中国科学: 地球科学 2011 年 第 41 卷 第 12 期: 1731 ~ 1742
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

华北草地生态群落下表土中长链正构烷烃单体氢同位素组成

饶志国[①②*], 朱照宇[②], 贾国东[②], 张晓[①], 王素萍[①]

① 兰州大学西部环境与气候变化研究院西部环境教育部重点实验室, 兰州 730000;
② 中国科学院广州地球化学研究所边缘海地质重点实验室, 广州 510640
* E-mail: zgrao@lzu.edu.cn

收稿日期: 2010-06-22; 接受日期: 2011-03-31
国家自然科学基金(批准号: 40901055, 40872111)、教育部科学技术研究重点项目(批准号: 109151)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2010CB950202)和国家自然科学基金创新群体项目(批准号: 41021091)资助

摘要 为了查明单一生态系统下表土中高等植物来源长链正构烷烃单体氢同位素($\delta D_{n\text{-alkanes}}$)的变化特征, 从华北张家口市万全县大麻坪玄武岩风化壳随机采集了 12 个表层土壤样品, 用来分析其长链正构烷烃分子组成特征及其单体碳($\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$)、氢同位素, 同时分析了其总有机质碳同位素(TOC, $\delta^{13}C_{TOC}$)变化. 结果表明$\delta^{13}C_{TOC}$ 和来源于陆生高等植物的 4 个代表性的占优势地位的长链正构烷烃(n-C_{27}, n-C_{29}, n-C_{31}, n-C_{33})的$\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$ 在这 12 个样品中都非常稳定, 仅有很小的变化幅度, 这两类碳同位素数据均表明其上覆植被的光合作用类型构成非常均一, 可以视为由纯 C_3 草本植物构成. 相应的这 4 个主要长链正构烷烃的$\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 变化幅度比较大, 整体而言, 相对丰度越高的同族体分子, 其$\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 更为偏负, 且其变化幅度更小. 然而, 这4个主要长链正构烷烃加权平均$\delta D_{n\text{-alkanes}}$值约30‰的变化幅度小于先前研究当中报道的同一地点不同现代陆生 C_3 草本植物之间长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 值的变化幅度, 甚至小于同一植物种长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 值的季节变化幅度. 由于表土和沉积物中长链正构烷烃来源上的相似性, 即它们都来源于多种植物的混合, 因此, 我们的结果对于沉积物, 尤其是其有机质为原地植物来源的陆相沉积物的长链正构烷烃单体氢同位素组成的古气候、古环境、古水文信息的精确解译, 具有一定的参考价值.

关键词
C_3 草地
表土
长链正构烷烃
单体氢同位素

近来, 长链正构烷烃单体氢同位素组成($\delta D_{n\text{-alkanes}}$)越来越多的作为代用指标应用于不同的地质载体而进行古气候、古环境重建, 如海洋沉积物[1~3]、陆相沉积物[4]、风成黄土/古土壤序列[5]、泥炭[6~8]等. 为了对这一代用指标的古气候、古环境指示意义进行精确的解译, 现代植物[9~21]、湖泊表层沉积物[15,22~27]、表土[13,26,28,29]的长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$也进行了较为广泛的研究.

来自北美[19]和欧洲[16]的沿着纬度梯度的大空间尺度的研究结果表明了高等植物来源长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 与相应大气降水氢同位素一致的空间变化特征, 暗示现代植物长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 具有记

英文引用格式: Rao Z G, Zhu Z Y, Jia G D, et al. Compound-specific hydrogen isotopes of long-chain n-alkanes extracted from topsoil under a grassland ecosystem in northern China. Sci China Earth Sci, 2011, 54: 1902−1911, doi: 10.1007/s11430-011-4252-8

录大气降水氢同位素组成的潜力, 最近对中国大陆地区现代植物的研究结果也发现现代植物长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$具有随纬度升高而偏负的变化特征[21]. 来自青藏高原[15,27]、欧洲[24]和北美[22,23]的大空间尺度的多个湖泊表层沉积物研究结果与上述大空间尺度现代植物研究结果[16,19,21]一致, 表明由这些湖泊表层沉积物中抽提的陆生高等植物来源的长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$同样记录了大气降水氢同位素组成. 类似的结果来自中国东部 18°~50°N 之间多个表土的长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$研究[28], 以及对中国西南部贡嘎山沿着海拔梯度分布的多个表土长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$研究[29].

同时, 对一些特定地点现代植物的长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$研究结果强调了非气候、非环境因素对其的重要影响. 对美国马萨诸塞州海岸沼泽同一地点生长的互花米草(*Spartina alterniflora*)为期 16 个月的研究表明, 其长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$从 10 月到 5 月变化较小, 但是在夏季可具有高达 40‰的变化幅度. 由于这一植物所利用的海水可以视作具有不变的同位素组成, 这一研究强调了生物合成分馏(biosynthetic fractionation)对植物长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$的重要影响[18]. 最近对德国两种落叶树(*Acer pseudoplatanus* 和 *Fagus sylvatica*)的研究同样发现了重要的季节性变化, 其长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$在短到周的时间尺度上可具有 40‰的变化幅度[17]. 对美国马萨诸塞同一地点 Blood Pond 的研究, 同样发现现代植物长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$在不同的植物种中存在很大的变化幅度[12]. 来自北美[19]、日本和泰国[10]的研究结果表明现代植物的光合作用类型(C_3 或者 C_4)对其长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$具有一定的影响, 而来自中国广州华南植物园[9]和澳大利亚昆士兰[13]的研究结果则表明现代植物长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$与其光合作用类型没有明显的关系. 来自中国黄土高原现代植物的研究结果, 同样表明其长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$与植物光合作用类型没有关系, 但是与其生态型(草本、灌木或木本)具有一定的关系[14].

综上所述, 大空间尺度现代植物[16,19,21]、表层湖泊沉积物[15,22~24,27]和表土[28,29]研究结果表明高等植物来源长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$具有记录大气降水氢同位素组成的潜力, 表明其可以应用于古环境重建. 然而, 对局地尺度现代植物的详细研究结果则强调了一些非气候和非环境因素对其长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$的重要影响[9,10,12~14,17~19,30], 如生物合成分馏、光合作用类型、生态型等, 这对于高等植物来源长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$的古环境重建应用具有一定的影响. 理解这种大空间尺度研究结果与局地尺度研究结果之间的差异, 关键在于特定地点单一生态系统下表土长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$的变化特征. 由于表层沉积物和表土中的长链正构烷烃都来自众多植物种的混合, 这代表了其与单种植物的本质区别. 因此, 在生态系统水平上的多种植物混合将放大或者缩减同一种植物长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$的季节变化和同一地点不同植物种之间长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$之间的差异? 值得更多的进行研究. 本文对华北张家口市万全县大麻坪玄武岩风化壳随机采集的 12 个表土样品进行了长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$分析, 并结合先前报道的总有机质碳同位素和长链正构烷烃单体碳同位素研究结果[31], 来探讨由纯 C_3 植物构成的单一草地生态系统下表土长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$的变化特征及其意义.

