

正构烷烃：解锁古气候密码的关键钥匙

胡 言

云南师范大学地理学部，云南 昆明

收稿日期：2024年12月31日；录用日期：2025年2月11日；发布日期：2025年2月26日

摘 要

本文围绕正构烷烃在古气候研究中的关键作用展开。古气候研究对地球演变、气候预测及生态社会发展意义重大，正构烷烃因独特性质与广泛分布在其中占据关键地位。其化学结构稳定，碳链长度、丰度和同位素组成等特征与古气候要素密切相关。来源涵盖陆生植物、水生生物及地质作用，不同来源正构烷烃为古气候研究提供多元信息。通过碳、氢同位素分馏机制，与光合作用、生物代谢、水体蒸发等环节相连，反映古气候的温度、降水、大气CO₂浓度等要素变化。在湖泊、海洋、泥炭沼泽等地质载体中，正构烷烃记录了区域气候的干湿冷暖、生态演替及人类活动影响，如呼伦贝尔沙地伊和沙日乌苏湖、中国西南杞麓湖等案例所示。常用指标包括碳优势指数、平均碳链长度和正构烷烃比值指标等，多指标综合运用可弥补单一指标局限，提升古气候重建准确性。在研究方法上，样品采集需兼顾时空代表性，预处理要去除杂质、富集目标物；仪器分析技术有气相色谱、气相色谱-质谱联用和稳定同位素分析技术等，各有优势。当前研究面临正构烷烃来源复杂、指标不确定、样品保存与污染等挑战，但未来技术创新如高精度分析和原位监测技术发展、多学科交叉融合，以及跨区域对比与综合研究趋势，将推动正构烷烃古气候研究深入，助力揭示地球气候变迁奥秘与应对气候变化。

关键词

正构烷烃，古气候研究，碳优势指数

N-Alkanes: The Key to Unlocking the Ancient Climate Code

Yan Hu

Faculty of Geography, Yunnan Normal University, Kunming Yunnan

Received: Dec. 31st, 2024; accepted: Feb. 11th, 2025; published: Feb. 26th, 2025

Abstract

This paper focuses on the crucial role of N-alkanes in paleoclimate research. Paleoclimate research is of great significance for understanding Earth's evolution, predicting climate change, and promot-

文章引用：胡言. 正构烷烃：解锁古气候密码的关键钥匙[J]. 世界生态学, 2025, 14(1): 83-99.

DOI: 10.12677/ije.2025.141011

ing ecological and social development. N-alkanes play a key position in this field due to their unique properties and wide distribution. Their chemical structures are stable, and characteristics such as carbon chain length, abundance, and isotope composition are closely related to paleoclimate elements. The sources of n-alkanes include terrestrial plants, aquatic organisms, and geological processes, and different sources provide diverse information for paleoclimate research. Through carbon and hydrogen isotope fractionation mechanisms, which are linked to photosynthesis, biological metabolism, water evaporation, and other processes, they can reflect changes in paleoclimate elements such as temperature, precipitation, and atmospheric CO₂ concentration. In geological carriers such as lake sediments, marine sediments, and peat bogs, N-alkanes record the dry-wet and cold-warm changes of regional climate, ecological succession, and the impact of human activities, as demonstrated by cases such as Lake Yihsariwusu in the Hulun Buir Sandy Land and Lake Qilu in southwest China. Commonly used indicators include the carbon preference index, average chain length, and n-alkane ratio index. The comprehensive application of multiple indicators can overcome the limitations of a single indicator and improve the accuracy of paleoclimate reconstruction. In research methods, sample collection should consider both spatial and temporal representativeness, and sample pretreatment aims to remove impurities and enrich target compounds. Instrumental analysis techniques include gas chromatography, gas chromatography - mass spectrometry, and stable isotope analysis technology, each with its own advantages. Current research faces challenges such as the complexity of N-alkanes sources, uncertainty of indicators, and sample preservation and contamination problems. However, future technological innovations, such as the development of high-precision analysis and *in situ* monitoring technologies, multidisciplinary integration, and the trend of cross-regional comparison and comprehensive research, will promote the in-depth study of N-alkanes in paleoclimate research and help to reveal the mysteries of Earth's climate change and address climate change.

Keywords

N-Alkanes, Paleoclimate Research, Carbon Preference Index

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

1.1. 古气候研究的重要意义

古气候研究作为地球科学领域的关键研究方向，对于揭示地球历史演变、预测未来气候变化趋势以及助力生态保护和人类社会可持续发展具有不可估量的意义。地球自诞生以来，历经了无数次沧海桑田的变迁，其气候也在漫长岁月中发生了巨大波动。从酷热难耐的地质时期到寒冷漫长的冰期，再到如今相对温和的气候状态，这些变化不仅塑造了地球的地貌景观，还深刻影响了生物的演化进程。

