

# 湖泊沉积物中正构烷烃和碳同位素的分布特征及其环境意义

欧杰,王延华,杨浩,王红,高文静,徐美娜

(南京师范大学地理科学学院,江苏省环境演变与生态建设重点实验室,江苏南京 210046)

[摘要] 正构烷烃碳分子及碳同位素的分布特征在环境领域的应用是目前全球变化研究的热点问题之一. 本文以湖泊沉积物为研究载体,综述了国内外利用正构烷烃及碳同位素技术在湖泊及其流域内生物源的识别、植被类型的判断及古植被、古气候的恢复和重建等方面的研究进展. 并且以石臼湖流域为例,探讨了运用该技术指示湖泊及其周围流域近现代气候与环境变化的可行性. 结果表明: (1) 石臼湖沉积物中正构烷烃化合物主要分布在  $nC_{23} \sim nC_{31}$ , 呈现明显的奇偶优势; (2) 从底层至表层,沉积物中高碳数正构烷烃的相对含量有逐渐减少的趋势,而低碳数正构烷烃含量逐渐增加. 据此可以初步推断,近百年来石臼湖流域内的陆生高等植被呈现出相对退化的趋势,而菌藻类和其他水生植物则相对增多,水体富营养化问题逐渐突显,生态环境不断恶化.

[关键词] 湖泊沉积物,正构烷烃,碳同位素,环境变化,石臼湖流域

[中图分类号] P593 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2012)03-0098-08

## Distribution Characteristics of $n$ -Alkanes and $\delta^{13}C$ in the Lake Sediments and Their Environmental Significance

Ou Jie, Wang Yanhua, Yang Hao, Wang Hong, Gao Wenjing, Xu Meina

(Jiangsu Key Laboratory of Environmental Change and Ecological Construction, School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

**Abstract:** In recent years, the application of  $n$ -alkanes carbon molecules and carbon isotopic distribution has been one of the hot issues in global change research in the field of environment. This paper summarized the achievements of domestic and foreign utilized the  $n$ -alkanes and  $\delta^{13}C$  in biological input identification, vegetation type judgment and recovery and reconstruction of paleovegetation and paleoclimate. The climate and environment changes in Lake Shijiu were discussed using  $n$ -alkanes and  $\delta^{13}C$ . The results show that the distribution of  $n$ -alkanes compounds in Shijiu Lake sediments is mainly derived from terrestrial higher vegetations, the most abundant components are  $nC_{27} \sim nC_{31}$ , which show a significant odd-even predominance. Besides, from the bottom to surface, the relative content of long chain  $n$ -alkanes in the sediments was decreased while the short chain  $n$ -alkanes was increased. It can be inferred that terrestrial higher vegetations in this basin were gradually decreased while algae and other macrophytes were gradually increased over the past century. This indicates that eutrophication phenomenon has highlighted and ecological environment is becoming worse in the Basin of Shijiu Lake recently.

**Key words:** lake sediments,  $n$ -alkanes,  $\delta^{13}C$ , environment change, Shijiu Lake

生物标志化合物(Biomarker)是指沉积物中来源于活的生物体,在有机质演化过程中具有一定的稳定性,没有或较少发生变化,基本上保存了原始生化组分的碳骨架,记载了原始生物母质特殊分子结构信息的有机化合物<sup>[1]</sup>. 湖泊沉积物是分子有机化学领域研究的重要载体,同其他自然记录相比,其具有存储信息量大、时间分辨率高和地理覆盖面广等优势<sup>[2]</sup>. 特别是湖泊沉积物中含有丰富的生物标志物,如正构烷

收稿日期: 2011-12-21.

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

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

烃、一元脂肪酸和一元脂肪醇等 这些分子标志物可以指示一定时期内湖泊及其周围流域气候和环境方面的变化状况<sup>[1-2]</sup>。

正构烷烃作为一种重要的分子标志物,在湖泊、河口三角洲、海洋和泥炭沉积物中广泛存在,其来源主要以生物体的贡献为主,还包括干酪根的热裂解以及成岩作用过程中其他有机物的演化等<sup>[3-4]</sup>。保存于沉积物中的正构烷烃,其分子中含有较高键能的碳-碳键,结构较为稳定,对周围的微生物作用具有较强的抵制力,一般不易发生降解,能够真实地反映生物体贡献的原始正构烷烃分布<sup>[1-5]</sup>。一定时期内,湖泊及周围流域气候和环境的变化很大程度上会影响活的生物体中正构烷烃的分布特征以及碳同位素值的变化。因此,湖泊沉积物中的正构烷烃记录着流域内与植被和气候相关的丰富的环境变化信息,其分布特征特别是碳同位素值的变化对恢复和重建流域周围气候和环境具有重要意义<sup>[6-8]</sup>。

本文在综述了国内外运用正构烷烃及碳同位素技术指示湖泊沉积物中有机质来源以及对流域内古植被和古气候进行恢复和重建的基础上,尝试将该方法应用到研究近现代湖泊沉积物,指示流域短时期内气候和环境的变化,并以南京石臼湖流域为例,探讨该研究方向的可行性。

