中国科学: 地球科学 2010 年 第 40 卷 第 6 期: 745 ~ 750
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

若尔盖沼泽环境中植物和沉积单体正构烷烃氢同位素组成特征及其成因关系

段毅[①*], 郑朝阳[②], 吴保祥[①]

① 中国科学院地质与地球物理研究所油气资源研究中心, 兰州 730000;
② 西北大学地质学系, 西安 710069
* E-mail: duany@ns.lzb.ac.cn

收稿日期: 2009-06-07; 接受日期: 2010-03-18
国家自然科学基金(批准号: 40772069, 40642007)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2005CB422105)资助

摘要 为了认识沼泽典型沉积环境中沉积物和现代生物中正构烷烃氢同位素的内在联系, 应用 GC-IRMS 氢同位素分析技术, 对若尔盖沼泽现代草本植物、木本植物叶和沉积物中单体正构烷烃氢同位素进行了测定. 结果表明, 不同类型植物之间和同一类型植物不同种之间的正构烷烃氢同位素组成存在着明显的差别, 草本植物正构烷烃的δD 值(–254‰~–184‰)要比木本植物叶类的(–195‰~–142‰)低; 西藏蒿草正构烷烃的氢同位素组成要比早熟禾的轻. 若尔盖沼泽沉积物中正构烷烃δD 平均值都反映了它们的生物源为草本植物, 这与研究沼泽泥炭样品均由草本残骸组成相一致. 不同沉积物样品之间的正构烷烃氢同位素差别, 是由沉积环境和不同种类草本植物输入引起. 研究发现, 每个样品中单体正构烷烃的δD 与δ^{13}C 值之间存在一定的负相关, 并且利用正构烷烃δD 与δ^{13}C 值相关图可以区分植物种类.

关键词
沼泽环境
植物
沉积物
单体正构烷烃
氢同位素
成因关系

单体脂类氢同位素组成可以提供沉积正构烷烃的成因信息, 因此它在地球化学研究领域中具有广泛的应用前景[1~7]. 例如, 认识地质样品中有机质来源[5,7~9]及研究地区古环境[1,4,10~13]. 可是, 这种应用研究特别依赖于不同沉积环境中沉积单体脂类氢同位素与其生物先质成因关系研究资料的积累. 目前, 虽然已经对植物中长链正构烷烃的氢同位素进行了一些研究[8,12,14~16], 但是可以利用的现代沼泽植物和沉积有机质中单体脂类δD 资料都是有限的, 以致影响了沉积物单体脂类氢同位素组成的应用研究[17,18]. 另外, 将研究区生物和沉积物中脂类氢同位素组成进行对比研究, 是建立单体沉积脂类氢同位素与生物先质成因关系的重要途径, 但是沼泽沉积环境中这种对比研究还未见报道. 若尔盖沼泽位于青藏高原东部, 气候寒冷潮湿, 植物主要为草本植物, 木本植物分布极少, 具有特殊的生态环境. 本文研究了若尔盖沼泽草本植物、木本植物叶和沉积物中单体正构烷烃氢同位素组成特征, 讨论了沼泽环境沉积单体正构烷烃氢同位素与其生物先质的成因关系, 为沉积单体正构烷烃氢同位素的应用研究提供依据.

1 样品与分析

若尔盖沼泽地区在海拔 3450 m 左右, 自然生长

引用格式: Duan Y, Zheng C Y, Wu B X. Hydrogen isotopic characteristics and their genetic relationships for individual *n*-alkanes in plants and sediments from Zoigê marsh sedimentary environment. Sci China Earth Sci, 2010, doi: 10.1007/s11430-010-4009-9

的树木极少, 主要为草本植物, 西藏蒿草是目前若尔盖沼泽地区的优势植物. 2001年春天在若尔盖沼泽地区采集了西藏蒿草、早熟禾和柳树叶样品. 沉积物样品采自若尔盖沼泽地区花湖附近(样品号为 REG-H-1至REG-H-5)和十道班附近(样品号为REG-S-4), 为现代沼泽剖面样品, 包括沼泽泥和泥炭, 深度为 0.7~2.0 m. 采样地区海拔 3450 m, 气候寒冷潮湿, 年均气温0.7℃, 年均降雨量 650 mm, 相对湿度 78%. 现在生长的植物主要为草本植物, 也是形成泥炭的主要物质.