在地球历史的长河中，白垩纪时期的高温气候孕育了恐龙等巨型生物的繁荣，而晚更新世末次冰盛期的严寒则促使许多物种为适应环境而发生进化或迁徙。通过对古气候的深入探究，我们能够重建过去不同地质时期的气候模式，了解气候变迁的规律以及背后的驱动机制，进而为预测未来气候变化提供宝贵的历史借鉴。在当今全球变暖的大背景下，古气候研究显得尤为重要。工业革命以来，人类活动向大气中排放了大量温室气体，使得地球气候系统发生了前所未有的变化。尽管现代气候记录为我们提供了近几十年的观测数据，但这些数据对于理解气候变化的长期趋势和内在机制仍显不足。古气候研究则能够填补这一空白，它借助保存在地质记录中的各种代用指标，如树木年轮、冰芯、海洋沉积物和湖泊沉

积物等，将气候记录延伸到数千甚至数百万年前，使我们得以洞察地球气候系统在更长时间尺度上的运行规律。

了解过去气候在类似二氧化碳浓度升高情境下的变化，有助于科学家评估未来气候变暖的幅度、速率以及可能引发的一系列连锁反应，包括海平面上升、极端气候事件增多等，从而为制定科学合理的应对策略提供有力依据。古气候研究对生态保护和人类社会的发展也具有深远影响。地球上的生态系统是经过长期演化与特定气候条件相互适应的结果，气候的微小变化都可能引发生态系统的失衡。通过古气候研究，我们可以了解过去生态系统对气候变化的响应机制，预测未来生态系统的变化趋势，提前制定保护生物多样性、维护生态平衡的措施。在干旱和半干旱地区，古气候研究能够揭示过去降水变化规律，为水资源管理和合理利用提供指导，保障当地居民的生产生活用水需求。在农业生产方面，了解古气候条件下农作物的生长适应性，有助于优化农业种植布局，提高粮食产量，应对气候变化给农业带来的挑战。

1.2. 正构烷烃在古气候重建中的独特地位

在众多古气候研究的代用指标中，正构烷烃凭借其独特的性质和广泛的分布，占据了至关重要的地位。正构烷烃又称饱和的直链烃，属于甲烷系的碳氢化合物，其通式为 (C_nH_{2n+2}) ，是石油的主要成分之一，广泛存在于地质记录中的各类沉积物、生物体以及化石燃料中。它的来源丰富多样，既可以来自陆地高等植物的蜡质层、水生藻类等生物体，也可以由微生物在特定环境下合成[1]。这些来源使得正构烷烃在不同的地质环境中都能留下踪迹，为我们研究古气候提供了广泛的样本基础。

正构烷烃的化学结构稳定，在地质历史的漫长岁月中，能够经受住复杂的物理、化学和生物作用而保存下来。与一些易降解的生物标志物相比，正构烷烃的稳定性使其成为记录古气候信息的可靠载体。在高温、高压以及微生物活动频繁的沉积环境中，正构烷烃依然能够保持其分子结构的完整性，为我们保存下远古时期气候的蛛丝马迹。更为重要的是，正构烷烃蕴含着丰富的古气候信息，其碳链长度分布、丰度以及同位素组成等特征，都与古气候要素密切相关[2]。不同碳链长度的正构烷烃反映了不同的生物来源，短链正构烷烃(通常 C_{20} 以下)大多来源于水生藻类和微生物，而长链正构烷烃(C_{22} 及以上)主要源于陆源高等植物[3]。通过分析沉积物中正构烷烃的碳链分布特征，我们可以推断古生态系统中水生与陆生植被的相对比例，进而了解当时的降水、温度以及湖泊水位等气候条件。正构烷烃的单体碳同位素组成($\delta^{13}C$)对环境变化极为敏感，其值的变化可以反映植物生长过程中所利用的碳源以及水分利用效率等信息，为重建古气候的水分平衡和大气二氧化碳浓度变化提供有力证据。在干旱地区，植物为了适应水分胁迫，可能会改变光合作用途径，导致正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 值发生相应变化，这些变化被记录在沉积物中，成为我们解读古气候干旱程度的重要线索[4]。正构烷烃在古气候重建领域的应用，为我们打开了一扇通往地球历史深处的窗口，让我们能够以微观的分子视角窥探宏观的气候变迁。

2. 正构烷烃的基本特性

化学结构与分类

正构烷烃的化学结构呈现出典型的直链状，由碳原子以单键相连形成碳链，每个碳原子上除了与相邻碳原子相连外，其余价键均被氢原子所饱和。这种简洁而稳定的结构赋予了正构烷烃诸多独特的物理化学性质，使其在不同的地质环境中能够相对稳定地存在。根据碳链长度的不同，正构烷烃可大致分为短链、中链和长链三类。短链正构烷烃通常指碳数小于 (C_{20}) 的烷烃，这类正构烷烃大多来源于水生藻类和微生物。在水体环境中，藻类通过光合作用合成有机物质，其中一部分以短链正构烷烃的形式储存起来。藻类细胞内的脂肪酸经一系列生化反应转化为短链烷烃，作为其细胞膜的组成成分或能量储存物质。