## 1 正构烷烃及其单体碳同位素指示湖泊沉积物中有机质的来源

### 1.1 正构烷烃的分布特征识别有机质来源

正构烷烃广泛存在于细菌、藻类、大型水生植物以及高等植物等生物体中,来源于不同生物源的正构烷烃其组成和分布特征也不相同。湖泊沉积物中正构烷烃的碳数分布范围主要集中在  $nC_{16} \sim nC_{33}$ ,其中细菌和浮游藻类的正构烷烃碳数分布范围为  $nC_{15} \sim nC_{20}$ ,主峰碳大都为  $nC_{17}$  和  $nC_{19}$ ,没有明显的奇偶优势<sup>[9]</sup>;沉水、挺水及漂浮等大型水生植物的正构烷烃碳数分布范围为  $nC_{21} \sim nC_{25}$ ,其中在  $nC_{21}$ 、 $nC_{23}$  和  $nC_{25}$  处有最大丰度,奇偶优势相对于细菌和浮游藻类较明显一些<sup>[10]</sup>;陆生高等植物的正构烷烃碳数则主要分布在  $nC_{27} \sim nC_{33}$ ,由于其表皮蜡质层中含有大量的  $nC_{27}$ 、 $nC_{29}$  和  $nC_{31}$  等高碳数的正构烷烃,因此呈现出明显的奇偶优势<sup>[9,11]</sup>。正构烷烃的碳优势指数(CPI)和奇偶优势(OEP)通常可用来表征沉积物中不同生物源对有机质的贡献量,其值越大,奇偶优势越明显。通常,  $CPI_{27-33} > 5$  则表示该湖泊沉积物中的高碳数正构烷烃奇偶优势明显,并由此可以推断沉积物中有机质的来源主要是以陆生高等植物为主<sup>[9-11]</sup>。

在正构烷烃的气相色谱图上很容易区分出陆生高等植物来源的高碳数正构烷烃和水生生物来源的中低碳数的正构烷烃。前者为后峰型,并且高碳数部分呈现出明显的奇偶优势;后者为前峰型,奇偶优势不明显。当两种有机质来源同时存在时,则呈现出双峰型<sup>[1]</sup>。通常在营养程度较高的湖泊沉积物中,有机质的来源主要是以陆生高等植物为主,同时也伴随着细菌和以浮游藻类为主的初级生产力的贡献,因此气相色谱图多表现为双峰型,并且高碳数部分存在着明显的奇偶优势。

图1为南京石臼湖沉积物的典型气相色谱图,该图谱显示为双峰型,中低碳数部分以  $nC_{17}$ 、 $nC_{21}$ 、 $nC_{23}$  和  $nC_{25}$  为主峰,高碳数部分以  $nC_{27}$ 、 $nC_{29}$  和  $nC_{31}$  为主峰。低碳数部分  $nC_{17}$  的峰型突出说明了水生藻类和浮游细菌对有机质的贡献<sup>[9]</sup>,而  $nC_{21}$ 、 $nC_{23}$  和  $nC_{25}$  的峰型突出则可以解释为湖泊中沉水、挺水和漂浮等大型水生植物对有机质的贡献<sup>[10]</sup>;高碳数部分  $nC_{27}$ 、 $nC_{29}$  和  $nC_{31}$  的峰型突出,并且呈现出明显的奇偶优势,这表明了陆生高等植物对有机质的贡献<sup>[9,11]</sup>。这种现象在气候温暖湿润且富营养化较为严重的湖泊中表现得会更加明显,如滇池沉积物有机质来源以菌藻类为主,同时陆生高等植物输入也是其有机质来源的另一个重要方面<sup>[12]</sup>。而随着纬度或海拔的升高,气候条件会限制菌藻类和其他大型水生植物的生长,这些湖泊沉积物的色谱图主要表现为后峰型,即其有机质来源主要以陆生高等植物为主,而菌藻和湖泊中其他初级生产力的贡献则相对较少。图2为青藏高原察尔汗盐湖沉积物的典型气相色谱图<sup>[13]</sup>,从该图谱可以明显看出低碳数的峰型较弱,可能是因为高寒的气候条件不适合水生藻类和浮游细菌的大量生长;高碳数部分仍然以  $nC_{27}$ 、 $nC_{29}$  和  $nC_{31}$  为主峰,由此可见察尔汗盐湖有机质的来源主要是以陆生高等植物的输入为主。

### 1.2 正构烷烃单体碳同位素确定有机质来源

近年来,随着新型色谱-同位素比值质谱仪(VG Instruments Isoprime)的成功运用,使长链正构烷烃单体碳同位素( $\delta^{13}C_{n-alkanes}$ ) 在沉积物生物源的识别、 $C_3$  和  $C_4$  植被类型的区分及全球碳循环等研究中发挥

