。在这些地质对象中, 能够有效提取陆地生态变化, 特别是用来提取陆地 C_3/C_4 生态变化历史的较少, 主要的研究对象是湖泊沉积, 即便是利用海洋沉积, 也是通过边缘海的陆源沉积记录的有机单体碳同位素来实现的。因而, 在过去的十几年间, 除了一些黄土沉积以外, 对全球 C_3/C_4 生态历史和机制认识的很多成果主要来自全球广泛分布的湖泊沉积物叶蜡单体化合物

图7 青海湖全新世钻孔岩芯的碳同位素和 P_{aq} 记录

(a) C_{28} 饱和脂肪酸的单体碳同位素记录(Thomas等, 2014); (b) 1F钻孔长链正构烷烃(C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31})碳同位素记录(Liu等, 2015); (c) 1F钻孔总有机碳同位素记录(Liu等, 2013); (d) 水生植物输入指标 P_{aq} 记录(Liu等, 2015)

的碳同位素。基于在西北干旱区湖泊碳同位素地球化学研究中得到的一些新认识, 以下我们对前人关于非洲和北美地区的一些湖泊碳同位素应用工作(Street-Perrott等, 1997; Huang等, 2001)进行了进一步的解读和讨论。

肯尼亚山Sacred Lake(0°03'N, 37°32'E)位于海拔

2350m潮湿山地雨林的死火山口。湖泊为小型(0.51km²)浅水湖(≤5m), 并且贫营养化, 湖泊被挺水植物包围。Sacred Lake钻孔沉积物的烷烃 C_{27} ~ C_{31} 代表高等植物叶蜡, 它们的 $\delta^{13}C$ 值在-23‰(冰期)和-37~-30‰(全新世)(Street-Perrott等, 1997)。作者认为分子水平上同位素数据证实了TOC碳同位素的大幅度变化

反映了陆生和水生的共同信号. 高等植物叶蜡组分 $\delta^{13}\text{C}$ 值在冰期-间冰期间的变化超过 15‰. 沉积记录中偏正的烷烃类碳同位素(加权平均值: $-23\sim-17\text{‰}$)出现在 >34000 和 $24000\sim13000$ ^{14}C 年期间, 表明早冰期和整个冰期湖泊主要受到 C_4 植物的贡献(图8). 在中间的间冰期, C_3 植物贡献增加(平均值: $-28\sim-26\text{‰}$), 在冰期末期, 叶蜡 $\delta^{13}\text{C}$ 值迅速下降, 除了新仙女木事件微弱偏正, 在间冰期初期 ~ 10300 ^{14}C 年达到最低的平均值 $-36\sim-28\text{‰}$, 反映了 C_3 植物源占主导地位, 与繁茂的潮湿山地森林的出现一致, 4000 年以后, C_4 植物的相对贡献明显增加(Street-Perrott 等, 1997).

埃尔贡山 Lake Kimilili ($1^{\circ}06'\text{N}$, $34^{\circ}34'\text{E}$) 位于海拔 4150m 的冰川盆地, 周围有稀少的非洲高山植被. 该湖面积大约为 5000m^2 , 湖水较浅. 尽管 Lake Limilili 沉积序列并没有延长到 LGM, 但是两个钻孔叶蜡 $\delta^{13}\text{C}$ 值在新仙女木时期 ($11000\sim10000$ 年) 平均为 $-20\sim-17\text{‰}$, 表明 C_4 植物贡献相对于当今所观察到的更大. 在全新世期间, 叶蜡 $\delta^{13}\text{C}$ 加权平均值下降为 $-27\sim-24\text{‰}$, 符合观察到的 C_3 灌木扩张(Street-Perrott 等, 1997).

这两个湖泊沉积物的总有机碳和叶蜡长链分子化合物的碳同位素均指示了在这些地区末次冰期以来陆地 C_4/C_3 生态变化的历史和控制因素. 作者得到的重要的结论是: 研究地区在末次冰盛期, 也是全球 CO_2 浓度降低的时期, 出现了明显的 C_4 植被扩张. 也就是说, 这个研究结果证实全球大气二氧化碳浓度降低是 C_4 植被扩张的主要因素之一. 这对揭示陆地生态系统 C_4/C_3 植被演化提供了机制的理解(Street-Perrott 等, 1997).