1 材料与方法

1.1 研究区域与采样

采样地点位于河北省张家口市万全县大麻坪村(114.5°E, 40.9°N; 图 1). 来自张家口市气象站点的数据表明, 该区域 1961~1990 年平均温度约为 8.3℃, 而年平均降水则约为 398.5 mm. 可见, 采样点位于我国半干旱地区与半湿润地区的边缘地带, 以及季风区与非季风区的边缘地带(400 mm 等降水线为我国传统意义上半干旱与半湿润地区的分界线), 从地貌上讲则处于华北平原向内蒙古高原过渡的地带. 整个采样区域的基岩为玄武岩, 甚至直接暴露于地表(图 1). 整个采样区域的玄武岩风化土壤都非常薄, 数个采样点的风化土壤层厚度仅有几厘米, 对大多数采样点来讲都不超过 10 cm, 这样的土壤层厚度可能不足以支持木本植物的生长, 在视力所及范围内未见有木本植物存在(图 1). 明显可见的基岩以及薄的风化壳土壤层, 避免了有机质大量由其他地点带入采样区域, 上覆草地植被是风化壳土壤层有机质的主要来源. 在一个约 0.5 km^2 的范围内随机采集了 12 个表土样品, 每个样品采集自风化壳土壤层最顶部的 2~4 cm, 样品分布在约 1500 ~1750 m 之间的海

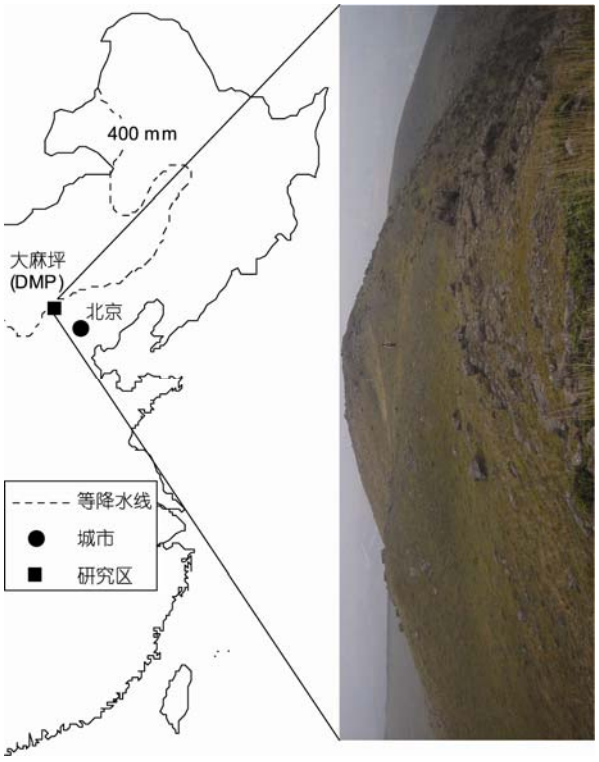


图 1　采样点植被与基岩特征

拔高度上.

1.2　总有机质碳同位素分析

在室内去除现代根系和沙砾之后, 土壤样品用玛瑙研钵研磨至 80 目, 研磨后的样品约 0.5 g 首先浸泡在 5%的盐酸当中约 12 h, 然后在 80℃恒温水浴锅当中放置 0.5~1 h, 以去除可能存在的碳酸盐. 经过上述处理的样品用蒸馏水冲洗至少 6 遍, 直至 pH 值大于 6, 然后于 105℃烘干. 烘干后的样品称重, 并用锡舟密封, 送元素(CE Flash 1112)-质谱(Finnigan Delta Plus XL)联用仪测量其总有机质碳同位素组成($\delta^{13}C_{TOC}$). 所有的样品测量两次, 并且取其均值作为最终的结果, 用相对于 PDB(Vienna Peedee belemnite)标准的千分单位表示(‰).

1.3　正构烷烃单体碳同位素分析

约 10 g 研磨和过筛之后的样品用二氯甲烷超声抽提 3 次, 每次抽提时间约为 10 min. 抽提液用旋转蒸发仪浓缩至恒重之后, 整个抽提的类脂化合物过硅胶色谱柱进行分离, 正己烷溶液洗脱的饱和烃组分, 包含正构烷烃. 在经过色谱(GC, HP 6890 gas chromatograph)分析之后, 长链正构烷烃单体碳同位素用色谱(HP 6890)-质谱(GV Instruments IsoPrime mass spectrometry)联用仪进行测量, 所用毛细管柱为 HP-5 石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm). 升温程序如下: 始温 80℃, 恒温 2 min, 以 10℃ min^{-1} 升至 220℃, 保持 2 min, 再以 3℃ min^{-1} 升至 290℃并保持 15 min. 具有已知单体碳同位素值的标准物质(Indiana STD), 每天都被测量, 用来确保仪器的准确性. 每个样品都被测量 2 次, 并取其均值作为最终的结果, 用相对于 PDB 标准的千分单位表示(‰).

1.4　正构烷烃单体氢同位素分析

正构烷烃单体氢同位素测量由通过 GC-C Ⅲ连接的色谱(HP 6890)-质谱(Finnigan DELTA^{plus} XL)联用仪完成. 所用的石英毛细管柱和升温程序与单体碳同位素测量完全一致. 每个样品测量 3 次, 具有已知$\delta D_{n\text{-alkanes}}$值的标准物质(Indiana STD, 图 2)被用来

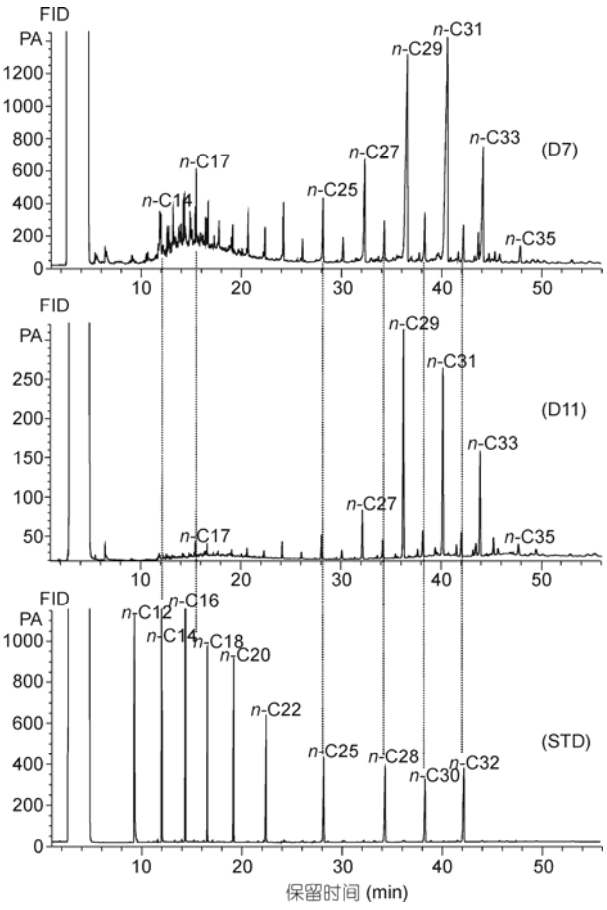


图 2　两个样品色谱图及其与标准物质色谱图的对比

监控仪器的准确性. 报道的结果用相对于标准大洋中值水(VSMOW)的千分单位(‰)表示.

所有上述分析测试均在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完成.