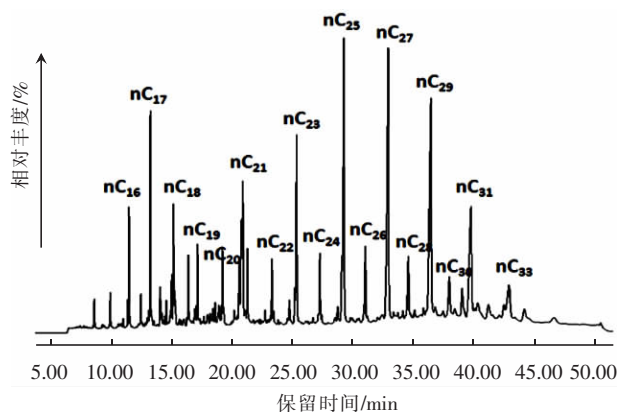


图1 石臼湖沉积物正构烷烃气相色谱图

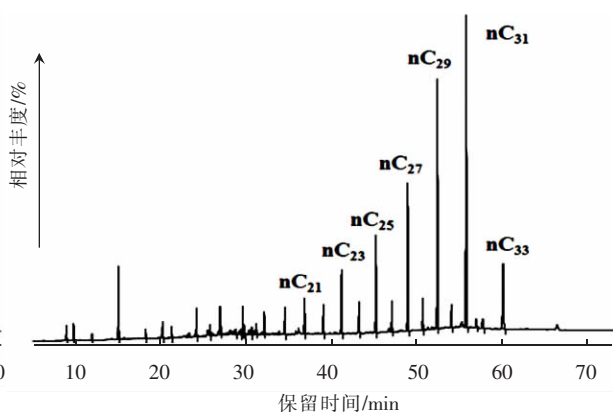
Fig.1 Gas chromatogram of *n*-alkanes in the sediments of Shijiu Lake

图2 察尔汗盐湖沉积物正构烷烃气相色谱图

Fig.2 Gas chromatogram of *n*-alkanes in the sediments of Qarhan Salt Lake

了重要作用。

正构烷烃的分布特征对追溯湖泊沉积物中有机质的来源以及恢复流域周围的气候和环境方面有着重要作用,但同时也存在着很大的争议<sup>[5]</sup>。首先,不同的生物体中可能存在着相同或相似的正构烷烃组成,这使得由众多生物来源所形成的湖泊沉积物难以区分具体的生物输入源。例如,湖泊中一些大型濒危水生植物,其正构烷烃的分布类似于陆生高等植物<sup>[10]</sup>;真菌孢子中同样含有以  $nC_{27}$ 、 $nC_{29}$  和  $nC_{31}$  为主峰碳的正构烷烃<sup>[14,15]</sup>;一些水生藻类也可以产生  $nC_{14} \sim nC_{32}$  正构烷烃化合物<sup>[16,17]</sup>等。其次,虽然正构烷烃含有结构稳定的碳-碳键,一般不易发生降解,但是随着沉积物埋藏时间的增加,特别是沉积后期的地热作用,使得部分正构烷烃会发生降解而遭到破坏,从而不能够准确地识别有机质的来源。因此,在利用正构烷烃组成和分布特征研究沉积物中有机质来源具有一定的不确定性。

湖泊沉积物中不同生物其  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  值存在着一定的差异,因此该研究在一定程度上弥补了运用正构烷烃分布特征示踪有机质来源中的不确定因素,对准确识别沉积物中的生物来源方面有着重要的意义。已有研究证实<sup>[18]</sup>,尽管沉积物中部分水生生物以及真菌孢子含有与陆生高等植物相似的正构烷烃组成,但它们的  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  值却存在着较大差异,即一些水生藻类和水生植物的  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  值较陆生高等植物的偏重。因此  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  在准确识别沉积物中有机质的来源方面有着巨大的潜力。

通过对湖泊沉积物中有机质来源的识别可以了解历史时期和现阶段湖泊中水生藻类、大型水生植物以及湖泊周围陆生高等植物的生长状况,据此可以掌握一定时期内湖泊及其周围流域气候和环境的变化情况。这在一定程度上可以防止水体富营养化的发生,同时能够为湖泊的治理及其流域内植被条件的改善提出合理的措施,促进湖泊持续健康地发展。

## 2 碳同位素值的分布特征指示流域内的植被类型

自上世纪60年代以来,大量研究结果显示陆生高等植物根据其自身光合作用方式的不同,可划分为  $C_3$  植物、 $C_4$  植物和 CAM 植物3大类,在同等外界环境条件下, $C_4$  植物比  $C_3$  植物能更高效地利用大气中的  $CO_2$ ,而 CAM 植物对  $CO_2$  的利用率则介于两者之间<sup>[19]</sup>。