根据 TOC 和单体正构烷烃 (C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31}) 的碳同位素组成, Huang 等(2001) 对中美洲两个水文条件相反的湖泊 (Lake Alta Babicora 和 Lake Quexil) 末次冰盛期以来陆地 C_3/C_4 植被变化进行了研究. 墨西哥 Lake Alta Babicora (29°N , 108°W) 全年平均降水量 500mm (主要集中在 7 月和 8 月), 年均温度 20°C , 其周边现代植被以 C_4 植物为主. 相反, 瓜地马拉 Lake Quexil 全年平均降水量为 1600mm (集中在 6~12 月), 年均温 25°C , 周边以常绿森林植被为主.

墨西哥 Alta Babicora 湖 TOC 和 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 单体正构烷烃的碳同位素组成变化基本一致(图9a). 在 20700 到 12700 ^{14}C 年期间, 总有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围为 $-24\sim-22\text{‰}$, 正构烷烃 (C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31}) $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围是 $-30\sim-26\text{‰}$, 表明此期间陆生植物以 C_3 植物为主.

图8 非洲肯尼亚山 Sacred Lake 叶蜡正构烷烃 (C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31}) 碳同位素组成
修改自 Street-Perrott 等(1997)

在早全新世, C_{27} 和 C_{29} 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -30‰ 迅速升到 -24‰ , 表明此期间 C_4 植物的扩张, 而在整个全新世, TOC 和单体正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值表明此时期以 C_4 植物为主.

瓜地马拉 Quexil 湖 TOC 和单体正构烷烃 (C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31}) 的碳同位素组成变化不一致(图9b), 表明其总有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 组成受水生和陆生植物的共同影响, 因此, Huang 等(2001) 在 Lake Quexil 仅根据正构烷烃 (C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31}) $\delta^{13}\text{C}$ 变化来恢复历史时期 C_3 和 C_4 植物的相对组成. 结果表明, $\delta^{13}\text{C}$ 值在末次冰盛期 (18000 ^{14}C 年) 达到最大值 ($-28\sim-27\text{‰}$), 显示 C_4 植物的扩张, 他们通过二元模型 (以 -19‰ 代表 C_4 植物, -34‰ 代表 C_3 植物) 计算, 末次冰盛期 C_4 植物的贡献大约是 40%. 在早全新世 ($10000\sim8000$ ^{14}C 年) 期间, $\delta^{13}\text{C}$ 值降低了 6~8‰, 表明此时期 C_3 植被的扩张. 但在中晚全新世, 正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值增加了 5‰, 这可能是由于此时期乔木减少, 灌木增加导致.

同时, 作者对 C_3 或者 C_4 植被的扩张与大气 CO_2 浓度的关系进行了分析, 结果表明, C_3 或者 C_4 植被的相

图9 美洲湖泊沉积物总有机碳和叶蜡正构烷烃(C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31})碳同位素组成

(a) 墨西哥Lake Alta Babicora; (b) 瓜地马拉Lake Quexil(修改自Huang等, 2001)

对丰度是多种环境条件相互作用的结果, 包括降水量、季节性降水、温度和大气 CO_2 浓度. 在其他条件不具备的情况下, 较低的大气 CO_2 浓度不能主导 C_4 植被的扩张.

然而, 以上研究均未考虑到(评估)水生生物对长链正构烷烃的贡献, 因而其中得到的一些重要结论是值得商榷的. 例如, 我们注意到, 在Street-Perrott等(1997)的研究中, Sacred Lake湖叶蜡正构烷烃 $\delta^{13}C$ 结

果显示出与我们青海湖研究结果类似的特征, 即 C_{27} 和 C_{29} 的 $\delta^{13}C$ 值变化很大, 而 C_{31} 的 $\delta^{13}C$ 值变化较小(图8), 表明 C_{27} 和 C_{29} 的 $\delta^{13}C$ 大幅度变化可能很大程度上是由于水生生物的贡献所致. 可见我们对青藏高原东北部湖泊的研究结果是具有全球普遍意义, 因此判别水生生物的贡献也是利用湖泊长链正构烷烃 $\delta^{13}C$ 重建过去陆地 C_4/C_3 植被变化时需要解决的一个重要科学问题.