生物样品首先进行了挑选, 去除杂物, 并用自来水冲洗, 后用蒸馏水冲洗, 然后其与沉积物都在室温下自然凉干并粉碎至 100 目, 用二氯甲烷-甲醇(2∶1)溶剂进行索氏抽提. 抽提物过滤后蒸发至干, 然后用氧化铝/硅胶柱色谱进行分离, 饱和烃馏分用正已烷冲洗, 酮馏分用正已烷+10%乙酸乙酯冲洗, 醇馏分用正已烷+20%乙酸乙酯冲洗, 包含酸性组分的剩余部分用甲醇溶液冲洗.

饱和烃馏分用美国安捷伦科技公司(Agilent)制造的色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行分析鉴定. MS 为5973N, 离子源温度为 250℃, 电离电压为 70 eV. GC为 6890N, 色谱柱为 HP-5(30 m×0.32 mm), 固定相涂膜厚度 0.25 μm, 载气为 He, 起始温度 80℃, 以4℃/min 升温至 300℃, 然后恒温 30 min.

饱和烃馏分在气相色谱-高温热转变-同位素比值质谱议(GC-TC-IRMS)上进行了单体正构烷烃氢同位素测定. 气相色谱仪为 Finnigan COMBUSTION Ⅲ型, 同位素比值质谱仪为Delta plus XP 型. 单个化合物经气相色谱分离后依次进入热解装置, 并在 1440℃下定量分解转换为 H_2. 然后 H_2进入同位素比值质谱仪进行氢同位素组成的测定. 色谱柱为 SE-54 (60 m×0.32 mm i.d.×0.25 μm)型熔融石英毛细柱, 载气为He, 起始温度为 80℃, 以 3℃/min 升到 300℃, 然后恒温 30 min. 质谱通过调谐使 H_3因子小于 5; 大约每 6 个样品测定一次 H_3 因子, 以观察仪器的稳定性和保证数据的可靠性. 实验中大约 4 次样品分析测定 1次已知同位素组成的氢同位素标准(使用经典离线燃烧法测定 C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{23}, C_{28} 和 C_{32} 共 6 个烷烃化合物), 以保证氢同位素数据的重现性和准确性. 在每次样品分析中, 通过引入已知同位素组成的参考氢气来计算未知样品中单个化合物的氢同位素组成. 每个样品测定 1~3 次, 所有的氢同位素数据相对于VSMOW 表达, 在测定化合物具有良好的色谱分离和适合的强度下, 大多数实测正构烷烃标准偏差<5‰.