微生物在代谢过程中,也会产生短链正构烷烃,尤其是在厌氧环境下,微生物对有机底物的分解和转化会生成此类化合物。

中链正构烷烃(一般 C_{20} - C_{25})的来源相对较为复杂,既可以有部分水生生物的贡献,也可能与一些特殊的陆地植物或微生物群落相关。某些适应特殊生态位的植物,如生长在湿地边缘的草本植物,为了适应潮湿环境,其蜡质层中可能含有一定比例的中链正构烷烃。在一些富含有机质的土壤中,微生物对有机残体的改造作用也可能产生中链正构烷烃,并随着地表径流等过程进入湖泊、河流等沉积环境。长链正构烷烃(C_{25} 及以上)主要源于陆源高等植物。高等植物的表皮蜡质是长链正构烷烃的重要来源,植物通过表皮蜡质来减少水分散失、抵御外界病虫害侵袭等。在植物生长过程中,叶片、茎干等部位的表皮细胞会合成并分泌含有长链正构烷烃的蜡质层,这些蜡质随着植物的凋零、腐烂,最终进入土壤并在沉积物中积累下来。不同种类的高等植物所合成的长链正构烷烃在碳链长度分布上存在一定差异,这与植物的进化适应、生态习性密切相关。草本植物可能相对较多地合成 C_{25} - C_{31} 的长链正构烷烃,而木本植物尤其是乔木,其产生的长链正构烷烃碳链更长,常以 C_{27} 、 C_{29} 、 C_{31} 为主峰,反映了它们在长期生长过程中对陆地环境的独特适应策略[5]。

3. 来源剖析

3.1. 生物来源

正构烷烃的生物来源广泛,涵盖了陆生植物和水生生物等多个领域,不同生物通过各自独特的合成途径产生具有特征性的正构烷烃,为古气候研究提供了丰富的信息载体[4]。

陆生植物是长链正构烷烃的重要生产者。高等植物的表皮蜡质层富含长链正构烷烃,其合成过程与植物的生长发育和环境适应密切相关。在植物细胞内,脂肪酸是合成正构烷烃的前体物质。通过一系列复杂的生化反应,脂肪酸首先被转化为脂肪醛,随后在特定酶的催化下,经过脱羧反应逐步形成长链正构烷烃。在这一过程中,植物会根据自身所处的生态环境,如温度、降水、光照等因素,调节正构烷烃的碳链长度和分布[6][7]。生长在寒冷地区的植物,为了减少水分散失和抵御低温,往往会合成更多的长链且高熔点的正构烷烃,其主峰碳数可能集中在 C_{29} 、 C_{31} 等较长碳链上;而生长在温暖湿润地区的植物,正构烷烃的碳链相对较短, C_{25} - C_{27} 可能更为突出。这种差异反映了植物对不同气候条件的适应性进化,使得我们能够从沉积物中的正构烷烃特征反推古气候的温度和降水模式[8]。

水生生物同样是正构烷烃的重要来源之一,藻类作为水生生态系统中的初级生产者,能够合成短链正构烷烃。藻类细胞内含有丰富的脂肪酸,这些脂肪酸在细胞代谢过程中,一部分会转化为短链正构烷烃,用于构建细胞膜或作为能量储存物质[8][9]。蓝藻在光合作用旺盛时期,会大量合成(C_{15} - C_{20})的短链正构烷烃,这些化合物随着藻类的生长、死亡和沉积,进入湖泊、海洋等水体底部的沉积物中[10]。一些浮游动物以藻类为食,它们在摄食和消化过程中,也会对藻类中的有机物质进行改造,进一步影响水体中正构烷烃的组成和分布。水生生物来源的正构烷烃通常具有相对较低的碳数,且奇偶优势不明显,与陆生植物来源的正构烷烃形成鲜明对比,为我们区分古生态系统中的水生与陆生环境提供了关键线索[11][12]。

3.2. 地质来源

除了生物来源外,地质作用过程也是正构烷烃的重要生成途径,地质作用下,有机质热演化、石油运移等过程中产生正构烷烃的原理。在沉积盆地中,随着沉积物的不断堆积,埋藏深度逐渐增加,温度和压力也随之升高。有机质在这种高温高压的环境下发生热演化,经历了一系列复杂的化学反应,逐渐向烃类物质转化,正构烷烃便是其中的重要产物之一[13]。