7 小结及思考

湖泊有机质物源与地球化学示踪是碳同位素在湖泊研究中的主要内容之一。由于湖泊有机质包括了复杂的来源,这就需要结合有机分子化合物组成特征、碳同位素组成的综合分析来判识。通过分析湖泊沉积物的生物标志物和有机碳同位素组成,可以初步判断湖泊有机质的来源。同时,只有在辨明湖泊有机物来源的基础上,才能合理的解释湖泊沉积物碳同位素指示的环境意义。

综合应用湖泊沉积物TOC和单体化合物的碳同位素示踪植被变化是非常必要的。沉积物的总有机碳同位素样品处理和分析简单,可以获取高分辨的记录。但湖泊沉积物中有机质来源复杂,需要通过生物标志物和单体化合物的碳同位素指示有机质的物源特征,但单体碳同位素分析成本高、时间长。因而,综合分析总有机碳同位素和单体化合物碳同位素组成可以获取更有效的研究结果。

需要指出的是,不同湖泊的具体气候环境和沉积环境不同,因此有机质及生标的物源可能会有一些差异。所以我们建议在利用湖泊碳同位素进行古气候研究时,需要具体问题具体分析,首先要对所研究的湖泊进行系统的现代过程研究,或者至少对区域的现代过程有一定的了解,明确该湖泊有机质及生标的物源。

参考文献

- 陈敬安, 万国江, 汪福顺, 黄荣贵, 张峰, Zhang D D, Schmidt R. 2002. 湖泊现代沉积物碳环境记录研究. 中国科学D辑: 地球科学, 32: 73–80
- 刘卫国, 王政, 李祥忠. 2016. 内源贡献对青海湖碳同位素指标量化的影响. 第四纪研究, 36: 623–629
- 刘兴起, 王苏民, 沈吉, 张恩楼. 2003. 16 ka以来青海湖沉积物有机碳同位素的变化特征及其影响因素. 自然科学进展, 13: 169–173
- 罗超, 刘卫国, 彭子成, 杨东, 贺剑峰, 刘桂建, 张彭熹. 2008. 新疆罗北洼地湖相沉积物有机碳同位素的变化序列及其古环境意义. 第四纪研究, 28: 621–628
- 沈吉. 2009. 湖泊沉积研究的历史进展与展望. 湖泊科学, 21: 307–313
- 孙博亚, 岳乐平, 赖忠平, 刘卫国. 2014. 14 ka BP以来巴里坤湖区有机碳同位素记录及古气候变化研究. 第四纪研究, 34: 418–424
- 王苏民, 张振克. 1999. 中国湖泊沉积与环境演变研究的新进展. 科学通报, 44: 579–587
- 谢树成, 梁斌, 郭建秋, 易轶, Evershed R P, Maddy D, Chambers F M. 2003. 生物标志化合物与相关的全球变化. 第四纪研究, 23: 521–528
- 张成君, 陈发虎, 尚华明, 曹洁. 2004. 中国西北干旱区湖泊沉积物中有机质碳同位素组成的环境意义——以民勤盆地三角城古湖泊为例. 第四纪研究, 24: 88–94
- 张恩楼, 沈吉, 夏威岚, 朱育新, 王苏民. 2002. 青海湖沉积物有机碳及其同位素的气候环境信息. 海洋地质与第四纪地质, 22: 105–108
- 张杰, 贾国东. 2009. 植物正构烷烃及其单体氢同位素在古环境研究中的应用. 地球科学进展, 24: 874–881
- Aichner B, Feakins S J, Lee J E, Herzsuh U, Liu X. 2015. High-resolution leaf wax carbon and hydrogen isotopic record of the late Holocene paleoclimate in arid Central Asia. *Clim Past*, 11: 619–633
- Aichner B, Herzsuh U, Wilkes H, Vieth A, Böhrner 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, Herzsuh U, Wilkes H. 2010c. 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, Wilkes H, Herzsuh U, Mischke S, Zhang C. 2010a. Biomarker and compound-specific $\delta^{13}C$ evidence for changing environmental conditions and carbon limitation at Lake Koucha, eastern Tibetan Plateau. *J Paleolimnol*, 43: 873–899
- An Z, Colman S M, Zhou W, Li X, Brown E T, Jull A J T, Cai Y, Huang Y, Lu X, Chang H, Song Y, Sun Y, Xu H, Liu W, Jin Z, Liu X, Cheng P, Liu Y, Ai L, Li X, Liu X, Yan L, Shi Z, Wang X, Wu F, Qiang X, Dong J, Lu F, Xu X. 2012. Interplay between the Westerlies and Asian monsoon recorded in Lake Qinghai sediments since 32 ka. *Sci Rep*, 2: 619
- 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
- Castañeda I S, Werne J P, Johnson T C. 2009. Influence of climate change on algal community structure and primary productivity of Lake Malawi (East Africa) from the Last Glacial Maximum to present. *Limnol Oceanogr*, 54: 2431–2447
- Chen C T A, Lan H C, Lou J Y, Chen Y C. 2003. The dry Holocene megathermal in Inner Mongolia. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 193: 181–200
- 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
- Chu G, Sun Q, Xie M, Lin Y, Shang W, Zhu Q, Shan Y, Xu D, Rioual