2 结果

2.1 正构烷烃的分子组成特征

通常, 大部分的样品中抽提的正构烷烃的碳数分布在 14~35 之间, 并且具有双峰分布的特征(图 2). 其短链部分的正构烷烃相对丰度比较小, 且不具有明显的奇偶优势, 以碳数为 17 或者 19 的正构烷烃为主峰化合物(图 2). 所有样品的 27~33 碳数的正构烷烃分子具有相对很高的丰度, 并且具有显著的奇偶优势(图 2). 其中 10 个样品中的碳数为 31 的正构烷烃分子具有最高的相对丰度, 碳数为 29 的同族体分子在其他 2 个样品中具有最高的相对丰度(图 2 和表 1). 所有样品的 4 个主要长链正构烷烃分子(n-C_{27}, n-C_{29}, n-C_{31} 和 n-C_{33})的相对丰度均列在表 1 中. 在这 4 个主要的同族体分子当中, n-C_{31} 在所有 12 个样品当中具有最高的平均相对丰度, 而 n-C_{27} 则具有相对最低的平均相对丰度(表 1). 参照先前研究工作[32,33]计算的碳优势指数 CPI(carbon preference index)值(n-C_{23} 至 n-C_{34})分布在 5.3~10.6 之间, 均值为 7.9(表 1). n-C_{27} 至 n-C_{33} 的平均链长 ACL 值(average chain length)分布在 30.2~30.5 之间, 均值为 30.3(表 1).

2.2 总有机质碳同位素和长链正构烷烃单体碳同位素

所有样品的 $\delta^{13}C_{TOC}$ 值及每个样品 2 次测量的标准偏差(1σ)都列于表 2 中. 总体而言, 所有 12 个样品的 $\delta^{13}C_{TOC}$ 值都非常偏负, 分布在−25.1‰~−26.3‰之间, 均值为−25.7‰(表 2). 这 12 个样品 $\delta^{13}C_{TOC}$ 值的变化幅度仅为 1.2‰, 显然, 这 12 个表土样品的 $\delta^{13}C_{TOC}$ 值的变化是相当稳定的(图 3).

每个样品的 4 个主要长链正构烷烃的单体碳同位素组成及其对应的 2 次测量标准偏差值(1σ), 与它们的加权平均值都列在表 2 中. n-C_{27} 的 $\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$ 值分布在−31.7‰~−33.2‰之间, 均值为−32.5‰. n-C_{29} 的 $\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$ 值分布在−32.2‰~−34.2‰之间, 均值为−33.3‰. 相应的, n-C_{31} 的 $\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$ 值分布在−32.8‰~−34.4‰之间, 均值为−33.8‰, 而 n-C_{33} 的 $\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$ 值分布在−32.4‰~−34.6‰之间, 均值为−33.7‰. 这 4 个主要长链正构烷烃的加权平均碳同位素组成分布在−32.5‰~−34.1‰之间, 均值为−33.5‰. 这 4 个主要长链正构烷烃单体碳同位素值

表 1 12 个表土样品中抽提的长链正构烷烃分子分布特征有关的参数

样品标号	RA[a)]				CPI[b)]	ACL[c)]
	n-C_{27} (%)	n-C_{29} (%)	n-C_{31} (%)	n-C_{33} (%)		
D1	8	35	42	15	9.4	30.29
D2	11	28	43	17	8.0	30.35
D3	7	30	44	18	8.2	30.46
D4	7	32	42	18	8.4	30.44
D5	9	31	42	18	5.3	30.40
D6	11	33	40	17	6.2	30.26
D7	10	34	41	14	8.0	30.19
D8	10	29	43	18	7.7	30.36
D9	7	33	48	12	10.6	30.30
D10	10	29	44	17	8.3	30.37
D11	8	41	34	18	7.7	30.26
D12	11	36	35	18	6.3	30.20
均值	9	33	42	17	7.9	30.32

a) RA 表示相对丰度. b) CPI 表示碳优势指数. c) ACL 表示平均链长. 各个参数的计算公式如下(R_i 表示 n-C_i 正构烷烃同族体分子的色谱峰面积): $RA_i = R_i / (R_{27} + R_{29} + R_{31} + R_{33})$. $CPI = 0.5 \times \left[\frac{(R_{23}+R_{25}+R_{27}+R_{29}+R_{31}+R_{33})}{(R_{24}+R_{26}+R_{28}+R_{30}+R_{32}+R_{34})} + \frac{(R_{23}+R_{25}+R_{27}+R_{29}+R_{31}+R_{33})}{(R_{22}+R_{24}+R_{26}+R_{28}+R_{30}+R_{32})} \right]$. $ACL = \frac{27\times R_{27} + 29\times R_{29} + 31\times R_{31} + 33\times R_{33}}{R_{27} + R_{29} + R_{31} + R_{33}}$

以及它们的加权平均碳同位素值在这 12 个样品当中的变化幅度分别为 1.5‰, 2.0‰, 1.6‰, 2.2‰和 1.7‰(图 3, 表 2). 可见, $\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$ 值的变化幅度与 $\delta^{13}C_{TOC}$ 值的变化幅度在这 12 个样品当中较为接近. 对于同一个表土样品的 4 个主要长链正构烷烃单体碳同位素值而言, 样品 D2 的变化幅度最大, 为 2.8‰; 而样品 D9 的变化幅度最小, 为 0.7‰(图 2, 表 2).

2.3　长链正构烷烃单体氢同位素

每个样品的 4 个主要长链正构烷烃单烃氢同位素值及 3 次测量的标准偏差(1σ), 和它们的加权平均值都列于表 3 中. n-C_{27} 的 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 分布在−133.5‰~−213.2‰之间, 均值为−188.9‰, 变化幅度为 79.7‰. n-C_{29} 的 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 分布在−174.2‰~−203.1‰之间, 均值为−191.6‰, 变化幅度为 29.0‰. n-C_{31} 的 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 分布在−188.0‰~−211.8‰之间, 均值为−199.7‰, 变化幅度为 23.8‰. 相应的, n-C_{33} 的 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 分布在−184.5‰~−210.3‰之间, 均值为−195.5‰, 变化幅度为 25.8‰. 这 4 个主要长链正构烷烃单体氢同位素的加权平均值分布在−179.8‰~−208.2‰之间, 均值为

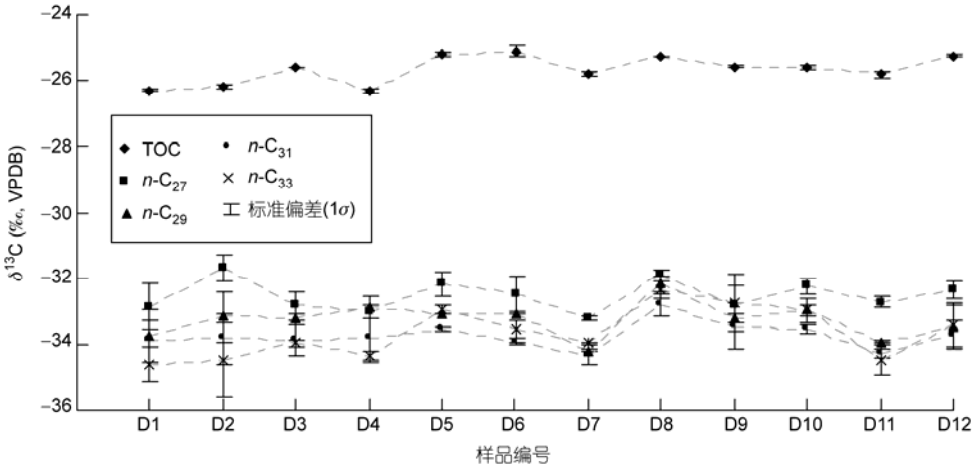


图 3　所有样品总有机质碳同位素和 4 个主要长链正构烷烃单体碳同位素组成

表 2　12 个表土样品总有机质碳同位素和 4 个主要长链正构烷烃单体碳同位素数据(‰, VPDB)