2 结果与讨论

2.1 植物单体正构烷烃氢同位素组成

研究样品中单体正构烷烃氢同位素测试结果列于表 1. 从表 1 中可以看出, 西藏蒿草(RP-1)中正构烷烃氢同位素组成分布在–251‰~–184‰之间, 平均为–203‰; 早熟禾样品(RP-6)中正构烷烃氢同位素组成分布为–254‰~–223‰之间, 平均为–234‰. 这说明, 在草本植物样品中, 早熟禾的正构烷烃氢同位素组成比西藏蒿草的轻. 木本植物叶(RP-4)样品中正构烷烃氢同位素组成较重, 为–195‰~–142‰, 平均为–171‰; 木本植物叶类与2个草本植物之间的正构烷烃平均δD值分别相差32‰和63‰. 它们氢同位素组成的差异特征与它们碳同位素的相一致, 例如上述木本植物叶类单体正构烷烃碳同位素组成平均比 2个草本植物的分别重 3‰和 4‰[18]. 一般来说, 植物中正构烷烃氢同位素组成受环境因素的影响, 这首先表现在受控于进入土壤系统的降水同位素, 并且它随着空间和季节不同而变化; 其次是土壤水和叶水的蒸发引起同位素的变化, 并且这种变化受气温、湿度和风速的影响. 所研究的植物都生长在相同的环境中, 不同种类植物中正构烷烃氢同位素组成明显的差异可能与植物叶的结构、生长形式和生物化学分馏有关. 草属于单叶植物, 并且草叶具有长的叶脉; 而树叶具有分支叶脉. 这种叶脉结构差异, 对叶水和植物组织氢同位素产生重要的影响[12]. 生物体内类脂物主要由乙酰辅酶 A 合成, 生物过程中用于还原的 NADPH(氧化还原辅酶尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸)等还原物质的氢同位素对类脂化合物氢同位素具有很大的影响, 而不同类型植物在类脂物合成过程中可能利用了在氢同位素方面具有差别的 NADPH[19]. 另外, 在草和树植物中, 由于树最高, 树叶中水的蒸发强于草, 而地表(或土壤)水的补给弱于草. 强的蒸发作用会使树叶中水富集重同位素, 而这种水被生物合成所利用[20], 这样树叶中正构烷烃氢同位素会比草的重. 在相同植物中, 不同碳数正构烷烃之间的δD 值相差 31‰~67‰; 偶碳数正构烷烃的氢同位素

表 1　生物和沉积物中单体正构烷烃参数及氢同位素组成(‰)[a)]

样品号	RP-1	RP-6	RP-4	REG-H-1	REG-H-2	REG-H-3	REG-H-5	REG-S-4
深度(cm)	–	–	–	70~90	130~150	160~170	180~200	180~200
样品类型	西藏蒿草	早熟禾	柳树叶	沼泽泥	泥炭	泥炭	泥炭	沼泽泥
C_{17}				−247	−194		−241	−206
C_{18}				−180	−173		−237	−191
C_{19}	−222			−177	−200			−204
C_{20}				−173	−193			−199
C_{21}	−251			−195	−216			−232
C_{22}			−174	−207	−215	−242	−254	−206
C_{23}	−191	−254	−184	−221	−212	−225	−249	−236
C_{24}			−170	−213	−213	−222	−248	−209
C_{25}	−191	−250	−195	−219	−213	−230	−239	−222
C_{26}			−149	−207	−210	−210	−238	−197
C_{27}	−184	−232	−186	−207	−198	−222	−237	−206
C_{28}				−195	−190	−194	−226	−197
C_{29}	−193	−225	−142	−190	−189	−215	−233	−199
C_{30}				−180	−182	−177	−223	−188
C_{31}	−188	−223		−194	−198	−211	−237	−201
C_{32}				−182	−217		−241	
C_{33}		−223		−194	−190	−196		−205
范围	−251~−184	−254~−223	−195~−142	−247~−180	−217~−173	−242~−177	−254~−226	−236~−188
平均值	−203	−234	−171	−199	−200	−213	−239	−206
烷烃差值	67	31	53	67	44	66	28	48
≥C_{21} 奇碳数平均值	−199	−234	−176	−203	−203	−216	−239	−214
平均偶/奇	无/−203	无/−234	−164/−177	−192/−205	−199/−201	−209/−216	−238/−239	−198/−212
奇偶平均值差			12	13	2	7	1	14
Paq				0.19	0.31	0.63	0.53	0.59
Pwax				0.85	0.79	0.48	0.57	0.51

a) Paq=(C_{23}+C_{25})/(C_{23}+C_{25} +C_{29}+C_{31}); Pwax=(C_{27} +C_{29}+C_{31})/(C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31})

