

水体沉积物中有机碳和有机分子碳稳定同位素研究进展

Progress in carbon stable isotope research of organic carbon in aquatic sediments

薛博¹, 严重玲¹, 傅强²

(1. 厦门大学 生命科学学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 化学与化工学院, 福建 厦门 361005)

中图分类号: P59; P736 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2007)06-0087-05

有机碳是指存在于沉积物总有机质(TOC)中的碳。由于同位素之间的物理、化学性质的不同,生物在生存活动过程利用环境中碳的同时改变了其同位素的比值,即产生同位素效应(isotopic effect)。通过检测来自于生物有机质中的碳同位素比值,就有可能对沉积物所在地的环境变化信息进行重建,有机碳同位素的研究成果已在全球碳循环、古气候变化、生物演化、地层对比研究等领域得到了应用。水体沉积物能够较好地保存环境中的有机质信息,以及良好的时间次序^[1]。水体沉积物中有机碳和有机分子碳的碳同位素研究为研究近百万年来全球及局部地区古气候变化,追踪沉积物中有机质的生物先质来源,了解过去环境中生态系统状况等环境提供了良好方法^[2-6]。

通常研究的水体沉积物主要分为海洋沉积物(marine sediments)和湖泊沉积物(lacustrine sediments)。对于自全新世以来的气候环境变化,最初大多是通过海洋沉积物中有机物的同位素分析得到的,但是海洋沉积物不能反映内陆的气候、环境变化。而通过研究湖泊沉积物则可以获得相关地区过去诸如气温、湿度、植被覆盖等环境信息^[7]。并且当沉积物中存在有大量有机物质时,其同位素分馏特征受地球化学过程的影响是较小的^[8]。

用于稳定碳同位素研究的基本理论是基于以下基本规则的:(1)同位素比值(isotope ratio)与同位素判别值(carbon isotope discrimination value)。一般定义 R 为某一元素的重同位素原子与轻同位素原子丰度之比,但由于 R 极难测定,因此实际采用相对测量法是将待测品(S_a)的同位素比值 R_{S_a} 与一标准物质的同位素比值 R_{S_t} 作比较,其结果即为样品的值,就碳而言,其同位素比值可表示为:

$$^{13}\text{C}(\text{‰}) = [(m^{13}\text{C}_{S_a} / m^{12}\text{C}_{S_a}) / (m^{13}\text{C}_{S_t} / m^{12}\text{C}_{S_t})] \quad (1)$$

式中, $m^{13}\text{C}_{S_a}$ 表示待测品¹³C的质量,其余以此类推。碳同位素分析国际通用的标准样品为 PDB (Pee Dee Belemnite), 是美国南卡罗来纳州白垩皮狄组拟箭石化石。而碳同位素判别值与¹³C的关系可表示

为:

$$= (^{13}\text{C}_{\text{源}} - ^{13}\text{C}_{\text{产物}}) / [1 + (^{13}\text{C}_{\text{源}} / 1000)] \quad (2)$$

对于不同的生物来说,通常具有不同的碳同位素比值, Mook 和 Tan 1991 年研究表明陆生以 C_3 途径进行光合作用的植物富集的¹³C 大约是 -25‰~-29‰, Smith 和 Epstein 1971 年研究认为 C_4 植物的¹³C 在 -10‰~-16‰之间; Pfeiffer 和 Janssen 1993 年研究表明景天科代谢植物(CAM 植物)的¹³C 从 -10‰到 -22‰; Gundelwein 1998 年认为典型的现代苔原植被表现出的¹³C 在 -27.2‰~-29.2‰; Sackett 等 1986 年研究表明温暖海水中浮游植物的碳同位素组成接近 -20‰, 而寒冷海水中浮游植物的碳同位素组成则在 -30‰左右, 海草的¹³C 在 -10‰~-16‰, 海生藻类的¹³C 在 -18‰左右。Fortugne 和 Duplessy 1981 年, Rau 等 1992 年的研究发现海水中藻类的¹³C 主要受控于植物本身光和系统分馏作用和水中溶解的多种无机碳源的分馏作用, 而这两种作用则又受到海水温度以及海水中 CO_2 浓度的影响, 这是与陆生植物所不同的。Fry 和 Sherr 1984 年发现非海生水生植物和藻类的碳同位素组成一般在 -12‰~-26‰, 同样也受到水体温度以及 CO_2 分压的影响。通过分析沉积物中的¹³C 值, 就有可能得到关于沉积物所在地的环境变迁信息, 并有可能重建大时间尺度上的环境变化趋势。