有研究表明<sup>[20]</sup>,  $C_3$  和  $C_4$  植物产生的  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  值分别分布在  $-32\text{‰} \sim -39\text{‰}$  和  $-18\text{‰} \sim -22\text{‰}$ 。因此,应用二元模式估算长链正构烷烃中  $C_3$  植物和  $C_4$  植物的相对输入量时,可分别选取  $-32\text{‰}$  和  $-22\text{‰}$  作为纯  $C_3$  和纯  $C_4$  植物  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  组成的两端元值,并且将  $-27\text{‰}$  作为  $C_3$  和  $C_4$  植物互占优势的分界线:  $-27\text{‰} \sim -32\text{‰}$  范围内  $C_3$  植物占优势;  $-22\text{‰} \sim -27\text{‰}$  范围内  $C_4$  植物占优势。Deines 和 Farquhar 等人<sup>[7-8]</sup> 研究指出,现代  $C_3$  和  $C_4$  植物的总有机碳同位素值( $\delta^{13}C_{org}$ ) 分别分布在  $-20\text{‰} \sim -34\text{‰}$  和  $-9\text{‰} \sim -19\text{‰}$ , 均值分别为  $-27\text{‰}$  和  $-13\text{‰}$ 。考虑到植物体碳同位素的组成会随着周围环境条件的改变而变化,以及植物体在死亡埋藏后的地质过程也会造成碳同位素值的变化<sup>[21-23]</sup>,那么取  $-27\text{‰}$  和  $-13\text{‰}$  作为纯  $C_3$  和纯  $C_4$  植物的  $\delta^{13}C_{org}$  端元值不合适。顾兆炎<sup>[24]</sup> 等人在利用中国黄土/古土壤序列的  $\delta^{13}C_{org}$  估算历史

时期  $C_4$  植物相对生物量贡献时,结合了美国大平原和澳大利亚表土  $\delta^{13}C_{org}$  研究结果,在克服了上述影响植物体碳同位素值的变化因素后,分别将  $-24‰$  和  $-14‰$  作为纯  $C_3$  和纯  $C_4$  植物的  $\delta^{13}C_{org}$  端元值,并且将  $-19‰$  作为  $C_3$  和  $C_4$  植物占优势的分界线:  $-19‰ \sim -24‰$  范围内  $C_3$  植物占优势;  $-14‰ \sim -19‰$  范围内  $C_4$  植物占优势。

湖泊沉积物中的总有机碳同位素  $\delta^{13}C_{org}$  包含了来自陆生高等植物的长链正构烷烃碳同位素  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  的贡献以及来自细菌和以浮游藻类为代表的其他水生初级生产力的贡献。在研究陆地表层土壤沉积物和以陆生高等植物为主要输入源的湖泊沉积物时,可以发现  $\delta^{13}C_{org}$  和  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  具有明显的相关性,原因是这类沉积物中有机质的来源主要是以陆生高等植物为主,受水生生物的影响较少。例如,饶志国等人<sup>[25]</sup>在对比研究中国东部表土的  $\delta^{13}C_{org}$  和  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  时得出两者具有一致的空间变化趋势和显著的正相关性的结论,它们可以同等有效地作为上覆植被中  $C_3/C_4$  植物比例的指示器。而在研究一些以菌藻类水生生物为主要有机质来源的湖泊沉积物时,两者相关性则可能体现的并不明显,对这类湖泊沉积物的研究还是应该采用  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  估算周围区域  $C_3$  和  $C_4$  植物的相对输入贡献量更加准确。

### 3 正构烷烃及其单体碳同位素指示流域内气候环境变化的意义

#### 3.1 正构烷烃的分布特征指示气候环境的变化

湖泊沉积物中正构烷烃的分布特征除了具有可以识别有机质来源的意义外,同时对源区的气候和环境方面的变化也具有重要的指示作用。源区风力的强弱、冰雪的覆盖程度、干旱程度、大气环流的变化、风尘通量以及风尘中包含有机质的量等都会对植物体内正构烷烃的分布特征产生影响<sup>[26]</sup>。测定沉积物中不同碳数正构烷烃的绝对含量对反演湖泊及周围流域的气候和环境有一定的指示作用。例如,  $nC_{29}$  作为一个判断风力强度的指标在海洋沉积物的研究中得到了证实:气候寒冷干燥,  $nC_{29}$  含量高,风力强;气候温暖湿润,  $nC_{29}$  含量低,风力弱<sup>[27-28]</sup>。这项指标也可以应用到大型湖泊中,通过  $nC_{29}$  的绝对含量反映湖泊周围气候和环境的差异。

根据国内外大量研究显示<sup>[6]</sup>,当草本植物占优势时,气候趋向温暖湿润,  $nC_{31}$  是主要的正构烷烃化合物;当木本植物占优势时,气候趋向寒冷干燥,正构烷烃化合物则以  $nC_{27}$  或  $nC_{29}$  为主。  $nC_{27}/nC_{31}$  指示木本植物和草本植物相对含量的变化已经得到了广泛的认同,它可以反映出一定时期流域内的气候变化所引起的植被变化情况:比值增加,草本植物向木本植物过渡;比值减小,木本植物向草本植物过渡<sup>[11 29-31]</sup>。然而,部分研究采用  $nC_{29}/nC_{31}$  或  $(nC_{27} + nC_{29})/2(nC_{31})$  代替  $nC_{27}/nC_{31}$ ,这一方面取决于研究区域所处的一个气候环境所造成的沉积物中高碳数正构烷烃的含量的差异,另一方面还需要结合正构烷烃单体碳同位素的数据进行综合分析。例如,吕晓霞等人<sup>[32]</sup>在研究长江口沉积物中正构烷烃的分布特征时,就采用了  $nC_{29}/nC_{31}$  来反映木本植物和草本植物的相对变化,而房吉敦等人<sup>[12]</sup>在研究滇池湖泊中游离类脂物的有机地球化学特征时,采用  $(nC_{27} + nC_{29})/2(nC_{31})$  来反映木本植物和草本植物的相对输入量。