略重于奇碳数正构烷烃(表 1). 在 RP-1 样中, C_{23}, C_{25}, C_{27} 和 C_{29} 烷烃几乎有同样的同位素值, 而 C_{19} 和 C_{21} 烷烃也具有相似同位素值, 但是这两组烷烃却具有不同的同位素值. 同一植物中不同碳数正构烷烃的氢同位素这些变化, 这可能指示它们具有不同的生化合成机制[19], 这是因为有机化合物在植物体内的合成位置及其所使用的酶都对其氢同位素有影响[2]. 同时, 在植物生长过程中, 不同生长条件(如季节差别)下形成的不同碳数正构烷烃比例的差异, 可以引起正构烷烃之间的氢同位素变化. 若尔盖沼泽地区不同季节气温差别较大(−29.6~23.6℃), 会引起植物不同碳数正构烷烃氢同位素组成的较大差异.

2.2　沉积单体正构烷烃氢同位素组成

如表 1 所示, 若尔盖沼泽地区花湖沼泽剖面中, 上层沼泽泥的正构烷烃氢同位素组成分布在−247‰~−180‰之间, 平均值为−199‰; 其下的 3 个泥炭样品中正构烷烃氢同位素组成分别为−217‰~−173‰, −242‰~−177‰ 和 −254‰~−226‰, 平均值分别为−200‰, −213‰和−239‰. 十道班沼泽剖面中沼泽泥的正构烷烃氢同位素组成分布在−236‰~−188‰之间, 平均值为−206‰, 在花湖沼泽剖面中沉积正构烷烃氢同位素组成范围内, 反映了若尔盖沼泽不同地区沉积正构烷烃氢同位素组成具有相似性. 在沼泽沉积样品中, 不同碳数正构烷烃之间的δD 值相差 28‰~67‰; 偶碳数正构烷烃的氢同位素略重于奇碳数正构烷烃, 两类正构烷烃δD 值的平均相差为 1‰~13‰(表 1), 这些氢同位素特征与所研究的植物中的氢同位素特征是一致的. 生物化学研究认为, 沉积物中短链正构烷烃来自菌藻类, 长链正构烷烃来自高等植物. 可是, 所研究样品中正构烷烃的氢同位素组成特征表明, 除了上述中等链长的正构烷氢同位素组成显示了有少量的细菌有机质加入外, 其他正构烷烃的氢同位素组成未表现出一定

的规律性, 说明它们具有相似的氢源和生物合成途径, 因此它们具有类似的成因, 主要来自高等植物, 这与沼泽沉积物中正构烷烃碳同位素研究结果是一致的[18].

随着埋深度增加, 花湖沼泽剖面中正构烷烃氢同位素平均值有规律的变轻. 造成这种现象的原因可能是: (1) 同位素交换反应. 在0~2.0 m早期成岩作用阶段, 若尔盖沼泽成岩水属于淡水, 它的氢同位素组成要比经过蒸发作用后的草和木本植物叶中的水轻, 通过氢同位素交换反应, 可以导致沉积物中正构烷烃氢同位素组成变轻. 但是, 有机质中氢是以C—H结合的, 键能较高, 在早期成岩作用阶段的低温条件下, 水难以与碳氢键结合的有机氢发生同位素交换. 因此, 这种可能性比较小. (2) 有机质源不同. 若尔盖沼泽沉积有机质主要来自草本植物, 由上述可知, 不同草本植物种的氢同位素组成差别明显, 因此不同地质时期各种草本植物对沉积有机质贡献不同, 可以引起其氢同位素组成差别. (3) 细菌有机质的加入. 一般来说, 在早期成岩阶段, 随着埋深, 细菌作用增强; 在若尔盖沼泽早期成岩作用阶段, 可以形成少量的细菌类并且随着埋深增加, 已被若尔盖沼泽沉积物的生物标志化合物研究所证实[21]. 这些生物在生长过程中利用了具有淡水特征的成岩水, 其中的正构烷烃氢同位素组成相对较轻. 一个明显的证据是, 在样品中富轻同位素的集中段在 C_{22}~C_{25} 正构烷烃之间, 并且在花湖沼泽剖面中, 从浅层样品至深层样品, C_{22}~C_{25} 正构烷烃氢同位素组成平均值分别为–215‰, –213‰, –230‰和–248‰, 它们与其样品中所有正构烷烃氢同位素平均值相比较, 分别轻16‰, 13‰, 17‰和9‰, 而这些中等链长的正构烷烃除了来自高等植物外, 还可以来自细菌[22]. (4) 降水量的影响. 根据降水量效应, 降水减少, 雨水的δD值增加[23]. 因此, 沉积物样品中正构烷烃氢同位素组成变重也有可能受到降水量的影响.