- P, Wang L, Liu J. 2014. Holocene cyclic climatic variations and the role of the Pacific Ocean as recorded in varved sediments from northeastern China. *Quat Sci Rev*, 102: 85–95
- Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments—II. *Org Geochem*, 11: 513–527
- Doberschütz S, Frenzel P, Haberzettl T, Kasper T, Wang J, Zhu L, Daut G, Schwab A, Mäusbacher R. 2014. Monsoonal forcing of Holocene paleoenvironmental change on the central Tibetan Plateau inferred using a sediment record from Lake Nam Co (Xizang, China). *J Paleolimnol*, 51: 253–266
- 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 G, Calvin M. 1967. Chemical fossils. *Sci Am*, 216: 32–43
- Eglinton G, Hamilton R J. 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156: 1322–1335
- Eglinton T I, Eglinton G. 2008. Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth Planet Sci Lett*, 275: 1–16
- Fang J, Wu F, Xiong Y, Li F, Du X, An D, Wang L. 2014. Source characterization of sedimentary organic matter using molecular and stable carbon isotopic composition of *n*-alkanes and fatty acids in sediment core from Lake Dianchi, China. *Sci Total Environ*, 473–474: 410–421
- 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
- Filley T R, Freeman K H, Bianchi T S, Baskaran M, Colarusso L A, Hatcher P G. 2001. An isotopic biogeochemical assessment of shifts in organic matter input to Holocene sediments from Mud Lake, Florida. *Org Geochem*, 32: 1153–1167
- Finlay J C, Kendall C. 2007. Stable isotope tracing of temporal and spatial variability in organic matter sources to freshwater ecosystems. In: Michener R, Lajtha K, eds. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. 2nd ed. Oxford: Blackwell Publishing. 283–333
- Freeman K H, Hayes J M, Trendel J M, Albrecht P. 1990. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature*, 343: 254–256
- 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
- Han J, Calvin M. 1969. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. *Proc Natl Acad Sci USA*, 64: 436–443
- Hayes J M, Freeman K H, Popp B N, Hoham C H. 1990. Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Org Geochem*, 16: 1115–1128
- Hedges J I, Oades J M. 1997. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Org Geochem*, 27: 319–361
- Hu X, Zhu L, Wang Y, Wang J, Peng P, Ma Q, Hu J, Lin X. 2014. Climatic significance of *n*-alkanes and their compound-specific δD values from lake surface sediments on the Southwestern Tibetan Plateau. *Chin Sci Bull*, 59: 3022–3033
- 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
- Huang Y, Street-Perrott F A, Perrott R A, Metzger P, Eglinton G. 1999. Glacial-interglacial environmental changes inferred from molecular and compound-specific $\delta^{13}C$ analyses of sediments from Sacred Lake, Mt. Kenya. *Geochim Cosmochim Acta*, 63: 1383–1404
- Ishiwatari R, Yamamoto S, Shinoyama S. 2006. Lignin and fatty acid records in Lake Baikal sediments over the last 130 kyr: A comparison with pollen records. *Org Geochem*, 37: 1787–1802
- Jia G, Bai Y, Yang X, Xie L, Wei G, Ouyang T, Chu G, Liu Z, Peng P. 2015. Biogeochemical evidence of Holocene East Asian summer and winter monsoon variability from a tropical maar lake in southern China. *Quat Sci Rev*, 111: 51–61
- Kunst L, Samuels A L. 2003. Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax. *Prog Lipid Res*, 42: 51–80
- 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 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