此外,湖泊沉积物中长链正构烷烃的平均碳链长度 ( $ACL_{27-33}$ ) 也可以用来指示沉积物中草本植物和木本植物的相对输入贡献,从而对指示流域内气候和环境的变化有一定的意义。一方面有研究指出<sup>[33]</sup>,植物叶片表皮蜡质中的正构烷烃对温度的变化有明显的响应:流域内温度升高,  $ACL_{27-33}$  值也会伴随着增大;反之,温度降低时,  $ACL_{27-33}$  值则会减小。另一方面,根据 Jeng 等人<sup>[34]</sup>研究显示,草本植物的  $ACL_{27-33}$  值比木本植物的  $ACL_{27-33}$  值高。因此,  $ACL_{27-33}$  值增大,表示草本植物所占的比例较木本植物多,气候趋向温暖湿润;  $ACL_{27-33}$  值减小,木本植物所占比例大,气候趋向寒冷干燥。从以上两个方面可以看出,  $ACL_{27-33}$  值的变化可以反映流域内植被和气候的变化。

#### 3.2 正构烷烃单体碳同位素指示气候环境的变化

环境条件决定着不同光合作用类型植物的分布。因此,  $C_3$  和  $C_4$  植物根据其不同的光合作用方式,适合在不同的气候和环境条件下生存。  $C_4$  植物一般分布于高温、强光和干旱的气候环境,而  $C_3$  植物则多分布于温度较低、日照不强和湿润的气候环境。近年来,大量的研究将某一时期内  $C_4$  植物的扩张归因为气候因素的影响,即流域内降水量和温度的变化。例如,晚中新世以来,印度次大陆的发生于约 7 Ma ~ 7.5 Ma 之间的显著  $C_4$  植物扩张近来被认为是流域内水文条件的变化,尤其是气候干旱所造成的;在冰期/间冰期

尺度上,最新的研究结果将低纬度地区末次冰期  $C_4$  植物的扩张归因于气候因素的变化<sup>[25,35-36]</sup>。由此可见,温度、降水量和光照是制约  $C_4$  植物分布的3个重要的生态因子。

大量研究已经证实<sup>[20-25]</sup>,沉积物中  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  和  $\delta^{13}C_{org}$  值在一定程度上都能够用来确定陆生高等植物的植被类型。但是在湖泊沉积物中由于受到大量的细菌和浮游藻类以及其他水生植物的影响,通常用  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  确定陆生高等植物的植被类型更加准确和科学。总体而言,  $C_3$  植物的  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  值较为偏负,而  $C_4$  植物的  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  值较为偏正。通过测定湖泊沉积物中  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  值可以确定该流域内是  $C_3$  或是  $C_4$  植物占优势,从而可以通过流域内的植被情况反演该区域气候和环境变化信息。如果一定时期内  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  值比较偏负,说明  $C_3$  植物占优势,那么这段时期流域内的气候条件通常以低温、湿润为主;反之,  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  值比较偏正,说明  $C_4$  植物占优势,那么这段时期流域内的气候条件则多为高温、干旱。由此可见,  $\delta^{13}C_{n-alkanes}$  值的变化可以反映湖泊周围气候和环境条件的变化。然而,用植被类型反演气候和环境变化信息也存在一定的局限性。例如,  $C_3$  植物可能生长在温度较高但降水量较为充沛的低纬度地区,而  $C_4$  植物也可能生长在气候干旱、温度偏低的中纬度地区。因此,用植被类型反演气候信息时要综合考虑各方面的环境因素,这样才能更加准确地了解流域内的植被和气候状况,从而为今后流域内气候和环境的改善提供合理的依据。

## 4 探讨运用正构烷烃及碳同位素技术指示石臼湖流域环境变化的可行性

### 4.1 流域概况及样品采集分析

石臼湖位于南京市溧水县、高淳县和马鞍山市当涂县3县的交界处,又名北湖,面积 207.65 km<sup>2</sup>,属长江水系,主要靠长江水的补给。冬春季节,由于流域内气候条件干旱导致该湖进入枯水期,湖水几乎干涸;而在丰水期的夏季,受到长江水的充分补给,石臼湖也相应进入丰水期。近年来,长江流域出现极端气候的概率明显增加,如1998年的洪水灾害、2008年的雪灾以及2011年出现的流域内大范围旱灾等。这些极端气候的频频出现表明长江流域内生态环境不断恶化。特别是今年冬春季节长江中下游地区出现的旱灾,导致了鄱阳湖、洪湖在内的多个淡水湖近乎干涸,给相关的农业和养殖产业造成了严重的损失。因此,研究流域内气候和生态环境变化刻不容缓。