在有机质热演化初期,干酪根作为沉积有机质的主要成分,开始发生降解。这一过程中,干酪根的大分子结构逐渐断裂,形成较小的分子碎片。这些碎片包含了各种烃类前驱物,为后续烃类的生成奠定了基础。干酪根的大分子结构复杂,主要由碳、氢、氧等元素组成。在热的作用下,干酪根内部的化学键开始断裂。这种断裂是不均匀的,不同类型的化学键具有不同的稳定性。例如,碳-碳键相对较为稳定,而碳-氧键和碳-氢键则相对较容易断裂[14]。热力作用下,干酪根中的大分子结构逐渐断裂,形成较小的分子碎片,其中包括各种烃类前驱物。随着温度进一步升高,这些前驱物经过加氢、脱氧、脱羧等反应,逐步生成正构烷烃[15]。在低成熟阶段,生成的正构烷烃碳数相对较高,且具有一定的奇偶优势,这与原始有机质的结构特征以及热演化程度有关。随着热演化的持续进行,进入高成熟阶段,正构烷烃的碳数逐渐减小,奇偶优势逐渐减弱甚至消失,这是由于高温促使长链正构烷烃发生裂解,形成更短链的烃类化合物[14]。在石油运移过程中,正构烷烃也会发生分馏作用。石油从烃源岩向储层运移时,由于不同碳数的正构烷烃在物理化学性质上存在差异,它们在运移过程中的迁移速率和吸附能力各不相同。相对而言,低碳数的正构烷烃更容易在孔隙介质中运移[16],而高碳数的正构烷烃则更容易被岩石颗粒吸附,导致在运移路径上[17],石油中的正构烷烃组成逐渐发生变化,前端的石油样品中低碳数正构烷烃相对富集,后端则高碳数正构烷烃含量相对增加。这种运移分馏效应使得我们在研究石油相关的沉积物时,能够通过正构烷烃的分布特征推断石油的运移方向和历史,进而了解地质历史时期盆地的构造演化以及油气成藏过程,这些地质来源的正构烷烃与生物来源的正构烷烃相互交织,共同记录了地球历史上的气候变迁、生态演化以及地质构造变动等诸多信息,为古气候重建提供了全方位、多层次的线索。

4. 正构烷烃反映古气候的原理

4.1. 碳同位素分馏机制

碳同位素分馏在正构烷烃反映古气候的过程中起着核心作用,其涉及光合作用、生物代谢等多个关键环节,与古气候要素紧密相连。在光合作用中,植物对碳同位素具有显著的选择性吸收特性,这是导致碳同位素分馏的重要起始步骤。大气中的二氧化碳(CO_2)由 $\delta^{12}\text{C}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 两种稳定同位素组成,其天然丰度分别约为(98.9%)和(1.1%) [18]-[20]。植物在进行光合作用固定 CO_2 时,由于酶对不同同位素分子的识别和反应速率差异,表现出偏好使用较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 的特性。这种偏好使得植物组织中的碳同位素组成相对于大气(CO_2)发生分馏,植物有机物质中 $\delta^{13}\text{C}$ 比值明显低于大气 CO_2 ,该过程被称为“生物分馏” [21]-[23]。不同光合途径的植物,如 C3、C4 和 CAM 植物,其碳同位素分馏程度存在差异。C3 植物在光合作用中,羧化酶对 $\delta^{12}\text{C}$ 的亲合力更强,使得 $\delta^{13}\text{C}$ 相对贫化,其组织的 $\delta^{13}\text{C}$ 值通常在(-20‰)到(-35‰)之间 [24]; C4 植物由于具有特殊的二氧化碳浓缩机制,其对 $\delta^{13}\text{C}$ 的歧视相对较弱, $\delta^{13}\text{C}$ 值一般在(-10‰)到(-14‰)范围内 [25]; CAM 植物的碳同位素组成则介于 C3 和 C4 植物之间 [26]。这种差异为我们通过分析沉积物中正构烷烃的碳同位素组成来推断古植被类型提供了理论基础,进而反映当时的气候条件,因为不同光合途径植物的分布与温度、降水等气候要素密切相关。

在生物代谢过程中,碳同位素分馏持续发生,并进一步影响正构烷烃的同位素特征。植物体内的碳代谢涉及复杂的生化反应网络,从光合作用合成的初级产物到后续转化为正构烷烃等有机化合物的过程中,每一步反应都可能伴随着碳同位素的分馏。在脂肪酸合成途径中,前体物质在酶的催化下逐步构建碳链,由于不同位置的碳原子在反应中的活性差异以及酶对同位素的选择性,使得合成的脂肪酸分子内碳同位素分布不均匀。当脂肪酸进一步转化为正构烷烃时,这种不均匀性也部分保留下来,影响正构烷烃的单体碳同位素组成 [27]。植物在不同生长阶段或面临环境胁迫时,其代谢速率和途径会发生调整,这也会导致碳同位素分馏模式的改变。在干旱胁迫下,植物为了减少水分散失,可能会关闭部分气孔,降低 CO_2 的摄入速率,此时细胞内 CO_2 浓度相对降低,羧化酶对 $\delta^{13}\text{C}$ 的侵蚀减弱,使得植物合成的有机物