- Liu W, Li X, An Z, Xu L, Zhang Q. 2013. Total organic carbon isotopes: A novel proxy of lake level from Lake Qinghai in the Qinghai-Tibet Plateau, China. *Chem Geol*, 347: 153–160
- 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
- Lu H, Liu W, Wang H, Zhang C L. 2013. Carbon isotopic composition of isoprenoid tetraether in surface sediments of Lake Qinghai and surrounding soils. *Org Geochem*, 60: 54–61
- Lücke A, Schleser G H, Zolitschka B, Negendank J F W. 2003. A Lateglacial and Holocene organic carbon isotope record of lacustrine palaeoproductivity and climatic change derived from varved lake sediments of Lake Holzmaar, Germany. *Quat Sci Rev*, 22: 569–580
- Maberly S C, Madsen T V. 2002. Freshwater angiosperm carbon concentrating mechanisms: Processes and patterns. *Funct Plant Biol*, 29: 393–405
- Mead R, Xu Y, Chong J, Jaffé R. 2005. Sediment and soil organic matter source assessment as revealed by the molecular distribution and carbon isotopic composition of *n*-alkanes. *Org Geochem*, 36: 363–370
- Meyers P A. 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: A summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org Geochem*, 34: 261–289
- Meyers P A, Ishiwatari R. 1993. Lacustrine organic geochemistry—An overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org Geochem*, 20: 867–900
- Meyers P A, Lallier-vergès E. 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of late Quaternary paleoclimates. *J Paleolimnol*, 21: 345–372
- Mischke S, Kramer M, Zhang C, Shang H, Herzsuh U, Erzinger J. 2008. Reduced early Holocene moisture availability in the Bayan Har Mountains, northeastern Tibetan Plateau, inferred from a multiproxy lake record. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 267: 59–76
- 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
- Nott C J, Xie S, Avsejs L A, Maddy D, Chambers F M, Evershed R P. 2000. *n*-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Org Geochem*, 31: 231–235
- Ostrom P H, Ostrom N E, Henry J, Eadie B J, Meyers P A, Robbins J A. 1998. Changes in the trophic state of Lake Erie: Discordance between molecular $\delta^{13}C$ and bulk $\delta^{13}C$ sedimentary records. *Chem Geol*, 152: 163–179
- Pancost R D, Baas M, van Geel B, Sinninghe Damsté J S. 2002. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: An example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Org Geochem*, 33: 675–690
- Peters K E, Walters C C, Moldovan J M. 2005. The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. New York: Cambridge University Press
- Rao Z, Jia G, Qiang M, Zhao Y. 2014. Assessment of the difference between mid- and long chain compound specific δD *n*-alkanes values in lacustrine sediments as a paleoclimatic indicator. *Org Geochem*, 76: 104–117
- Rieley G, Collier R J, Jones D M, Eglinton G, Eakin P A, Fallick A E. 1991. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds. *Nature*, 352: 425–427
- Sachse D, Radke J, Gleixner G. 2004. Hydrogen isotope ratios of recent lacustrine sedimentary *n*-alkanes record modern climate variability. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 4877–4889
- 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
- Sauer P E, Eglinton T I, Hayes J M, Schimmelmann A, Sessions A L. 2001. Compound-specific D/H ratios of lipid biomarkers from sediments as a proxy for environmental and climatic conditions. *Geochim Cosmochim Acta*, 65: 213–222
- Schimmelmann A, Lewan M D, Wintsch R P. 1999. D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil, and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS, and III. *Geochim Cosmochim Acta*, 63: 3751–3766