1 总有机质中稳定碳同位素与环境的关系

通过测量 TOC 中碳同位素的比值可以辨别沉积物中的有机质来源、成岩作用以及环境信号^[9,10]

收稿日期: 2004-02-25; 修回日期: 2004-06-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30530150; 30470301; 40673064); 福建省高校创新团队培育计划资助项目

作者简介: 薛博(1980-), 男, 陕西西安人, 硕士研究生, 从事植物生态学研究; 严重玲, 通讯作者, E-mail: ycl@xmu.edu.cn

Hedges 和 Parker 1976 年通过测量 TOC 中 ^{13}C 值来确认海洋沉积物中的有机质是来自于陆源或海源, Jia 等 2003 年通过测量取自珠江口沉积物 TOC 中 ^{13}C 值, 分析推测出每个沉积物样品中有机物的来源。通常的数据显示, 海源地现代沉积有机质与陆源现代沉积有机质相比具有较重的碳同位素组成。Hunt 1970 年认为中低纬度典型海洋现代沉积有机质 ^{13}C 变化为 $-19.0\text{‰} \sim -23.0\text{‰}$, 陆源河流现代沉积有机质 ^{13}C 为 $-25.6\text{‰} \sim -28.1\text{‰}$ 。陈践发和徐永昌 1992 年研究表明陆源沉积泥炭有机质 ^{13}C 为 $-26.3\text{‰} \sim -29.0\text{‰}$ 。Rau 等 1989 年和 1991 年研究认为海洋植物在水中无机碳 ^{13}C 相对恒定的情况下, 植物中 ^{13}C 随表面水体中的 CO_2 浓度的降低而增加, 并根据来自于南大西洋和南中国海的数据提出了经验公式:

$$^{13}\text{C}_{\text{Org}} = -0.8 \times [m\text{CO}_2\text{aq}] - 12.6 \quad (3)$$

因此沉积物 TOC 中 ^{13}C 可以与海洋表面水体或大气中的 CO_2 浓度建立相关性。利用这个相关性, Wang 等 1997 年通过对来自于南中国扬子古海 (Yangtze Sea) 沉积物中的有机碳同位素研究后, 发现在冰期时更新世海洋和大气中的 CO_2 水平有显著增高。Ramesh 等 1998 年利用从印度洋海底沉积物有机质中得到的 ^{13}C 值数据, 根据与海水表层 CO_2 浓度的相关性, 推测冰河期印度洋海水 pH 值可能上升了 $0.01 \sim 0.13$ 。这是由于水体中有机质来源的多样性, 会对沉积物中有机质的 ^{13}C 造成影响。一般认为水体中植物 ^{13}C 是由以下因素控制的 (1) 水体中可利用碳源的同位素组成; (2) 无机碳的形式和浓度; (3) 植物光合作用所采用的生物化学途径^[11]; (4) 环境扩散阻力^[12]。当沉积物中 TOC 的 ^{13}C 被精确测量后, 可以根据沉积物所在周边环境等信息对过去环境生态系统进行研究。McQuoid 等 2001 年利用 TOC 中的碳同位素比值来研究自 14 000 a 以来的 Saanich Inlet 中生态系统的初级生产力的发展、强度以及变化过程。Strucka 等 2000 年利用波罗的海海底沉积物有机质中的 ^{13}C 值以及其他环境数据, 从侧面印证了水体中曾存在富营养化现象。

2 沉积物中生物有机分子碳稳定同位素与环境的关系

沉积物中生物有机分子, 也成为生物标记化合物, 对生物标记化合物的研究首先被应用于油气勘探, 以及沉积环境判识等方面, 并发展了一系列检测手段与研究方法, 由于生物标记化合物的相对来源单一性^[13-15]等有利因素, 人们已开始从海洋和湖泊