2.3 植物与沉积物中单体正构烷烃氢同位素成因关系

脂类生物标志化合物氢同位素地球化学研究经历极短, 但是它在油气地球化学和环境地球化学等领域已经显示了良好的应用前景. 可是要扩大这种应用, 必须解决其最基础最关键的科学问题, 即地质体中脂类生物标志化合物氢同位素的成因特征与机制. 地质体中单体脂类氢同位素与其母源生物的成因关系是这一科学问题的关键问题之一, 而这一问题只能通过不同现代沉积环境的生物体和沉积物中单体脂类生物标志化合物氢同位素的对比, 结合生物化学分馏和地质历史中环境因素影响的研究去认识. 沼泽是一个典型的沉积环境, 植物是其有机质的主要贡献者. 选择该沉积环境中植物和沉积物, 进行单体正构烷烃氢同位素成因关系的对比研究, 可以为其应用研究提供科学依据.

为了进行植物和沉积物中正构烷烃氢同位素对比研究, 计算了长链奇碳数正构烷烃($\geq C_{21}$)δD值平均值, 因为沉积物中长链奇碳数正构烷烃来自高等植物. 若尔盖沼泽位于中纬度, 现代气候寒冷潮湿, 海拔高, 水体属于淡水, 在这种环境下生长的草本植物单体长链奇碳数正构烷烃($\geq C_{21}$)δD值平均为–234‰~–199‰, 木本植物叶单体长链奇碳数正构烷烃平均δD值为–176‰, 可见草本植物长链正构烷烃具有轻的氢同位素组成. 沼泽沉积物中长链奇碳数正构烷烃δD值平均为–239‰~–203‰, 显示了其氢同位素组成较轻. 虽然地质历史中环境因素影响当时植物中正构烷烃氢同位素组成, 但是将所研究的沼泽沉积物中长链奇碳数正构烷烃δD值与植物的相比较, 可以认为草本植物是沉积物中正构烷烃的主要贡献者, 这与研究沼泽泥炭样品均由草本残骸组成相一致. 不同沉积物样品之间的正构烷烃氢同位素差别, 可能是环境因素影响和不同种类草本植物输入量差别的共同作用结果. 一般来说, 可以用表征沉积物中水生植物正构烷烃参数 Paq=(C_{23}+C_{25})/(C_{23}+C_{25}+C_{29}+C_{31})和陆生植物正构烷烃参数 Pwax=(C_{27}+C_{29}+C_{31})/(C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31})来估计沼泽环境地质历史中降水量的变化[24]. 高的Paq值和低的Pwax值反映了强的降水量, Paq值大于0.4就指示了水生植物在沼泽环境中是主要的. 从表 1 中可以看出, 沉积物样品REG-H-1和REG-H-2中正构烷烃平均δD值分别为–199‰和–200‰, 高于草本植物正构烷烃平均δD值. 但是, Paq值低, 分别为0.19和0.31; Pwax值高, 大于0.79, 反映了这个时期降水量小, 降水富集重的同位素, 使这两个样品中正构烷烃具有高的δD值. 沉积物样品REG-H-3, REG-H-5和REG-S-4中正构烷烃平均δD值分别为–213‰, –239‰和–206‰, 与草本植物正构烷烃平均的δD值类似. 但是, 这 3 个样品的Paq值分别为0.63, 0.53和0.59, 反映了这个时期降水

量大, 降水贫重的同位素, 使这些样品中正构烷烃具有相对低的δD 值. 同时, REG-H-5 样品 Paq 值低于同一剖面的 REG-H-3 样品, 可是前者的δD 值小于后者, 可能说明 REG-H-5 样品中不同种类草本植物的贡献与 REG-H-3 样品略有不同.