本研究趁大旱之际,于2011年5月采集了石臼湖沉积物样品,欲进行有机地球化学方面的实验,旨在利用相关指标探讨流域内近百年来植被和气候等方面的环境变化。本次采样选取了无人扰动过的3个20 cm × 30 cm 的实验样区。采集沉积物样品时,采样用的铁铲事先清洗干净,凡是样品要接触的地方,手及其他物品都避免直接与之接触。采样时,首先去除掉沉积物表面薄薄的一层,然后采集0 cm ~ 30 cm 之间的沉积物全土样品,分层样每层厚度0.5 cm。样品采完称湿重后立即置于冰上,运至实验室放于-40℃冷藏。选取其中一个采样点的样品,冷冻干燥后,称取30 g 样品磨碎至200目,加二氯甲烷/甲醇(97:3)混合溶剂索氏抽提72 h。抽提液经过旋转、蒸发及浓缩后,用氧化铝/硅胶柱分离出烷烃组分,运用HP 6890 II型气相色谱仪对60个样品进行正构烷烃分布特征的测定。

### 4.2 实验结果与可行性探讨

通过研究得到石臼湖沉积物中有机质的来源主要是以陆生高等植物为主,也有部分来源于藻类和其他水生生物的贡献;同时,随着埋藏深度的变化,正构烷烃各组分的含量也会发生变化(图3)。总体而言,从沉积物底部到顶部(30 cm ~ 0 cm),中低碳数正构烷烃( $nC_{17}$ 、 $nC_{19}$ 、 $nC_{21}$ 、 $nC_{23}$  和  $nC_{25}$ ) 的相对含量总体呈现上升趋势,而高碳数正构烷烃( $nC_{27}$ 、 $nC_{29}$ 、 $nC_{31}$  和  $nC_{33}$ ) 的相对含量总体则呈现下降趋势(图4)。由此可以推断,此沉积时段流域内高等植被逐渐退化,藻类和其他水生植物快速增长,湖泊的富营养化问题逐渐凸显。

为了进一步研究石臼湖流域富营养化与环境退化问题,本研究采用过硫酸盐消化法对样品进行全氮的测定。结果显示,从沉积物底部到顶部(30 cm ~ 0 cm),全氮含量显著增加,特别是在表层(10 cm ~ 0 cm)含量较高(图5)。此实验结果同运用正构烷烃分布特征得出的结果较为吻合。由以上结论可以初步推断,近百年来石臼湖流域的植被与气候环境呈现出明显的退化趋势;同时也表明运用正构烷烃及单体碳同位素分布特征示踪流域内短期气候和环境方面的变化是可行的。