样品标号	TOC (‰)	SD[a)]	n-C_{27} (‰)	SD	n-C_{29} (‰)	SD	n-C_{31} (‰)	SD	n-C_{33} (‰)	SD	WAV[b)] (n-C_{27}~n-C_{33}) (‰)
D1	−26.3	0.04	−32.9	0.68	−33.7	0.79	−33.9	0.63	−34.6	0.53	−33.9
D2	−26.2	0.05	−31.7	0.37	−33.2	0.78	−33.8	0.76	−34.5	1.14	−33.5
D3	−25.6	0.01	−32.9	0.44	−33.2	0.17	−33.9	0.47	−34.0	0.08	−33.6
D4	−26.3	0.05	−33.0	0.19	−32.9	0.32	−33.8	0.61	−34.4	0.17	−33.6
D5	−25.2	0.07	−32.2	0.35	−33.1	0.01	−33.5	0.05	−33.0	0.14	−33.2
D6	−25.1	0.17	−32.5	0.52	−33.1	0.06	−34.0	0.04	−33.5	0.27	−33.4
D7	−25.8	0.07	−33.2	0.09	−34.2	0.04	−34.4	0.24	−34.0	0.04	−34.1
D8	−25.3	0.03	−31.9	0.19	−32.2	0.25	−32.8	0.32	−32.4	0.26	−32.5
D9	−25.6	0.04	−32.8	0.57	−33.2	0.13	−33.5	0.70	−32.8	0.86	−33.3
D10	−25.6	0.05	−32.2	0.21	−33.0	0.37	−33.5	0.15	−33.0	0.19	−33.1
D11	−25.8	0.07	−32.7	0.15	−33.9	0.05	−34.3	0.11	−34.5	0.48	−34.1
D12	−25.2	0.01	−32.4	0.25	−33.4	0.63	−33.7	0.41	−33.4	0.68	−33.4
均值	−25.7	0.06	−32.5	0.3	−33.3	0.3	−33.8	0.4	−33.7	0.4	−33.5
变化幅度	1.2		1.5		2.0		1.6		2.2		1.7

a) SD 表示 2 次测量值的标准偏差(1σ). b) WAV 表示加权平均值. 4 个主要长链正构烷烃(n-C_{27}, n-C_{29}, n-C_{31}, n-C_{33})加权平均碳同位素值计算如下($\delta^{13}C_i$ 表示 n-C_i 正构烷烃同族体分子的单体碳同位素值, RA_i 表示 n-C_i 正构烷烃同族体分子的相对丰度, 请参考表 1): 加权平均值 $\delta^{13}C_{n-\text{alkanes}} = \dfrac{\delta^{13}C_{27}\times RA_{27}+\delta^{13}C_{29}\times RA_{29}+\delta^{13}C_{31}\times RA_{31}+\delta^{13}C_{33}\times RA_{33}}{RA_{27}+RA_{29}+RA_{31}+RA_{33}}$

–195.5‰, 变化幅度为 28.4‰(表 3, 图 4). 同一个土壤样品 4 个主要正构烷烃单体氢同位素值的变化幅度, 最大为 54.7‰(样品 D9), 最小为 5.2‰(样品 D4, 图 4). 显然, 这 12 个样品$\delta D_{n\text{-alkanes}}$值的变化幅度比相同样品相应的$\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$值的变化幅度要大的多.

3 讨论

已有研究结果表明, 来源于低等生物的正构烷烃的碳数主要分布在 15~20 之间, 以 17 或者 19 为主峰碳数, 并且无明显的奇偶优势[34]. 我们所采集的 12 个样品当中抽提的正构烷烃分子分布特征(图 2), 表明其中短链部分的正构烷烃主要来源于低等生物, 并且从这部分正构烷烃相对低的丰度来看, 来源于低等生物的正构烷烃量比较少. 对现代陆生高等植物的研究表明, 来源于陆生高等植物的正构烷烃主要集中在长链部分, 如 *n*-C_{27}, *n*-C_{29}和 *n*-C_{31}等, 并且具有明显的奇偶优势, 其 CPI 值一般大于 5[35~37]. 因此, 我们样品中抽提的长链正构烷烃的分布特征(图 2, 表 1), 包括它们相对高的丰度、显著的奇偶优势和高的碳优势指数CPI值(均值为7.9), 都表明它们来源于陆生高等植物, 也就是上覆的草本植物.

碳同位素组成的测定是确定现代植物光合作用类型的一个重要方法, 基于以下两点考虑, 本文并没有采用这一方法来确定表土中有机质的来源植被的光合作用类型, 而是通过间接的与现代植物的对比等方法来确定表土中有机质来源植被的光合作用类型. 其一, 研究区域现代植物种属可能众多, 详细的测定每一种现代植物碳同位素组成, 尤其是正构烷烃碳同位素组成, 工作量巨大, 不易实现; 其二, 表土中有机质除了来源于现生的现代植物, 部分也可能来自于过去历史时期的已经死亡、分解的植物, 这一部分植物的碳同位素组成是无法直接测量的.

对现代植物的调查表明, C_3 植物的碳同位素组成分布在–20‰~–34‰之间, 以–27‰左右出现的频率最高[38,39]. 可见, 我们 12 个表土$\delta^{13}C_{TOC}$值(图 3 和表 2, 分布在–25.1‰~–26.3‰之间, 均值为–25.7‰)完全落入了现代 C_3 植物碳同位素组成的区间之内. 考虑到 3 个重要的因素, 其一, 现代植物的碳同位素组成在不同的环境下可变化[40~42]; 其二, 先前大多数现代植物碳同位素组成是通过对其叶片的测定而获得的, 而植物体其他部位, 如根、茎等, 其碳同位素组成可能会更偏正一些; 其三, 植物残体的碳同位素组成在埋藏和降解过程中可发生变化, 且一般认为是一种小幅度的偏正变化[43,44]. 因此, 纯 C_3 植被下的表土, 其$\delta^{13}C_{TOC}$ 值可能比上覆植被的平均碳同位素组成(如, –27‰)要稍微偏重. 参照北美大平原地区[45]和澳大利亚[46]的表土总有机质碳同位素研究结果, –24‰被选择作为纯 C_3 植被下表土总有机质碳同位素的端元值用来估算我国黄土高原地区古植被的组成, 基于黄土/古土壤序列的$\delta^{13}C_{TOC}$ 值[47,48]. 如上所述, 我们所有 12 个表土的$\delta^{13}C_{TOC}$值都偏负于–25‰.