质 $\delta^{13}\text{C}$ 值升高。这种变化反映在正构烷烃上, 通过对沉积物中正构烷烃碳同位素的分析, 我们可以捕捉到古气候干旱程度的信息。

碳同位素分馏与古气候要素之间存在着紧密的内在联系。温度对碳同位素分馏的影响较为复杂, 一方面, 较高的温度通常会加快植物的光合作用和代谢速率, 在一定程度上增强对碳同位素的吸收利用, 使得植物组织及相关正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值降低; 另一方面, 温度升高可能改变植物的水分利用效率, 间接影响碳同位素分馏。在温暖湿润的气候条件下, 植物生长旺盛, 水分供应充足, 气孔开放程度较大, 有利于 CO_2 的吸收, 同时也可能导致更多的 $\delta^{12}\text{C}$ 被固定, 使得正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈现相对偏负的特征。降水与碳同位素分馏密切相关, 降水减少引发干旱时, 植物水分胁迫加剧, 如前文所述, 会改变光合作用和代谢过程中的碳同位素分馏, 导致正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值升高。大气 CO_2 浓度变化是影响碳同位素分馏的重要因素之一, 地质历史时期, 大气 CO_2 浓度波动显著, 当 CO_2 浓度升高时, 植物可利用的 CO_2 相对充足, 羧化酶对 $\delta^{13}\text{C}$ 的侵蚀作用增强, 使得植物有机物质 $\delta^{13}\text{C}$ 值降低, 反之则升高。这种关系为利用正构烷烃碳同位素重建古大气 $\delta^{13}\text{C}$ 浓度提供了依据, 通过对比不同地质时期沉积物中正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化, 结合其他地质证据, 我们能够推测大气 CO_2 浓度的演化历史, 进而了解其对全球气候的调控作用。

4.2. 氢同位素分馏机制

氢同位素分馏在正构烷烃反映古气候信息方面同样扮演着关键角色, 其分馏过程贯穿生物合成、水体蒸发等多个环节, 并与温度、湿度等气候要素紧密相连。在生物合成过程中, 植物对氢同位素的分馏具有显著特征。植物通过根系吸收土壤中的水分, 这些水分中的氢同位素组成(通常以氘/氢比值, 即 δD 表示)受到当地降水、地下水循环以及土壤特性等因素的综合影响。在植物体内, 水分参与光合作用等一系列生理生化过程, 氢同位素在这些过程中发生分馏。光合作用中, 植物利用光能将二氧化碳和水转化为有机物质, 水中的氢原子在被整合到有机化合物(如正构烷烃)时, 由于酶促反应的选择性以及化学键形成过程中的能量差异, 轻同位素氢相较于重同位素氘, 更容易参与反应, 导致植物合成的正构烷烃相对贫氘, 其 δD 值比水源水更低[28][29]。不同植物种类在氢同位素分馏上存在差异, 这与植物的生理结构、代谢速率以及对水分的利用策略有关[29]。草本植物通常具有相对较快的生长速率和较短的生命周期, 其根系对水分的吸收和传输效率较高, 在氢同位素分馏过程中, 与木本植物表现出不同的特征, 使得它们所合成的正构烷烃氢同位素组成可作为区分植被类型的重要依据, 进而反映古气候条件下的生态景观[30]。

水体蒸发过程是氢同位素分馏的另一个重要场景, 对大气降水以及地表水的氢同位素组成产生深远影响, 进而间接影响正构烷烃的氢同位素特征。在太阳辐射作用下, 水体表面的水分子获得足够能量开始蒸发, 由于轻同位素组成的水分子具有较高的蒸气压和运动速率, 相较于重同位素组成的水分子更容易从液态转变为气态进入大气, 导致蒸发水体中的氘/氢比值逐渐升高, 即 δD 值增大。这种分馏效应在干旱和半干旱地区尤为显著, 因为这些地区气温较高、降水稀少, 水体蒸发量大, 地表水体以及土壤孔隙水中的氢同位素组成会发生明显偏重的变化。当这些富含重同位素的水汽参与大气环流, 并在适宜条件下形成降水时, 降水中的氢同位素组成也会相应偏正, 与湿润地区的降水形成明显差异。植物吸收了这种具有特定氢同位素组成的降水后, 合成的正构烷烃同样记录了这一信息, 为我们判断古气候的干湿状况提供了线索[31]。

温度对氢同位素分馏有着重要的调控作用。较高的温度加速了水分子的运动速率, 使得蒸发过程中轻同位素的优先蒸发效应更加显著, 导致水体中 δD 值升高更快。在温暖的气候条件下, 无论是海洋、湖泊等大面积水体, 还是土壤中的孔隙水, 其氢同位素组成都更容易受到蒸发作用的影响而发生偏正变化。植物在这种温暖环境下生长, 吸收的水分氢同位素偏重, 合成的正构烷烃 δD 值也会随之升高。相反, 在寒冷地区, 水体蒸发速率减缓, 氢同位素分馏程度相对较小, 植物正构烷烃的 δD 值相对较低。

这种温度与氢同位素分馏的关系,使得我们能够从正构烷烃的氢同位素组成推断古气候的冷暖变化。湿度作为影响氢同位素分馏的关键因素之一,与蒸发过程密切相关。在高湿度环境下,空气接近饱和状态,水体蒸发受到抑制,轻、重同位素水分子的蒸发差异减小,使得水体的氢同位素组成相对稳定,接近初始降水的同位素特征。植物在高湿度地区生长,吸收的水分同位素组成变化较小,其合成的正构烷烃 δD 值也较为稳定,反映出相对湿润的气候条件。而在低湿度的干旱、半干旱地区,强烈的蒸发作用导致水体和土壤水分的氢同位素组成发生显著变化,进而影响植物正构烷烃的同位素特征,呈现出偏正的 δD 值,标志着干旱的气候环境[32]。通过对正构烷烃氢同位素分馏机制及其与温度、湿度等气候要素关系的深入研究,我们能够以正构烷烃为“探针”,精准地探测古气候的干湿冷暖变迁,为重建地质历史时期的气候画卷提供坚实的理论基础。