然而,仅仅通过研究沉积物中正构烷烃的分布特征很难详细地描述该流域内近百年来发生的具体气

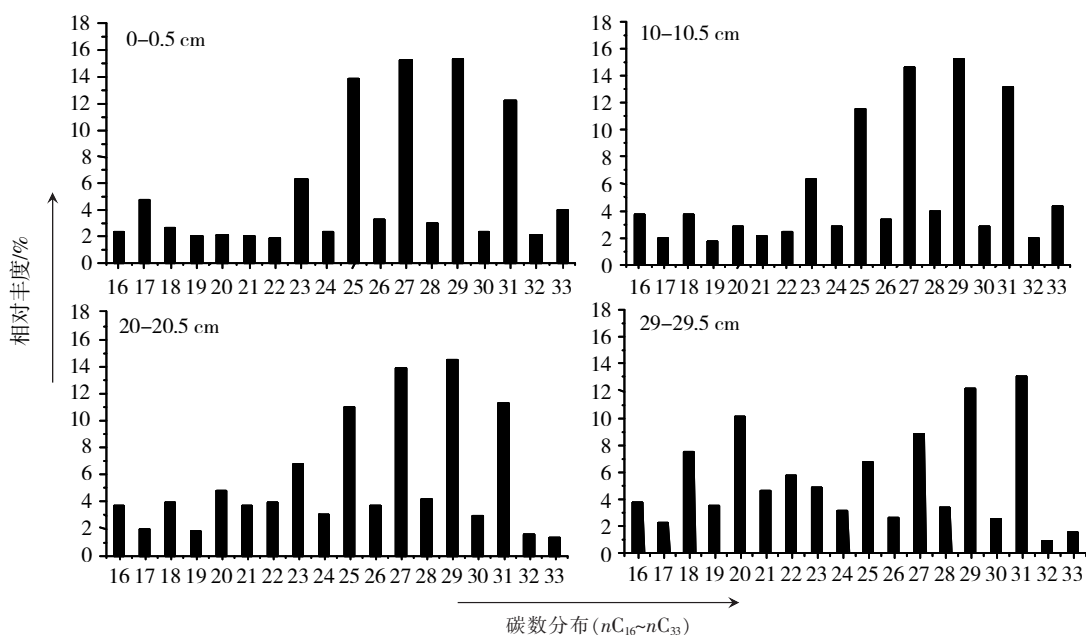


图 3 石臼湖沉积物中 4 个典型样品的正构烷烃碳数分布图

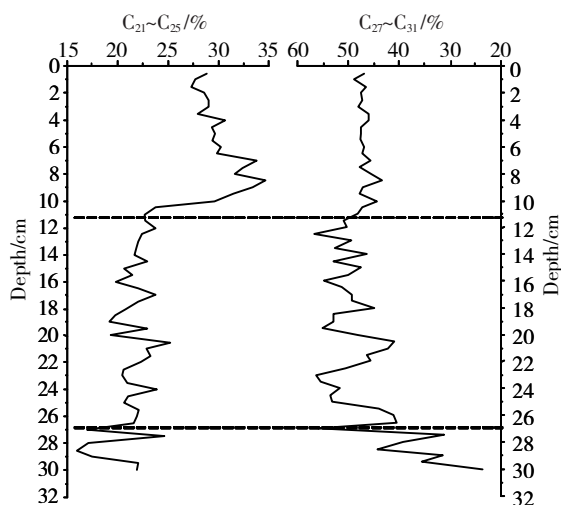
 Fig.3 Four typical *n*-alkanes distribution pictures in the sediments of Shijiu Lake


图 4 短链与长链奇数碳正构烷烃分别占总的可抽提有机质相对百分含量的剖面变化

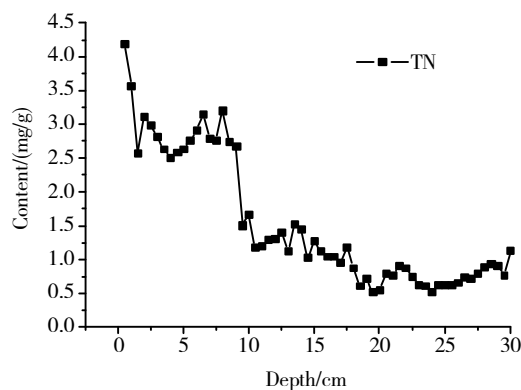
 Fig.4 Profile distributions of relative content of short-chain and long-chain odd *n*-alkanes account for total extractable organic matter respectively


图 5 石臼湖沉积物全氮含量随深度的剖面变化

Fig.5 Profile distributions of total nitrogen in the sediments of Shijiu Lake

候和环境方面的变化. 因此, 此研究还应该结合正构烷烃单体碳同位素及 $^{210}\text{Pb}$  定年对沉积物样品进行综合示踪分析, 这样才能准确得到近阶段石臼湖流域气候和环境的变化信息, 从而为恢复和改善流域内的植被和气候环境提供理论依据.

## 5 结论与展望

综上所述, 正构烷烃及其单体碳同位素分布特征的联合应用, 在准确识别湖泊沉积物中有机质来源、确定流域内  $\text{C}_3$  和  $\text{C}_4$  植物类型以及研究全球碳循环等方面已经取得了一定的成就. 这些指标为流域内植被的演替以及气候和环境的恢复提供了重要的依据. 通过对石臼湖流域沉积物正构烷烃碳分子组合的初步研究验证了将该技术应用于指示流域内短期气候和环境变化的可行性. 在此基础上, 还应深入对正构烷烃单体碳同位素以及总有机碳、氮及其同位素展开研究, 确定不同时期流域内的植被类型情况以及水体富

营养化的程度,探讨人类活动对该流域植被及气候环境变化的影响。

目前大量的研究主要是针对湖泊沉积物和近海沉积物等局部流域展开的,这对全面研究全球植被和气候的变迁存在一定的局限性。此外,由于受到大气压力和温度以及由它们所控制的不同来源的有机质3方面因素的影响,使得碳同位素在解释植被和气候问题上存在着复杂性和不确定性。但是随着科学技术的发展,今后可以开展正构烷烃及其单体碳同位素与其他技术(如氢同位素、氮同位素等)的联合应用,这样可以更加全面准确地掌握流域内气候和环境变化方面的信息,从而为改善各地区各流域的环境做出贡献。