表 3 12 个表土样品中 4 个主要长链正构烷烃单体氢同位素组成数据(‰, VSMOW)

样品标号	*n*-C_{27} (‰)	SD[a)]	*n*-C_{29} (‰)	SD	*n*-C_{31} (‰)	SD	*n*-C_{33} (‰)	SD	WAV[b)] (*n*-C_{27}-*n*-C_{33}) (‰)
D1	–186.5	6.14	–183.6	1.95	–191.7	0.88	–189.9	0.74	–188.2
D2	–213.2	1.65	–196.7	0.25	–203.3	0.64	–192.1	12.83	–200.6
D3	–185.8	3.07	–188.5	5.42	–194.7	2.37	–193.3	5.31	–191.9
D4	–197.7	0.21	–194.3	0.01	–197.9	0.85	–192.7	7.62	–195.8
D5	–177.6	2.58	–188.1	1.69	–196.3	1.09	–199.4	0.14	–192.7
D6	–187.9	3.41	–189.2	1.95	–199.1	3.95	–188.2	7.21	–192.8
D7	–191.8	5.09	–196.8	0.65	–205.6	1.64	–201.3	2.62	–200.6
D8	–211.1	0.19	–203.1	3.60	–211.0	4.07	–207.7	3.57	–208.2
D9	–133.5	0.52	–174.2	0.35	–188.0	0.62	–188.2	1.08	–179.8
D10	–207.0	4.13	–201.4	2.73	–211.8	0.51	–210.3	5.37	–208.1
D11	–190.5	0.51	–197.1	0.29	–201.2	0.39	–198.3	4.79	–198.2
D12	–184.8	0.10	–186.0	1.99	–195.4	1.34	–184.5	2.35	–188.9
均值	–188.9	2.3	–191.6	1.7	–199.7	1.5	–195.5	4.5	–195.5
变化幅度	79.7		29.0		23.8		25.8		28.4

a) SD 表示 3 次测量值的标准偏差(1σ). b) WAV 表示加权平均值. 4 个主要长链正构烷烃(*n*-C_{27}, *n*-C_{29}, *n*-C_{31}和 *n*-C_{33})加权平均氢同位素组成的计算方法与碳同位素一致, 请参考表 2

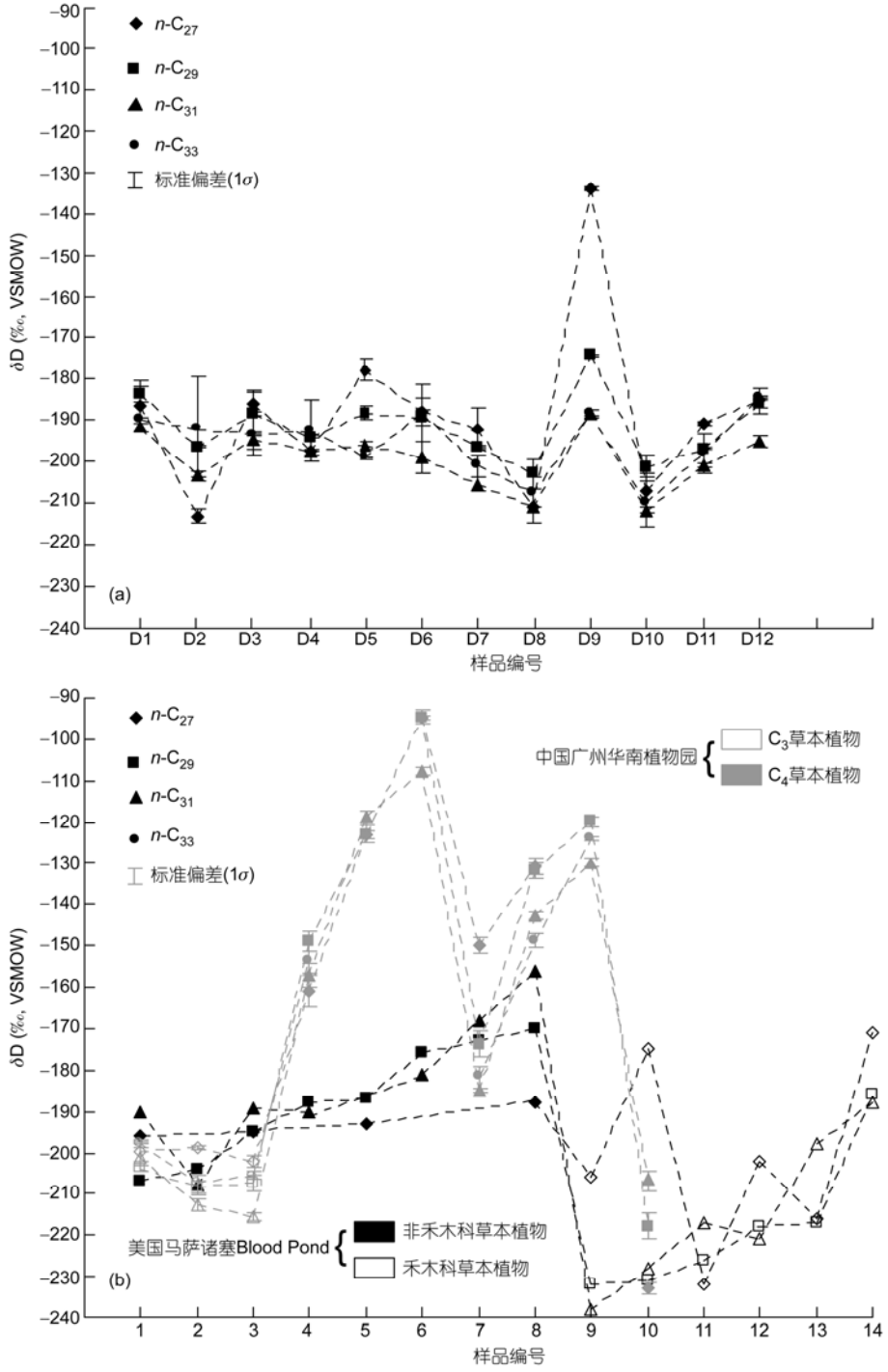


图 4　12 个表土样品 4 个主要长链正构烷烃单体氢同位素变化特征(a)及其与中国华南植物园和美国马萨诸塞 Blood Pond 不同草本植物长链正构烷烃单体氢同位素变化(b)的对比

所有这些证据都表明我们所研究的表土样品中有机质的来源植被可以视为纯 C_3 草本植被.

对现代植物的研究表明, C_3 植物的$\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$ 值分布在–32‰~–39‰之间[49], 显然, 我们所有 12 个样品中 4 个主要长链正构烷烃的$\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$ 值以及它们的加权平均值都落入了现代 C_3 植物$\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$ 值的

分布区间之内(表 2). 已有研究结果表明, 现代植物$\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$值相对于整个植物组织的碳同位素组成值偏负 1.6‰~13.8‰, 对 C_3 植物而言, 平均偏负 5.9‰[49]. 类似的研究则表明现代植物$\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$值相对于整个植物组织的碳同位素组成值偏负 6‰~8‰, 对 C_3 植物而言, 平均偏负 7.7‰[50]. 我们 12 个样品中 4 个主要长链正构烷烃的加权平均$\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$相对于对应的$\delta^{13}C_{TOC}$值偏负 7.2‰~8.4‰, 平均偏负为 7.8‰(图 3 和表 2). 显然我们的结果与现代 C_3 植物的研究结果是一致的. 贝加尔湖末次冰期和全新世湖泊沉积物中抽提的 n-C_{27}, n-C_{29}, n-C_{31} 和 n-C_{33} 长链正构烷烃, 其$\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$值分布在−31.0‰~−33.5‰之间, 作者认为这些长链正构烷烃的来源植被为 C_3 植物构成[51]. 所有上述这些证据更进一步表明, 我们采样区域的上覆草地植被可以视作为由纯 C_3 草本植物构成.