为了从样品中正构烷烃氢和碳同位素组成关系方面, 认识沼泽沉积物中单体正构烷烃氢同位素的成因, 我们对沉积物样品 REG-H-1, REG-H-2 和 REG-H-3 中正构烷烃碳同位素进行了分析, 并且结合以前植物样品正构烷烃碳同位素分析结果[18], 编制了样品中正构烷烃δD 值和δ^{13}C 值相关图. 从图 1 可以看出, 每个样品中正构烷烃δD 值和δ^{13}C 值之间存在着一定的负相关性. Bi 等[24]报道了在 C_3 植物中长链正构烷烃平均δ^{13}C 和δD 值之间存在着正相关性, 可是 Chikaraishi 和 Naraoka[25]在研究植物中正构烷烃碳氢同位素时没有观察到这种关系. 我们这次发现植物和沉积物中正构烷烃δD 值和δ^{13}C 值之间的负相关性原因还不清楚. 所研究植物样品正构烷烃δD 值和δ^{13}C 值的结合使用, 可以明显地将草本和木本植物区分开, 但是却不能证明沉积物中有机物的来源. 这表明单体正构烷烃氢同位素与碳同位素结合, 能更好地研究植物类型, 对于沉积有机生物源的研究还要结合环境影响因素的研究.

3　结论

若尔盖沼泽位于青藏高原, 具有寒冷和潮湿的气候特征; 泥炭形成物质主要为草本植物. 对草本植物和木本植物叶类中单体正构烷烃氢同位素进行了测定, 其正构烷烃δD 分别分布在–254‰~–184‰和–195‰~–142‰之间, 平均值分别为–234‰~–203‰和–171‰, 显示了木本植物中正构烷烃富集重同位素. 植物单体正构烷烃之间的氢同位素变化较大, 差值分布在 31‰~67‰之间; 偶碳数正构烷烃的氢同位素略重于奇碳数正构烷烃.

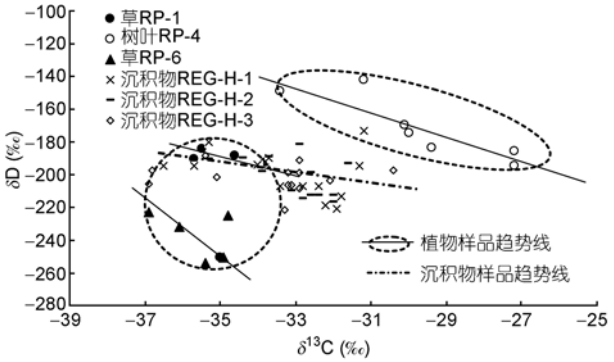

图 1　样品中单体正构烷烃氢和碳同位素组成相关图

沉积单体正构烷烃氢同位素与植物正构烷烃之间存在一定的成因关系. 沉积物中正构烷烃δD 值分布在–254‰~–173‰之间, 平均值为–239‰~–199‰, 主要与所研究的草本植物单体正构烷烃δD 值更接近, 说明这些样品中正构烷烃主要来自草本植物, 并且与研究沼泽泥炭均由草本残骸组成相一致. 不同沉积物样品之间的正构烷烃氢同位素差别, 可能是环境因素影响和不同种类草本植物输入量差别的共同作用结果. 研究发现, 每个样品中单体正构烷烃的δ^{13}C 值与δD 值之间存在一定的负相关性, 并且利用正构烷烃的δD 与δ^{13}C 值相关图可以区分植物种类. 同时, 沼泽沉积物中正构烷烃的氢同位素组成还与地质历史中各种环境因素有关, 在利用沉积物中正构烷烃氢同位素组成追溯其母源性质时, 要考虑这些影响因素.