### [参考文献]

- [1] 王启军,陈建渝. 油气地球化学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1988: 97-98.
- [2] 杨忠芳,朱立,陈岳龙. 现代环境地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1999: 151-152.
- [3] Tissot B, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence[M]. Berlin: Springer, 1984.
- [4] Lichfouse E, Collister J W. Tracing biogenic links of natural organic substances at the molecular level with stable carbon isotopes: *n*-alkanes and *n*-alkanoic acids from sediments[J]. Tetrahedron Lett, 1992, 33(52): 8 093-8 094.
- [5] 郑艳红,程鹏,周卫建. 正构烷烃及单体碳同位素的古植被与古气候意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2005, 25(1): 99-104.
- [6] Meyers P A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter[J]. Chemical Geology, 1994, 114(3/4): 289-302.
- [7] Hu J F, Sun X S, Peng P A, et al. Spatial and temporal variation of organic carbon in the northern South China Sea revealed by sedimentary records[J]. Quaternary International, 2009, 206(1/2): 46-51.
- [8] 郭金春,马海州. 湖泊生物标志物与古气候环境变化的研究进展[J]. 盐湖研究, 2008, 16(4): 52-58.
- [9] Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II[J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(6): 513-527.
- [10] Ficken K J, Barber K E, Eglinton G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged floating freshwater aquatic macrophytes[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(7/8): 745-749.
- [11] Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes[J]. Science, 1967, 156(3780): 1 322-1 334.
- [12] 房吉敦,吴丰昌,熊永强,等. 滇池湖泊沉积物中游离类脂物的有机地球化学特征[J]. 地球化学, 2009, 38(1): 96-104.
- [13] 郭金春,刘清浩,马海州,等. 察尔汗盐湖正构烷烃和单体碳同位素分布特征及其古植被意义[J]. 地球化学, 2010, 39(6): 566-573.
- [14] Weete J D. Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes[M]. Amsterdam: Elsevier, 1976, 349-418.
- [15] Huang Y, Bol R, Harkness D D, et al. Post-glacial variations in distributions,  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$  contents of aliphatic hydrocarbons and bulk organic matter in three types of British acid upland soils[J]. Organic Geochemistry, 1996, 24(3): 273-287.
- [16] Albro P W. Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes[M]. Amsterdam: Elsevier, 1976, 419-445.
- [17] Gelpi E, Schneider H, Mann J, et al. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae[J]. Phytochemical Analysis, 1970, 9(3): 603-612.
- [18] Lichtfouse E, Derenne S, Mariotti A, et al. Possible algal origin of long chain odd *n*-alkanes in immature sediments as revealed by distributions and carbon isotope ratios[J]. Organic Geochemistry, 1994, 22(6): 1 023-1 027.
- [19] 牛书丽,蒋高明,李永庚.  $\text{C}_3$  与  $\text{C}_4$  植物的环境调控[J]. 生态学报, 2004, 24(2): 308-314.
- [20] Collister J W, Rieley G, Stern B, et al. Compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  analysis of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolism. [J]. Organic Geochemistry, 1994, 21(6/7): 619-627.
- [21] 王国安,韩家懋. 中国西北  $\text{C}_3$  植物的碳同位素组成与年降雨量关系初探[J]. 地质科学, 2001, 36(4): 494-499.
- [22] 王国安,韩家懋,周力平. 中国北方  $\text{C}_3$  植物碳同位素组成与年均温度关系[J]. 中国地质, 2002, 29(1): 55-57.
- [23] Melillo J M. Carbon and nitrogen dynamics along the decay continuum: Plant litter to soil organic matter[J]. Plant Soil, 1989, 115(2): 189-198.
- [24] 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  $\text{C}_3/\text{C}_4$  植物相对丰度的控制[J]. 科学通报, 2003, 48(13): 1 458-1 464.
- [25] 饶志国,贾国东,朱照宇,等. 中国东部表土总有机碳同位素和长链正构烷烃碳同位素对比研究及其意义[J]. 科学通报, 2008, 53(17): 2 077-2 084.
- [26] Rieley G, Welker J M, Callaghan T V, et al. Epicuticular waxes of two arctic species: Compositional differences in relation



- to winter snow cover[J]. *Phytochemistry* ,1995 ,38( 1) : 45-52.
- [27] Madureira L A S , van Kreveland S A. Late Quaternary high-resolution biomarker and other sedimentary climate proxies in a northeast Atlantic core[J]. *Paleoceanography* ,1997 ,12( 2) : 255-269.
- [28] Ishiwatari R , Hirakawa Y. Organic geochemistry of the Japan Sea sediments-I: bulk organic matter and hydrocarbon analyses of Core KH2793 , C<sub>23</sub> from the Oki Ridge for paleoenvironment assessments [J]. *Journal of Ocean ography* ,1994 ,50 ( 2) : 179-195.
- [29] Cranwell P A. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad , a small productive lake [J]. *Organic Geochemistry* , 1984 ,7( 1) : 25-37.
- [30] Huang Y S , Street-Perrott F A , Perrott R-A , et al. Glacial-interglacial environmental changes inferred from molecular and compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  analyses of sedminents from Sacred Lake , Mt Kenya [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,1999 , 63( 9) : 1 383-1 404.
- [31] Rielley G , Collier R J , Jones D M , et al. The biogeochemistry of Ellesmere Lake , UK-Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record [J]. *Organic Geochemistry* ,1991 ,17( 6) : 901-912.
- [32] 吕晓霞 翟世奎. 长江口沉积物中正构烷烃的分布特征及其环境指示意义 [J]. *环境科学学报* ,2008 ,28( 6) : 1 221-1 226.
- [33] 蒲阳 张虎才 王永莉 等. 青藏高原冰蚀湖沉积物正构烷烃记录的气候和环境变化信息: 以希门错为例 [J]. *科学通报* ,2011 ,14 ( 56) : 1 132-1 139.
- [34] Jeng W L. Higher plant *n*-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments [J]. *Mar Chem* ,2006 ,102( 3/4) : 242-251.
- [35] Huang Y S , Clemens S C , Liu W G , et al. Large-scale hydrological change drove the late Miocene C<sub>4</sub> plant expansion in the Himalayan foreland and Arabian Penninsula [J]. *Geology* ,2007 ,36( 6) : 531-534.
- [36] Mora G , Pratt L M. Carbon isotopic evidence from paleosols for mixed C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> vegetation in the Bogota Basin , Colombia [J]. *Quaternary Science Reviews* ,2002 ,31( 7/8) : 985-995.

[责任编辑: 黄 敏]