水体沉积物中寻找反映古气候环境变迁的分子有机地球化学指标^[16-18]。有机分子碳的同位素研究可以为重建古环境提供许多非常重要的线索, 而这种方法在某种程度上来说可能是更正确以及更细致的方法。通常研究利用气相色谱 (GC) 以及气相色谱-质谱联用仪 (GC/MS) 从水体沉积物中分析获取生物合成有机分子。

2.1 正构烷烃碳同位素与古生态学的关系

Eglinton 和 Hamilton, 1967 年认为具奇偶优势 (OEP) 值的长链正构烷烃 (n-alkanes) 是典型源于陆生高等植物的有机分子。Simoneit 1978 年, Peters 和 Moldowan 1993 年, Madureira 等 1997 年等, 研究发现碳链数目为 C_{27} 至 C_{33} 表现出奇碳优势的正构烷烃被认为是来源于陆生植物叶片蜡质层。Cidyk 等 1978 年研究认为链状烷烃中姥姪烷与植烷的相对含量比值 (Pr/Ph) 可以作为沉积氧化还原环境的指标。Gelpi 等 1970 年, Giger 等 1987 年研究发现 C_{17} (Heptadecane) 是浮游植物中含量最为丰富的正构烷烃。Cranwell 1987 年研究表明正构烷烃的后主峰碳 C_{29} 与 C_{31} 之间的相对含量特征, 可反映落叶植物与草本植物对沉积物中有机质的相对贡献, 前者趋向于来自落叶植物, 而 C_{31} 则倾向于源自草本植物。Brassell 1993 年认为由于源自陆生高等植物的长链正构烷烃通过河流或风转运至海洋沉积物中, 所以它们在沉积物中随时间变化的含量就可以反映出相应的陆生高等植物丰度变化以及风向或风强度的变化, 同样的情况适用于湖泊水体沉积物。Yamada 和 Ishiwatari 1999 年在总结前人研究的基础上认为, 沉积物中源于高等植物正构烷烃的碳同位素组成受 4 种因素控制: (1) 作为高等植物光合系统底物的大气 CO_2 中 ^{13}C ; (2) 细胞内外 CO_2 浓度比率, 这个比率与气孔导度以及光合速率有关; (3) 植物叶片中脂类 (正构烷烃) 生物合成中的同位素分馏; (4) 高等植物的类型 (C_3 植物, C_4 植物)。Schouten 等 2000 年在研究阿拉伯海海底沉积物时, 发现陆源性正构烷烃 C_{29} 和 C_{31} 的 ^{13}C 为 $-28.1\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$, 对比前人试验数据后, 认为陆生 C_3 植物不是这两种正构烷烃唯一的来源, C_4 和 CAM 植物亦有贡献。Collister 等 1994 年认为来源于同种植物的正构烷烃 ^{13}C 的变化最大不超过 6‰ , 这个差异主要是由于植物生长周期内独特的水分养分差异造成的。Freeman 等 1994 年发现来自于类似的沉积环境下的相同碳链正构烷烃的 ^{13}C 最大差异为 3.6‰ 。Ostrom 等 1998 年在研究湖体沉积物时发现不同地点采集的沉积物中的正构烷烃