对单体氢同位素而言, 在 4 个主要的长链正构烷烃同族体分子当中, n-C_{31} 在所有 12 个样品当中具有相对最高的平均相对丰度(0.42, 表 1), 最为偏负的平均$\delta D_{n\text{-alkanes}}$值(−199.7‰, 表 3)和最小的$\delta D_{n\text{-alkanes}}$变化幅度(23.8‰, 表 3). 而 n-C_{27} 则相反, 具有相对最低的平均相对丰度(0.09, 表 1), 最为偏正的平均$\delta D_{n\text{-alkanes}}$值(−188.9‰, 表 3)和最大的$\delta D_{n\text{-alkanes}}$变化幅度(79.7‰, 表 3). 这样一个变化特征与先前湖泊沉积物研究结果是一致的[35,51]. 为了避免单个长链正构烷烃同族体分子$\delta D_{n\text{-alkanes}}$值所具有的不确定性, 后续的讨论主要基于这 12 个样品中 4 个主要长链正构烷烃的加权平均$\delta D_{n\text{-alkanes}}$值来进行, 以此代表这 12 个样品的平均氢同位素信息.

考虑到我们的采样点主要分布在海拔 1500~1750 m 之间的小范围区域内(约 0.5 km^2), 这一采样区域范围内的降水和温度显然不具有大的变化. 按照一般的垂直气温递减率(0.6℃ (100 m)$^{-1}$), 采样区域内的年平均温度变化不足 1.5℃. 同样, 采样区域范围内降水的氢同位素组成同样不应该具有较大的变化幅度. 在线计算(http://wateriso.eas.purdue.edu/waterisotopes/pages/data_access/form.html)的结果表明, 采样区域 1500 m 海拔高度上年均降水氢同位素组成值约为−75‰±4‰, 而 1750 m 约为−79‰±4‰. 看来, 温度、降水和降水氢同位素组成值以及上覆植被的光合作用类型都不是采样区域表土中长链正构烷烃加权平均$\delta D_{n\text{-alkanes}}$值具有较大变化幅度的主要原因. 不同深度土壤层中土壤水的氢同位素组成值(δD)被认为对现代植物长链正构烷烃$\delta D_{n\text{-alkanes}}$值具有较为重要的影响[11,17], 但这主要对木本植物而言, 考虑到采样区域为草地植被(无木本植物)以及该区域风化壳土壤层的厚度, 这种由不同深度土壤层土壤水δD 导致的重要影响在我们研究区域可能性不大. 对于现代植物的研究结果表明, 同一个植物种或者同一个植株, 其长链正构烷烃单体$\delta D_{n\text{-alkanes}}$值具有明显的季节变化, 其变化幅度通常可达 40‰[17,18], 然而, 由于我们采集的是表土样品, 其中的长链正构烷烃可能来自不同植物种的不同季节的混合, 不太可能在不同的样品当中记录了不同季节的变化特征. 因此, 我们推测, 导致这 12 个表土样品的长链正构烷烃加权平均$\delta D_{n\text{-alkanes}}$值将近 30‰的变化幅度的主要原因可能有两点: 其一, 每个采样点具体的植物种属构成可能稍有差别; 其二, 每个具体采样点的微观环境可能稍有差别, 包括微地形、微地貌等.

有关不同种属现代植物正构烷烃氢同位素组成具有较大幅度变化的结果已经有较多报道[10,14,19]. 如对北美大平原地区不同研究地点分布的 18 种 C_3 草本植物正构烷烃单体氢同位素的研究结果表明, 其 n-C_{27} 的$\delta D_{n\text{-alkanes}}$分布在−193‰~−262‰之间, 变化幅度为 69‰; n-C_{29}的$\delta D_{n\text{-alkanes}}$分布在−167‰~−275‰之间, 变化幅度为 108‰; n-C_{31} 的$\delta D_{n\text{-alkanes}}$分布在−174‰~−284‰之间, 变化幅度为 110‰; n-C_{33} 的$\delta D_{n\text{-alkanes}}$分布在−215‰~−253‰之间, 变化幅度为 38‰[19]. 对我国西北内陆干旱和半干旱地区不同地点分布的 5 种禾本科和 1 种菊科 C_3 草本植物正构烷烃单体氢同位素的研究结果表明, 其 n-C_{27} 的$\delta D_{n\text{-alkanes}}$分布在−107‰~−200‰之间, 变化幅度为 93‰; n-C_{29} 的$\delta D_{n\text{-alkanes}}$分布在−146‰~−205‰之间, 变化幅度为 59‰; n-C_{31} 的$\delta D_{n\text{-alkanes}}$分布在−149‰~−226‰之间, 变化幅度为 77‰; 三者的加权平均$\delta D_{n\text{-alkanes}}$值则分布在 134‰~−210‰之间, 变化幅度为 76‰[14]. 同样的具有较大变化幅度的结果还来自对日本和泰国一些现代植物的研究[10], 但由于这些植物分布在不同的研究地点, 其正构烷烃氢同位素组成变化可能受到了不同气候环境条件和降水氢同位素的影响. 因此, 我们选择同一个研究地点不同种属植物, 且主要是陆生草本植物的研究结果来和我们的结果进行一个详细的对比.

Bi 等[9]曾对我国广州华南植物园的 26 种现代植物进行了正构烷烃单体碳、氢同位素研究, 得到的 10

种现代草本植物的结果如图 4 所示. 这 10 种草本植物的 n-C_{27} 的 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 分布在−95‰~−233‰之间, 变化幅度为 138‰; n-C_{29} 的 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 分布在−95‰~−218‰之间, 变化幅度为 123‰; n-C_{31} 的 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 分布在−108‰~−216‰之间, 变化幅度为 108‰; n-C_{33} 的 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 分布在−124‰~−208‰之间, 变化幅度为 84‰. 由于这 10 种草本植物 4 个主要长链正构烷烃单体氢同位素的变化幅度最小都在 84‰, 从加权平均值的计算方法可知, 这 4 个主要正构烷烃加权平均 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 值的变化幅度应当大于 84‰, 可见同一地点不同草本植物之间正构烷烃单体氢同位素组成可以具有很大的变化幅度. 但由于这 10 种草本植物包括 3 种 C_3 草本植物和 7 种 C_4 草本植物, 不能完全排除光合作用类型的对同一地点现代草本植物正构烷烃氢同位素的影响, 因此, 我们进一步和同一研究地点多种现代 C_3 草本植物的研究结果来进行对比.