5. 正构烷烃在不同地质载体中的古气候记录

5.1. 湖泊沉积物

湖泊沉积物作为古气候研究的重要载体,犹如一部天然的史书,记录了区域气候变迁的漫长历程。正构烷烃在湖泊沉积物中的分布与变化,为揭示古气候的奥秘提供了关键线索,不同地区的湖泊沉积物研究展现了正构烷烃在古气候重建中的广泛应用与重要价值。

5.1.1. 呼伦贝尔沙地伊和沙日乌苏湖案例

呼伦贝尔沙地中部的伊和沙日乌苏湖($48^{\circ}11'N$, $118^{\circ}41'E$)为研究对象,科研人员利用 AMS $\delta^{14}C$ 年代学方法建立了中全新世以来的高精度、高分辨率时间标尺;以正构烷烃及其单体碳同位素为指标,重建了该区古气候变化历史。长链正构烷烃单体碳同位素值表明,研究区 8500 年以来研究区有效湿度呈逐渐增加的趋势。泸沽湖的花粉数据显示,铁杉属(*Tsuga*)乔木迅速减少,这反映了中国南部全新世期间有效湿度显著下降[33]。中国中部和东南部石笋 $\delta^{18}O$ 数据也显示中全新世以来季风强度减弱,有效湿度降低[34]-[38]。中国东北地区中全新世以来有效降水增加的趋势与中国南方季风降水的气候记录相反。Routson 等(2019) [37]提出中全新世以来,北半球中纬度净降水量增加趋势与高低纬温度梯度有关。温度梯度增加,净降水量增加。中全新世以来,高纬度的鄂霍次克海温度逐渐降低,低纬度的西热带太平洋海面温度呈升高趋势,这可能是本研究区降水量呈增加趋势的重要控制因素。鄂霍次克高压对该区的降水可能起着主导作用。鄂霍次克高压不仅能够调控“雨带”位置,也是该区水汽来源的主要控制因素[39]。鄂霍次克海冰量大的时期,鄂霍次克高压加强。当鄂霍次克高压扩张时,更多的湿冷水汽输送到中国东北地区,导致夏季降水增多。

5.1.2. 中国西南杞麓湖案例

在中国西南地区,兰州大学西部环境教育部重点实验室周爱锋教授课题组与云南大学、浙江师范大学等单位的学者合作,对位于该地区的杞麓湖开展了高分辨率正构烷烃指标的研究。结合两个陆生植物残体和 12 个全有机质 AMS $\delta^{14}C$ 测年,研究确定了杞麓湖岩芯年代框架(底部年代为 14.6 cal kyr BP),并依据对现代样本的研究,证实短链、中链和长链正构烷烃分别与细菌/藻类、水生植物和陆生植物有关。结合 ACL₁₇₋₃₃、Paq 和总正构烷烃浓度指标,发现在 14.6 - 6 cal kyr BP 期间,杞麓湖的水生植物和陆生植物大量繁殖,这与相对温暖湿润的气候和强风有关。在 6 - 2 cal kyr BP 期间,水生植物蓬勃发展,伴随着区域生产力的迅速飙升,这主要由人类活动导致的。在 2 cal kyr BP 以来,人为湖泊富营养化成为细菌/藻类数量增加的主要因素。研究认为 6 cal kyr BP 之前,气候要素主导了正构烷烃的分布,6 cal kyr BP 之后,人类活动成为控制杞麓湖正构烷烃和生态演变的主要因素。该研究为理解区域人类活动与气候环境变化关系提供了重要科学依据,填补了末次冰消期以来湖泊生态重建记录的部分空白。

5.2. 海洋沉积物

海洋沉积物作为地球气候系统的“记忆库”，承载着海量的古气候信息，正构烷烃在其中扮演着不可或缺的角色，为重建海洋古气候提供了高分辨率的记录。海洋覆盖了地球表面约(71%)的面积，其沉积物记录了长时间尺度下海洋环境变化以及全球气候波动的痕迹。正构烷烃在海洋沉积物中的来源广泛，既包括海洋浮游生物、藻类等水生生物的合成产物，也有陆源高等植物经河流、大气等途径输入的贡献。这些不同来源的正构烷烃在海洋沉积过程中，受到海洋环流、生物地球化学循环以及沉积环境等多种因素的调控，形成了独特的分布特征，成为解读古气候的密码。

在海洋生产力研究方面，正构烷烃尤其是短链正构烷烃 C_{15-21} 的含量与海洋初级生产力密切相关。藻类等浮游生物作为海洋生态系统的初级生产者，其生长繁殖状况直接反映了海洋生产力水平。在海洋环境适宜、营养物质丰富的时期，藻类大量繁殖，合成并释放出较多的短链正构烷烃，这些化合物随着生物死亡、沉降，最终在沉积物中积累。通过对海洋沉积物中正构烷烃含量的分析，科学家能够推断过去不同地质时期海洋生产力的高低变化，进而探讨其与全球气候变化的关联。在某些温暖湿润的气候阶段，陆源营养物质输入增加，海洋环流变化促使营养盐上涌，为藻类生长提供了充足养分，使得短链正构烷烃在沉积物中的含量显著升高，标志着海洋生产力的增强。