^{13}C 存在相当大的变化,他认为这种变化是由取样地点不同的生态系统中的生物合成以及不同的沉积作用造成的。

2.2 烷醇碳同位素与古生态学的关系

Eglinton 1967年, Huang等1995年的研究表明水体沉积物中具有类似于正构烷烃一样的强烈偶奇优势的烷醇,可能是来源于陆生 C_3 植物表皮蜡质。Huang等1995年研究了中新世湖相沉积及沉积化石中分离出的脂肪烃类和醇类的分布、丰度及同位素组成, $\text{C}_{26} \sim \text{C}_{32}$ 的正构烷醇 (n-alkanols) 的 ^{13}C (-26.6‰ ~ -35.8‰) 表明有可能这些混合物是来源于 C_3 植物的。正构烷醇的 ^{13}C 平均比正构烷烃的多富集约 2‰ ^{13}C , 说明正构烷醇中有一部分其它生物来源(如水生生物)。Versteegh等1997年研究认为沉积物中常见来源于生物合成标记物的烷醇还有碳链数为 30 ~ 32 的双醇(1,15- $\text{C}_{30} \sim 1,15\text{-C}_{32}$), 并认为通常具有偶奇碳优势的双醇, 呈现出典型的海源性分布。Volkman等1992年和1999年的研究已能够确定某些双醇的生物来源物种, 通过分析这些双醇分子的 ^{13}C 以及其它化学特性就有可能推断过去水体中的物种变化以及外源有机物的输入情况。

2.3 脂肪酸碳同位素与古生态学的关系

脂肪酸是水体沉积物中有机脂质的重要组成部分, 它的碳同位素组成一般与沉积有机质中脂类相似。通过检测不同的脂肪酸中的 ^{13}C 有可能将这些脂肪酸的来源区分清楚。一般细菌和藻类脂肪酸在小于 C_{18} 碳数范围内的偶奇优势明显, 而高等植物在 $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{34}$ 范围内奇偶优势明显, 所以 Cardos等1983年认为高 CPIA 值往往指示细菌和藻类有机质的优势输入。Eglinton和Hamilton 1967年, Carrie等1998年, Cranwell 1974年研究认为长链脂肪酸 (C_{22}) 来源于陆生高等植物, 而碳数较少 ($\text{C}_{14} \sim \text{C}_{22}$) 的脂肪酸主要源于藻类植物。水体沉积物中有机质的碳同位素组成与其生物源和成岩作用有关。不同环境下生长的生物具有不同的碳同位素组成。段毅等1995年在研究南沙现代海洋沉积物时发现样品中 $\text{C}_{16:0}$ 和 $\text{C}_{26:0}$ 饱和脂肪酸的 ^{13}C 平均值类似, 分别为 -28.2‰ 和 -27.9‰, 并认为它们可能主要源于低纬度海洋浮游生物。Oldenbrug等2000年发现长链的正构烷烃的 ^{13}C 范围分布与长链正构烷醇的分布是类似的, 并且都被看作源自陆生 C_3 植物, Hu等2002年在南沙地区的海底沉积物中也发现了类似的分布。Schouten等2001年在研究中认为大多数的短链 ($\text{C}_{16} \sim \text{C}_{20}$) 不饱和脂肪酸可能来自于细菌, 它们的 ^{13}C 为 -16‰ 与 -22‰。Naraoka等2000年在研究

太平洋西北部海底沉积物时发现, 沉积物中含量丰富的短链正构脂肪酸 (C_{16} 和 C_{18}) 的 ^{13}C 分布范围为 -26‰ ~ -22‰, 且比相同样本中 TOC 的 ^{13}C 轻 1.2‰ ~ 5.3‰, 而长链正构脂肪酸 ($\text{C}_{20} \sim \text{C}_{26}$) 的 ^{13}C 在 -27‰ 与 -25‰ 之间。

2.4 多分支类异戊二烯碳同位素与古生态学的关系

多分支类异戊二烯 (HBI) 是水体沉积物中常见的生物合成物质, 在沉积物中这类物质主要是由水体中的藻类合成并进入沉积物中。Volkman等1994年发现的碳链数目为 C_{25} 以及 C_{30} 分别含有 3 ~ 5 个和 5 ~ 6 个双键的 HBI 是源于两种海藻 *Haslea ostrearia* 和 *Rhizosolenia setigera*。Wraige等1997则发现 $\text{C}_{25:3}$, $\text{C}_{25:4}$, $\text{C}_{25:6}$ 各有一种以及两种 $\text{C}_{25:5}$ 的 HBI 是由 *H. ostrearia* 合成的。Eglinton等1997年在研究阿拉伯海 (Arabian Sea) 沉积物时发现其中 C_{25} , C_{30} HBI 的 ^{13}C 值大多在 -19.9‰ 至 -23.3‰ 之间, 但是同时观察到一种 HBI 分子的 ^{13}C 为 -37.1‰。Schouten等2001年在研究中也发现同样的现象, 多数 HBI 分子的 ^{13}C 为 -22‰ 至 -24‰, 但有两种 C_{30} HBI 分子的 ^{13}C 出现异常为 -37‰。这种现象可能是由于当时的海藻生活在一个极度氮素限制的环境中并且有着相对高的面积-体积比和低生长速度比^[9]。