Hou 等[12]也曾对美国马萨诸塞州 Blood Pond 周边的 48 种现代陆生和水生 C_3 植物进行了详细的正构烷烃单体氢同位素研究, 包括 16 种草本植物(作者分为 9 种 herb 和 7 种 grass, 其中分别有 1 种 herb 和 1 种 grass 未能获得正构烷烃单体氢同位素数据), 这 16 种现代陆生 C_3 草本植物所获得的数据如图 4 所示, 其 n-C_{27} 的 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 分布在−171‰~−232‰之间, 变化幅度为 61‰; n-C_{29} 的 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 分布在−170‰~−232‰之间, 变化幅度为 62‰; n-C_{31} 的 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 分布在−156‰~−238‰之间, 变化幅度为 82‰. 可见, 这来自同一研究地点的 14 种 C_3 草本植物 3 个主要长链正构烷烃的加权平均 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 值变化幅度至少在 60‰以上. 从这些研究结果来看, 无论是同一个地点的不同草本植物, 还是同一个地点的不同 C_3 草本植物, 其长链正构烷烃单体氢同位素变化幅度都远大于我们所获得的单一 C_3 草地植被下表土相应长链正构烷烃单体氢同位素变化幅度(图 4). 事实上, 我们 12 个表土研究结果, 由于 D9 样品的 n-C_{27} 的 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 值异常偏正(−133.5‰, 图 4), 其他的数值基本上都分布在−180‰~−210‰之间, 计算得到的 n-C_{29}、n-C_{31} 和 n-C_{33} 的加权平均 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 值的变化幅度约为 25‰, 显然更加小于同一研究地点不同现代陆生 C_3 草本植物之间的正构烷烃单体氢同位素变化幅度. 尽管上述同一地点不同植物种属的研究结果并非直接来自我们的表土采样区域, 但由于同一地点不同植物种属之间的长链正构烷烃单体氢同位素组成具有较大变化幅度的结果已有较为广泛的报道, 可能表明这是一个广泛存在的事实, 因此, 我们认为这样的对比还是具有可行性的.

由于氢元素是自然界中原子量最小的元素, 其同位素之间的相对质量差异也是最大的, 从而其同位素分馏效应也最为显著. 微小的环境差异, 可能会导致氢同位素组成的较大差异. 因此, 我们研究区域每个具体采样点微小的地形、地貌的差异, 可能会导致大气降水的快速流失或暂时性富集, 从而影响植物所利用来源水的氢同位素组成, 并最终反映到采样点表土有机质正构烷烃氢同位素组成上面.

尽管上述的两点原因带有推测性质, 导致这 12 个表土长链正构烷烃氢同位素组成具有较大变化幅度的真正原因还需要更多的研究来证实. 但从已有证据来看, 研究区域的温度、降水量、大气降水氢同位素组成等环境条件不太可能是这 12 个表土长链正构烷烃氢同位素组成具有较大变化幅度的主要原因. 同样, 尽管不能完全排除研究区域就必定没有现代 C_4 植物存在, 但从获得的总有机质碳同位素和正构烷烃碳同位素组成来看, C_4 植物贡献极其微小是确定的; 至少, 从总有机质碳同位素和正构烷烃碳同位素很小的变化幅度来看, 这 12 个表土有机质的来源植被的光合作用类型构成是非常均一的; 这就说明光合作用类型也不是导致这 12 个表土长链正构烷烃氢同位素具有较大变化幅度的主要原因.

综上所述, 已有的研究结果表明同一地点不同草本植物或者不同现代陆生 C_3 草本植物之间的长链正构烷烃单体氢同位素可以具有很大的变化幅度(大于 60‰), 而我们来自同一地点 C_3 草地植被下的表土长链正构烷烃的变化幅度则相对要小得多(小于 30‰). 这说明不同植物种属之间的长链正构烷烃在表土当中混合之后, 其单体氢同位素差异可以在很大程度上得到缩减, 从而表明混合之后的长链正构烷烃单体氢同位素仍然具有记录气候环境或者降水氢同位素组成信息的潜力. 我们先前报道的中国东部从海南至黑龙江之间多个表土长链正构烷烃研究结果表明, 其 n-C_{27}、n-C_{29} 和 n-C_{31} 的加权平均 $\delta D_{n\text{-alkanes}}$ 值约分布在−160‰~−220‰之间(变化幅度约为 60‰), 且具有明显的随纬度升高而偏负的变化特征[28], 这些都说明了表土长链正构烷烃单体氢同位素记录大气降水氢同位素组成以及气候环境信息的潜力. 同时, 我们的结果也说明, 对于从沉积物中

获得的长链正构烷烃单体氢同位素数据的古气候、古环境解译必须非常小心. 尤其是具有原地有机质来源的陆相沉积物(如黄土/古土壤序列)的小幅度的长链正构烷烃氢同位素组成变化的解译. 因为其很可能没有记录到气候环境或者降水同位素变化信息, 而仅仅是植物种属构成的微小变化或者微观环境的改变而造成的.

4 结论

对从华北张家口市万全县大麻坪玄武岩风化壳草地植被下随机采集的 12 个表层土壤样品进行了总有机质碳同位素测量, 并进行了正构烷烃的抽提、分离、GC 分析和单体碳、氢同位素的 GC-IRMS 测量. 得到的总有机质碳同位素数据和主要长链正构烷烃单体碳同位素数据都较为偏负, 且变化幅度很小, 详细的数据分析表明这些土壤样品中有机质的来源植被可以视作由纯 C_3 植物构成, 至少表明我们所采集表土样品的有机质的来源植被的光合作用类型构成非常均一, 不具有较大的变化. 而我们采集的这 12 个表土样品, 其 4 个主要长链正构烷烃的加权平均氢同位素组成变化幅度稍小于 30‰. 由于采样区域空间范围很小且土壤层很薄, 因此气温、降水、降水氢同位素组成、上覆植被的光合作用类型以及不同土壤层土壤水的氢同位素组成看来都不是这些表土中长链正构烷烃单体氢同位素具有近 30‰变化幅度的主要影响因素. 先前对同一研究地点不同现代陆生 C_3 草本植物的研究结果表明, 其长链正构烷烃单体氢同位素可以具有很大的变化幅度(可达 60‰以上). 因此, 我们推测这 12 个表土样品中长链正构烷烃单体氢同位素组成的变化主要是由于不同采样点植物种属构成的微小差异和微观环境的差异导致的. 这一结果一方面说明同一地点不同植物种属来源的长链正构烷烃在表土当中混合之后, 其单体氢同位素之间的差异在较大程度上可以得到缩减, 表明表土长链正构烷烃单体氢同位素仍然具有记录气候环境或者降水氢同位素变化的潜力; 另一方面, 对于沉积物中高等植物来源长链正构烷烃单体氢同位素小幅度变化的古环境解译必须小心谨慎, 其很可能没有记录任何气候环境或者降水氢同位素变化, 而仅仅是相同的气候环境和降水氢同位素组成下, 植物种属构成和微观环境的差异而导致的.

致谢 感谢审稿人提出的修改建议.