参考文献

1　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

2　Sauer P E, Eglnton T I, Hayes J M, et al. Compound-specific D/H ratios of lipid biomarkers from sediments as a peoxy for envieonmental and climatic conditions. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65: 213—222

3　Yang H, Huang Y S. Preservation of lipid hydrogen isotope ratios in Miocene lacustrine sediments and plant fossils at Clarkia, northern Idaho, USA. Org Geochem, 2003, 34: 413—423

4　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

5　Li M W, Huang Y S, Obermajer M, et al. Individual alkanes as a new approach to petroleum correlation: Case studies from the Western Canada Sedimentary Basin. Org Geochem, 2001, 32: 1387—1399

6 Dawson D, Crice K, Wang S X, et al. Stable hydrogen isotopic compositions of hydrocarbons in torbanites (Late Carbonifierous to Late Permian) deposited under various climatic conditions. Org Geochem, 2004, 35: 189—197

7 熊永强, 耿安松, 潘长春, 等. 陆相有机质中单体烃的氢同位素组成特征. 石油勘探与开发, 2004, 31: 60—63

8 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

9 Chikaraishi Y, Naraoka H. Carbon and hydrogen isotope variation of plant biomarkers in a plant-soil system. Chem Geol, 2006, 231: 190—202

10 Huang Y, Shuman B, Wang Y, et al. Hydrogen isotope ratios of palmitic acid in lacustrine sediments record late Quaternary climate variations. Geology, 2002, 30: 1103—1106

11 Liu W, Huang Y. 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

12 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

13 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

14 Chikaraishi Y, Naraoka H, Poulson S R. Hydrogen and carbon isotopic fractionations of lipid biosyntheses among terrestrial (C_3, C_4 and CAM) and aquatic plants. Phytochemistry, 2004, 65: 1369—1381

15 Sessions A L. Seasonal changes in D/H fractionation accompanying lipid biosynthesis in *Spatina alterniflora*. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 70: 2153—2162

16 Pedentchouk N, Sumner W, Tipple B, et al. δ^{13}C and δD compositions of *n*-alkanes from modern angiosperms and conifers: An experimental set up in central Washington State, USA. Org Geochem, 2008, 39: 1066—1071

17 段毅, 宋金明, 张辉. 南沙海区生物单体脂类碳同位素研究. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2003, 33: 889—894

18 段毅, 张辉, 郑朝阳, 等. 沼泽沉积环境中植物和沉积脂类单体碳同位素组成特征及其成因关系研究. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2004, 34: 1151—1156

19 Sessions A L, Burgoyne T W, Schimmelmann A, et al. Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis. Org Geochem, 1999, 30: 1193—1200

20 Craig H, Gordon I, Results Y. Isotopic exchange effects in the evaporation of water, I. Low temperature experimental results. J Geophys Res, 1963, 68: 5079—5087

21 Duan Y, Ma L H. Lipid geochemistry in a sediment core from Ruoergai Marsh deposit (Eastern Qinghai-Tibet plateau, China). Org Geochem, 2001, 32: 1429—1442

22 Collister J W, Lichtfouse E, Hieshima G, et al. Partial resolution of sources of *n*-alkanes in the saline portion of the Parachute Creek Member River Formation (Piceance Creek Basin, Colorado). Org Geochem, 1994, 21: 645—659

23 卫克勤, 林瑞芬. 论季风气候对我国雨水同位素组成的影响. 地球化学, 1994, 23: 33—41

24 Bi X, Sheng G, Liu X, et al. Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes in plant leaf waxes. Org Geochem, 2005, 36: 1405—1417

25 Chikaraishi Y, Naraoka H. δ^{13}C and δD relationships among three *n*-alkyl compound classes (*n*-alkanoic acid, *n*-alkane and *n*-alkanol) of terrestrial higher plants. Org Geochem, 2007, 38: 198—215