2.5 其它有机分子碳同位素与古生态学的关系

Schouten等1997年在研究海底沉积物样品时, 发现二降藿烷的 ^{13}C 变化范围为 -24.5‰ ~ -28.8‰。Schoell等1992年的研究表明二降藿烷是由生活在沉积物孔隙水中的细菌合成的有机物, 这些细菌则是利用沉积物孔隙水中的 CO_2 为碳源。Spooner等1994年在研究一个富营养湖的湖底沉积物中单体烃的碳同位素组成和湖水中浮游植物的碳同位素组成时, 发现沉积物中藿烷的 ^{13}C 远轻于浮游植物的 ^{13}C , 由此认为藿烷至少部分来源于甲烷营养菌。甾烯也是水体沉积物中常见的有机分子, Volkman 1986年研究认为沉积物中常见碳数为 $\text{C}_{27} \sim \text{C}_{30}$ 的甾烯在水体中可由多种藻类合成此类化合物。Schouten等2000年发现 C_{27} 甾烯还可以由 C_{27} 甾醇经成岩作用而产生, Grice等1998年认为在这个过程中 C_{27} 甾烯和 C_{27} 甾醇之间的 ^{13}C 没有显著的变化, 因此可以认为 C_{27} 甾醇的 ^{13}C 可以由 C_{27} 甾烯的 ^{13}C 来反映。水体沉积物中还存在着可以由多细菌合成的藿烯, Burkill 1993年, Liu等1998年报道

在印度洋中蓝藻的两个属是藿烯的主要合成者。Schouten 等 2000 年在阿拉伯海沉积物中发现正构藿烯(normal)的 ^{13}C 在 -23‰ - -24‰ 之间,这与 Eglington 等 1997 年研究得出的数据相吻合。此外海洋沉积物中还常见一些长链多烯烃(alkenones),碳链数目多见的 C_{37} 、 C_{38} 和 C_{39} ,这类化合物被认为是由 *Gephyrocapsa oceanica* 和 *Emiliania huxleyi* 两种藻类合成的^[20,21],通过测量这些化合物的 ^{13}C 值以及其它数据可以推测当时这些藻类的生长速率等生态指标。

3 环境对水体沉积物中有机物碳同位素组成的影响

水生生物由于水体环境中有着不同于陆生环境的生态因子,因此水体中生物有机物质的碳稳定同位素分馏的影响因子也与陆生环境不同。Hayes 1993 年,Laws 等 1995 年的研究表明,水体中初级生产者受到众多因子的影响,包括水体中 CO_2 的浓度,水体温度,不同的物种间的区别,细胞大小,生长速率。就藻类而言,对其碳同位素组成影响较大的限制因子有以下几种:(1) 生长速率^[22,23],高的生长速率会使生物体单位时间内需求的 CO_2 量增加,当达到限制浓度时,光合作用合成的有机物就开始富集 ^{13}C ;(2) 细胞大小^[19],即细胞体积与表面积比;(3) 水体中的 CO_2 浓度^[24,25],在 CO_2 限制下,光合作用体系中的 RuBP 酶的效率降低,藻类开始富集 ^{13}C ;(4) 水体温度^[26],海洋浮游生物的碳同位素组成受水体温度的影响,低温水域浮游生物与温暖水域相比富集 ^{12}C ;(5) 不同的物种间的区别,不同的生物的生物合成物质同位素组成是不相同的^[19,27]。