海表温度是影响海洋生态系统以及全球气候的关键因素，正构烷烃的一些指标也能对其变化进行指示。研究发现，长链正构烷烃的相对丰度以及单体碳同位素组成与海表温度存在一定的相关性。在寒冷的气候条件下，海洋生物为了适应低温环境，其细胞膜脂质组成会发生改变，往往合成更多的长链、高熔点的正构烷烃，且由于低温下生物对碳同位素的分馏作用不同，使得正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 值也发生相应变化。通过对海洋沉积物中长链正构烷烃的分析，结合相关模型，可以重建过去海表温度的变化历史，揭示海洋在全球冷暖气候交替过程中的响应机制。在末次冰期，全球气温下降，海洋沉积物中的长链正构烷烃比例增加， $\delta^{13}C$ 值呈现特定的偏负趋势，反映了当时寒冷的海洋环境以及海洋生物对低温的适应性调整。

海洋环流对全球热量、物质传输起着关键作用，其变化深刻影响着区域乃至全球气候。正构烷烃的分布特征在一定程度上能够反映海洋环流的动态变化。陆源正构烷烃输入海洋后，其在沉积物中的分布受到海洋环流路径、强度的制约。在环流较强的区域，陆源物质能够被更广泛地扩散和稀释，导致沉积物中正构烷烃的陆源信号相对较弱；而在环流较弱的边缘海或海湾地区，陆源正构烷烃更容易富集，且保留了源区植被的特征信息。通过对比不同区域海洋沉积物中正构烷烃的来源、组成差异，结合海洋环流模型，可以推断过去海洋环流的变迁，了解其对气候格局的塑造作用。在地质历史时期，板块运动、海平面变化等因素引发海洋环流格局的重大调整，正构烷烃记录下了这些变化的蛛丝马迹，为重建古海洋环流提供了有力证据，揭示了海洋在全球气候系统中的“传送带”功能及其对古气候干湿、冷暖变化的调控机制。

5.3. 泥炭沼泽

泥炭沼泽作为古气候研究的特殊地质载体，蕴含着丰富且独特的古气候信息，正构烷烃在其中扮演着关键角色，为重建高分辨率古气候序列提供了有力支撑。泥炭沼泽是在特定的水文、植被和气候条件下形成的湿地生态系统，其积累的泥炭层由未完全分解的植物残体组成，这些植物残体在泥炭化过程中，保留了大量与当时气候环境相关的生物标志物，正构烷烃便是其中之一。

泥炭沼泽中的正构烷烃主要来源于沼泽植被，不同植物种类所合成的正构烷烃具有特征性的碳链长度分布。草本植物通常产生相对较短碳链的正构烷烃，主峰碳数多在 C_{25-31} 之间，且具有明显的奇偶优势；

木本植物则合成较长碳链的正构烷烃，以 C_{27} 、 C_{29} 、 C_{31} 为主峰，奇偶优势相对较弱。通过分析泥炭沉积物中正构烷烃的碳链分布特征，能够反推古植被群落结构的变化，进而推断当时的气候条件。在温暖湿润的气候阶段，泥炭沼泽可能以木本植物为主，长链正构烷烃含量相对较高；而在相对寒冷干燥的时期，草本植物占优势，短链正构烷烃比例增加。这种植被与气候的响应关系使得正构烷烃成为泥炭沼泽古气候重建的敏感指标。

泥炭沼泽对降水变化极为敏感，正构烷烃的一些指标能够精准反映降水的波动。研究发现，泥炭中正构烷烃的碳优势指数 CPI 与降水存在密切关联。降水充沛时，泥炭沼泽的水位较高，植物残体在厌氧环境下分解缓慢，有利于长链正构烷烃的保存，使得 CPI 值相对较高；降水减少时，水位下降，好氧分解作用增强，长链正构烷烃更容易被降解，导致 CPI 值降低。因此，通过对泥炭层不同深度正构烷烃 CPI 值的连续测定，可以重建古降水的变化历史，揭示区域降水的长期趋势以及短时间尺度的波动，为研究季风气候的演变、干湿周期的交替提供高分辨率的记录[40]。

温度对泥炭沼泽生态系统以及正构烷烃的特征也有着显著影响。在低温环境下，植物生长缓慢，为了适应寒冷气候，其合成的正构烷烃往往具有更高的熔点，碳链更长且结构更为稳定。同时，低温限制了微生物的活性，使得植物残体在泥炭沼泽中的分解速率减缓，有利于正构烷烃的长期保存。随着温度升高，植物生长加快，正构烷烃的合成速率和组成发生变化，微生物活动也增强，加速了有机质的分解周转，这些变化都反映在泥炭沉积物中正构烷烃的含量、碳链分布以及同位素组成等特征上。通过对比不同地质时期泥炭中正构烷烃的相关指标，能够追踪古温度的变化轨迹，洞察地质历史时期的冷暖交替过程，如冰期-间冰期的转换对泥炭沼泽生态系统以及区域气候的深刻影响。