- Schneider P, Hook S J, Radocinski R G, Corlett G K, Hulley G C, Schladow S G, Steissberg T E. 2009. Satellite observations indicate rapid warming trend for lakes in California and Nevada. *Geophys Res Lett*, 36: 1–6
- 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
- Shen J, Liu X, Wang S, Matsumoto R. 2005. Palaeoclimatic changes in the Qinghai Lake area during the last 18000 years. *Quat Int*, 136: 131–140
- Silliman J E, Meyers P A, Bourbonniere R A. 1996. Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. *Org Geochem*, 24: 463–472
- Simoneit B R T. 1977. The Black Sea, a sink for terrigenous lipids. *Deep Sea Res*, 24: 813–830
- Sinninghe Damsté J S, Verschuren D, Ossebaar J, Blokker J, van Houten R, van der Meer M T J, Plessen B, Schouten S. 2011. A 25000-year record of climate-induced changes in lowland vegetation of eastern equatorial Africa revealed by the stable carbon-isotopic composition of fossil plant leaf waxes. *Earth Planet Sci Lett*, 302: 236–246
- 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
- Sun Q, Xie M, Shi L, Zhang Z, Lin Y, Shang W, Wang K, Li W, Liu J, Chu G. 2013. Alkanes, compound-specific carbon isotope measures and climate variation during the last millennium from varved sediments of Lake Xiaolongwan, northeast China. [J Paleolimnol](#), 50: 331–344
- Sun W, Zhang E, Jones R T, Liu E, Shen J. 2016. Biogeochemical processes and response to climate change recorded in the isotopes of lacustrine organic matter, southeastern Qinghai-Tibetan Plateau, China. [Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol](#), 453: 93–100
- Thomas E K, Huang Y, Morrill C, Zhao J, Wegener P, Clemens S C, Colman S M, Gao L. 2014. Abundant C₄ plants on the Tibetan Plateau during the Lateglacial and early Holocene. [Quat Sci Rev](#), 87: 24–33
- Touchette B W, Burkholder J A M. 2000. Overview of the physiological ecology of carbon metabolism in seagrasses. [J Exp Mar Biol Ecol](#), 250: 169–205
- Tuo J, Wu C, Zhang M, Chen R. 2011. Distribution and carbon isotope composition of lipid biomarkers in Lake Erhai and Lake Gahai sediments on the Tibetan Plateau. [J Great Lakes Res](#), 37: 447–455
- 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
- Wünnemann B, Mischke S, Chen F. 2006. A Holocene sedimentary record from Bosten Lake, China. [Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol](#), 234: 223–238
- Xiao J, Wu J, Si B, Liang W, Nakamura T, Liu B, Inouchi Y. 2006. Holocene climate changes in the monsoon/arid transition reflected by carbon concentration in Daihai Lake of Inner Mongolia. [Holocene](#), 16: 551–560
- Xie S, Yao T, Kang S, Xu B, Duan K, Thompson L G. 2000. Geochemical analyses of a Himalayan snowpit profile: Implications for atmospheric pollution and climate. [Org Geochem](#), 31: 15–23
- Xu H, Ai L, Tan L, An Z. 2006. Stable isotopes in bulk carbonates and organic matter in recent sediments of Lake Qinghai and their climatic implications. [Chem Geol](#), 235: 262–275
- 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
- Zhao C, Yu Z, Zhao Y, Ito E, Kodama K P, Chen F. 2010. Holocene millennial-scale climate variations documented by multiple lake-level proxies in sediment cores from Hurler Lake, Northwest China. [J Paleolimnol](#), 44: 995–1008
- Zhu L, Wu Y, Wang J, Lin X, Ju J, Xie M, Li M, Mäusbacher R, Schwalb A, Daut G. 2008. Environmental changes since 8.4 ka reflected in the lacustrine core sediments from Nam Co, central Tibetan Plateau, China. [Holocene](#), 18: 831–839

(责任编辑: 胡建芳)