对于沉积物中来自于陆生植物的有机质,其影响因子是不同于水生植物的。Yamada 和 Ishiwatari 1999 年认为通常对陆生植物中 ^{13}C 影响较大的因子是:(1) 大气中 $^{13}\text{C}_{\text{air}}$ 的变化。通过直接测定冰芯内的大气 ^{13}C 发现大气中 ^{13}C 呈下降趋势,这是工业革命以来大量化石燃料燃烧、森林砍伐和土地使用面积扩大的结果;(2) 植物叶片上气孔内外的 CO_2 浓度比(G_i/G_a);(3) 陆生植物类型的变化(如 C_4 植物的丰度相对于 C_3 植物变化,或 C_3 植物种类的变化)。

Hunt 1970 年认为随着沉积物形成时间的增长沉积物成岩作用一般会增强,使富 ^{13}C 的糖类(-19‰)和蛋白质(-18‰)发生分解,引起沉积有机质的碳同位素 ^{13}C 呈下降趋势。Voss 1991 年研究表明水体环境中的微生物降解浮游有机物碎屑,会使沉积物

中有机质的 ^{13}C 增高。

4 结束语

碳稳定同位素技术从 20 世纪后期开始被应用于生态学研究至今,尽管其技术本身还有待进一步完善,但是已经显示出其作为大时间尺度上推测环境因子变化的有力工具,作者现阶段掌握的第四纪冰期以前的环境信息几乎都是通过水体沉积物中有机物碳稳定同位素技术分析来完成的。

大多数的研究表明,利用碳稳定同位素技术在水体沉积物的研究中有可能取得相对精确的环境数据,通过研究水体沉积物中不同性质的有机物质,尤其是各种生物合成标记物质,可以为研究者提供不同类型环境因子的变化情况,为古气候、古环境研究等方面提供了相对丰富的数据基础。在中国,有机碳同位素的研究已在水体沉积物古气候研究中得到了应用,但利用有机碳同位素进行详细的对沉积物中的不同有机物分子的研究尚处于起步阶段,在生物化学与地球化学及古气候、古环境信息的生物标记化合物的碳同位素研究方面也偶见报道。对水体沉积物中有机分子的碳同位素研究,是当前新兴的环境研究的一个重要方面,它对研究生命起源、生物演化、古生态等都具有重要意义。因此,加大对以上几个方面的研究的投入已势在必行。

同时如何从技术的角度上更加完善碳稳定同位素技术,以及如何建立水体沉积物中生物标记物与环境因子的相关性也是未来这方面研究的重点。

参考文献:

- [1] Emerson S, Hedges J I. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments [J]. *Paleoceanography*, 1988, 3: 621-634.
- [2] Mueller-Lupp T, Bauch H A., Erlenkeuser H, et al. Changes in the deposition of terrestrial organic matter on the Laptev Sea shelf during the Holocene evidence from stable carbon isotopes [J]. *Earth Sciences*, 2000, 89: 563-568.
- [3] Naidu A S, Cooper L W, Finney B P, et al. Organic carbon ratios (^{13}C) of Arctic Amerasian Continental shelf sediments [J]. *Earth Sciences*, 2000, 89: 522-532.
- [4] Schouten S, Hartgers W A, Lopez J F, et al. A molecular isotopic study of ^{13}C -enriched organic matter in evaporitic deposits: recognition of CO_2 -limited ecosystems [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32: 277-286.
- [5] Hu Jian-fang, Peng Ping-an, Jia Guo-dong, et al. Biological markers and their carbon isotopes as an ap-