参考文献

1 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. Geology, 2007, 35: 531–534

2 Pagani M, Pedentchouk N, Huber M, et al. Arctic hydrology during global warming at the Palaeocene/Eocene thermal maximum. Nature, 2006, 442: 671–675

3 Schefuss E, Schouten S, Schneider R R. Climatic controls on central African hydrology during the past 20000 years. Nature, 2005, 437: 1003–1006

4 Jahren A H, Byrne M C, Graham H V, et al. The environmental water of the middle Eocene Arctic: Evidence from δD, δ^{18}O and δ^{13}C within specific compounds. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 2009, 271: 96–103

5 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. Org Geochem, 2005, 36: 851–860

6 Seki O, Meyers P A, Kawamura K, et al. Hydrogen isotopic ratios of plant wax *n*-alkanes in a peat bog deposited in northeast China during the last 16 kyr. Org Geochem, 2009, 40: 671–677

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. Org Geochem, 2000, 31: 1053–1057

8 Xie S C, Nott C J, Avsejs L A, et al. Molecular and isotopic stratigraphy in an ombrotrophic mire for paleoclimate reconstruction. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68: 2849–2862

9 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. Org Geochem, 2005, 36: 1405–1417

10 Chikaraishi Y, Naraoka H. Compound-specific δD-δ^{13}C analyses of *n*-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. Phytochemistry,

2003, 63: 361–371
11 Chikaraishi Y, Naraoka H. Carbon and hydrogen isotope variation of plant biomarkers in a plant-soil system. Chem Geol, 2006, 231: 190–202
12 Hou J Z, D'Andrea W J, MacDonald D, et al. Hydrogen isotopic variability in leaf waxes among terrestrial and aquatic plants around Blood Pond, Massachusetts (USA). Org Geochem, 2007, 38: 977–984
13 Krull E, Sachse D, Mugler I, et al. Compound-specific δ^{13}C and δ^{2}H analyses of plant and soil organic matter: A preliminary assessment of the effects of vegetation change on ecosystem hydrology. Soil Biol Biochem, 2006, 38: 3211–3221
14 Liu W G, Yang H, Li L W. Hydrogen isotopic compositions of *n*-alkanes from terrestrial plants correlate with their ecological life forms. Oecologia, 2006, 150: 330–338
15 Mügler I, Sachse D, Werner M, et al. Effect of lake evaporation on δD values of lacustrine *n*-alkanes: A comparison of Nam Co (Tibetan Plateau) and Holzmaar (Germany). Org Geochem, 2008, 39: 711–729
16 Sachse D, Radke J, Gleixner G. δD values of individual *n*-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient—Implications for the sedimentary biomarker record. Org Geochem, 2006, 37: 469–483
17 Sachse D, Kahmen A, Gleixner G. Significant seasonal variation in the hydrogen isotopic composition of leaf-wax lipids for two deciduous tree ecosystems (*Fagus sylvativa* and *Acer pseudoplatanus*). Org Geochem, 2009, 40: 732–742
18 Sessions A L. Seasonal changes in D/H fractionation accompanying lipid biosynthesis in *Spartina alternflora*. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 70: 2153–2162
19 Smith F A, Freeman K H. Influence of physiology and climate on δD of leaf wax *n*-alkanes from C_3 and C_4 grasses. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 70: 1172–1187
20 Yang H, Leng Q. Molecular hydrogen isotope analysis of living and fossil plants—*Metasequoia* as an example. Prog Nat Sci, 2009, 19: 901–912
21 段毅, 吴保祥. 中国大陆主要植物中单体正构烷烃氢同位素组成及其与环境关系研究. 科学通报, 2008, 53: 2776–2781
22 Hou J Z, D'Andrea W J, Huang Y S. Can sedimentary leaf waxes record D/H ratios of continental precipitation? Field, model, and experimental assessments. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72: 3503–3517
23 Huang Y S, 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 Paleolimn, 2004, 31: 363–375
24 Sachse D, Radke J, Gleixner G. Hydrogen isotope ratios of recent lacustrine sedimentary *n*-alkanes record modern climate variability. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68: 4877–4889
25 Sauer P E, Eglinton T I, Hayes J M, et al. Compound-specific D/H ratios of lipid biomarkers from sediments as a proxy for environmental and climatic conditions. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65: 213–222
26 Seki O, Nakatsuka T, Shibata H, et al. A compound-specific *n*-alkane δ^{13}C and δD approach for assessing source and delivery processes of terrestrial organic matter within a forested watershed in northern Japan. Geochim Cosmochim Acta, 2010, 74: 599–613
27 Xia Z H, Xu B Q, Mügler I, et al. Hydrogen isotope ratios of terrigenous *n*-alkanes in lacustrine surface sediment of the Tibetan Plateau record the precipitation signal. Geochem J, 2008, 42: 331–338
28 Rao Z G, Zhu Z Y, Jia G D, et al. 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, 2009, 40: 922–930
29 Jia G D, Wei K, Chen F J, et al. Soil *n*-alkane δD vs. altitude gradients along Mount Gongga, China. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72: 5165–5174
30 Hou J, D'Andrea W J, MacDonald D, et al. Evidence for water use efficiency as an important factor in determining the δD values of tree leaf waxes. Org Geochem, 2007, 38: 1251–1255
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. 科学通报, 2008, 53: 2077–2084
32 Cranwell P A. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. Org Geochem, 1984, 7: 25–37
33 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. Chem Geol, 2006, 228: 197–208
34 Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments—II. Org Geochem, 1987, 11: 513–527
35 Rieley G, Collier R J, Jones D M, et al. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon isotope analyses of individual compounds. Nature, 1991, 352: 425–427

36 Rielley G, Collier R J, Jones D M, et al. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.—I: Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. Org Geochem, 1991, 17: 901–912
37 Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes. Science, 1967, 156: 1322–1334
38 O'Leary M H. Carbon isotope in photosynthesis. Bioscience, 1988, 38: 328–336
39 Farquhar G D, Ehleringer J R, Hubick K T. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. Annu Rev Plant Physiol Mol Biol, 1989, 40: 503–537
40 Stewart G R, Turnbull M H, Schmidt S, et al. ^{13}C natural abundance in plant communities along a rainfall gradient: A biological integrator of water availability. Aust J Plant Physiol, 1995, 22: 51–55
41 王国安, 韩家懋, 刘东生. 中国北方黄土区 C_3 草本植物碳同位素组成研究. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2003, 33: 550–556
42 王国安, 韩家懋, 周力平, 等. 中国北方黄土区 C_4 植物稳定碳同位素组成的研究. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2005, 35: 1174–1179
43 Melillo J M. Carbon and nitrogen dynamics along the decay continuum: Plant litter to soil organic matter. Plant Soil, 1989, 115: 189–198
44 Connin S L. Isotopic discrimination during long-term decomposition in an arid land ecosystem. Soil Biol Biochem, 2001, 33: 41–51
45 Tieszen L L, Reed B C, Bliss L B, et al. NDVI, C_3 and C_4 production and distributions in Great Plains grassland land cover classes. Ecol Appl, 1997, 7: 59–78
46 Bird M I, Pousai P. Variations of Delta ^{13}C in the surface soil organic carbon pool. Glob Biogeochem Cycle, 1997, 11: 313–322
47 顾兆炎, 刘强, 许冰, 等. 气候变化对黄土高原末次盛冰期以来的 C_3/C_4 植物相对丰度的控制. 科学通报, 2003, 48: 1458–1464
48 饶志国, 陈发虎, 曹洁, 等. 黄土高原西部地区末次冰期和全新世有机碳同位素变化与 C_3/C_4 植被类型转换研究. 第四纪研究, 2005, 25: 107–114
49 Collister J W, Rieley G, Stern B, et al. Compound-specific $\delta^{13}C$ analysis of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolism. Org Geochem, 1994, 21: 619–627
50 Rieley G, Collister J W, Stern B, et al. Gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry of leaf waxes *n*-alkanes from plants of differing carbon dioxide metabolisms. Rapid Commun Mass Spectrom, 1993, 7: 488–491
51 Brincat D, Yamada K, Ishiwatayi R, et al. Molecular-isotopic stratigraphy of long-chain *n*-alkanes in Lake Baikal Holocene and glacial age sediments. Org Geochem, 2000, 31: 287–294