- proach to the paleoenvironmental reconstruction of Nansha area, South China Sea, during the last 30 ka [J]. **Organic Geochemistry**, 2002, 33: 197-204.
- [6] McQuoid M R, Whiticar M J, Calvert S E, *et al.* A post-glacial isotope record of primary production and accumulation in the organic sediments of Saanich Inlet, ODP Leg 169S [J]. **Marine Geology**, 2001, 174: 273-286.
- [7] Mayer B, Schwark L. A 15 000-year stable isotope record from sediments of Lake Steisslingen, Southwest Germany[J]. **Chemical Geology**, 1999, 161: 315-337.
- [8] Hayes J M, Freeman K H, Popp B N, *et al.* Compound-specific isotopic analyses: a novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes[J]. **Org Geochem**, 1990, 16: 115-128.
- [9] Dean W E, Arthur M A, Claypool G E. Depletion of ^{13}C in Cretaceous marine organic matter: source, diagenetic, or environmental signal[J]. **Marine Geology**, 1986, 70: 119-157.
- [10] Gearing J N. The study of diet and trophic relationships through natural abundance ^{13}C [A]. Coleman D C, Fry B. Carbon Isotope Techniques [C]. San Diego: Academic Press, 1991. 201-218.
- [11] Qing Lin, Cheng Guo-dong, Peng Ping-an. The record of atmospheric CO_2 derived from the stable carbon isotopic composition of buried plant in perennial frozen lacustrine sediments[J]. **Cold Regions Science and Technology**, 2002, 35: 15-25.
- [12] Keely J E, Sandquist D R. Carbon: freshwater plants [J]. **Cell and Environment**, 1992, 15: 1021-1035.
- [13] Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes [J]. **Science**, 1967, 156: 1322-1335.
- [14] Volkman J K, Eglinton G, Corner E D S, *et al.* Novel unsaturated straight-chain $\text{C}_{37}\text{-C}_{39}$ methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emilicmia luxleyi* [A]. Douglas A G, Maxwell J R. Advances in Organic Geochemistry [C]. Pergamon: Oxford, 1979. 219-228.
- [15] Volkman J K, Barrett S M, Dunstan G A, *et al.* $\text{C}_{30}\text{-C}_{20}$ alkyl diols and unsaturated alcohols in microalgae of the class Eustigmatophyceae [J]. **Organic Geochemistry**, 1992, 18: 131-138.
- [16] Brassell S C, Eglinton G, Maxwell J R. The geochemistry of terpenoids and steroids [J]. **Biochemical Society Transactions**, 1983, 11: 575-586.
- [17] Fu Jia-mo, Cheng Guo-ying, Xu Li-yan, *et al.* Application of biological marker in the Assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments [J]. **Organic Geochemistry**, 1990, 16(4-6): 769-779.
- [18] Schouten S, Hoefs Marcel J L, Damst \acute{e} S, *et al.* A molecular and stable carbon isotopic study of lipids in late Quaternary sediments from the Arabian Sea [J]. **Organic Geochemistry**, 2000, 31: 509-521.
- [19] Popp B N, Laws E A, Bidigare R R, *et al.* Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1998, 62: 69-77.
- [20] Marloww I T, Brassell S C, Eglinton G, *et al.* Long-chain alkenones and alkyl alkenoates and the fossil coccolith record of marine sediments [J]. **Chemical Geology**, 1990, 88: 349-275.
- [21] Brassell S C. Applications of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene [A]. Engel M H, Macko S A. Organic Geochemistry: Principles and applications [C]. New York: Plenum Press, 1993. 699-738.
- [22] Laws E A, Popp B N, Bidigare R R, *et al.* Dependence of phytoplankton isotopic composition on growth rate and $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$: Theoretical considerations and experimental results [J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1995, 59: 1131-1138.
- [23] Takahashi K, Wada E, Sakamoto M. Relationship between carbon isotope discrimination and the specific growth rate of green alga [J]. **Chlamydomonas Reinhardtii Jpn J UmnoI**, 1991, 52: 105-112.
- [24] Rau G H, Takahashi T, Des MJ D. Latitudinal variations in plankton ^{13}C ; implications for CO_2 and productivity in past oceans [J]. **Nature**, 1989, 341: 516-518.
- [25] Fogel M L, Cifuentes L A, Velinsky D J, *et al.* Relationship of carbon availability in estuarine phytoplankton to isotopic composition [J]. **Mar Ecol Prog Ser**, 1992, 82: 291-300.
- [26] Sackett W M, Eckelmann W R, Bender M L, *et al.* Temperature dependence of carbon isotope composition in marine plankton and sediments [J]. **Science**, 1965, 148: 235-237.
- [27] Hayes J M. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence [J]. **Marine Geology**, 1993, 113: 11-125.

(本文编辑:刘珊珊)