泥炭沼泽正构烷烃在记录气候突变事件方面具有独特优势。由于泥炭沉积具有连续、高分辨率的特点，正构烷烃能够捕捉到短时间尺度内气候的急剧变化。在一些地质时期，如全新世期间，可能发生由于太阳活动异常、火山爆发等因素引发的气候突变，表现为降水骤减、温度骤升或骤降等。泥炭中的正构烷烃指标在这些突变时段会出现快速的响应变化，通过精细的采样分析，可以识别出这些气候突变信号，确定突变发生的时间节点以及持续的时长，为深入研究气候突变的触发机制、传播途径以及对生态系统的影响提供了宝贵的实证资料，弥补了其他地质记录在高分辨率古气候突变研究方面的不足，使得我们能够更加全面、细致地了解地球气候系统的复杂性与多变性。

6. 正构烷烃指标体系的构建与应用

6.1. 常用指标介绍

6.1.1. 碳优势指数(CPI)

碳优势指数(Carbon Preference Index, CPI)是正构烷烃研究中用于反映有机质来源以及古气候、古环境特征的重要指标之一[41]。其计算方法主要基于正构烷烃中奇碳数分子与偶碳数分子的相对含量，通常选取特定碳数范围。当有机质主要来源于高等植物时，由于植物蜡质合成过程中酶的选择性作用，往往会产生具有明显奇碳优势的正构烷烃，使得 CPI 值大于 1，且数值越大，奇碳优势越显著。在一些泥炭沼泽沉积物研究中，若发现 CPI 值较高，如达到(5~10)，表明该地区在沉积时期陆生高等植物输入占主导，反映当时可能为温暖湿润的气候条件，有利于高等植物的生长繁衍，植物残体大量输入泥炭沼泽并保存下来。相反，若(CPI)值接近或小于 1，则说明有机质来源可能较为复杂，可能有较多的微生物改造作用或水生生物贡献，指示沉积环境的氧化还原条件发生变化，或是气候向干旱、寒冷转变，抑制了高等植物生长，促进了微生物对有机质的分解，使得正构烷烃的奇碳优势减弱甚至消失。通过对不同地质时期沉积物 CPI 值的连续测定，可以追踪有机质来源的动态变化，重建古植被演替过程以及相应的古气候变迁轨迹，为深入理解地球历史时期生态系统与气候的相互作用提供关键线索。

6.1.2. 平均碳链长度(ACL)

平均碳链长度(Average Chain Length, ACL)作为正构烷烃分析中的关键指标,能够有效反映古气候的温湿状况、植被演替以及生产力变化等信息[42]。ACL 的计算是基于各碳数正构烷烃的相对丰度,通过加权平均的方法得出。在古气候研究中,ACL 与温度、降水等要素密切相关。温暖湿润的气候条件下,陆生高等植物生长茂盛,通常会合成较长碳链的正构烷烃以适应环境,使得沉积物中的 ACL 值相对较高。对某一区域湖泊沉积物的研究发现,在全新世大暖期,ACL 值呈现上升趋势,表明当时气温升高,陆源植物输入增加,以木本植物为主的植被群落扩张,其表皮蜡质分泌的长链正构烷烃大量进入湖泊沉积。而在干旱寒冷时期,植物生长受限,短链正构烷烃来源相对增多,如藻类等水生生物或微生物代谢产物占比上升,导致 ACL 值降低。ACL 还可用于追踪植被演替过程,从草本植物为主向木本植物过渡的阶段,ACL 值会逐渐增大,反映了植被对气候改善的响应以及生态系统的演变。在研究长时间尺度的地质记录时,ACL 的变化趋势能够反映区域生产力的波动,生产力提高伴随着植物生物量增加和长链正构烷烃的富集,ACL 升高;反之,生产力下降则 ACL 降低,为重建古生态系统的动态变化提供了有力的量化依据。

6.1.3. 正构烷烃比值指标

正构烷烃比值指标是古气候重建中另一类广泛应用的有效工具,不同碳链正构烷烃的比值能够反映古气候的干湿、冷暖变化以及生态系统结构的调整[43]。常见的比值指标包括中链/长链(如 C_{23-25}/C_{29-31})、短链/长链(C_{15-20}/C_{25-30})等。中链/长链正构烷烃比值对古气候干湿变化较为敏感,在干旱气候条件下,湖泊水位下降,水体盐度升高,水生环境恶化,藻类等水生生物活动受限,导致短链和中链正构烷烃输入减少,而陆源高等植物相对受影响较小,长链正构烷烃持续输入,使得中链/长链比值降低。相反,在湿润气候阶段,湖泊水域扩大,水生生物繁盛,中链正构烷烃产量增加,该比值升高。通过对某干旱区湖泊岩芯的研究,发现过去千年间,几次明显的干湿交替事件与中链/长链正构烷烃比值的波动高度吻合,为重建区域降水历史提供了高分辨率的记录。短链/长链正构烷烃比值则更多地反映了水生与陆生生态系统的相对贡献以及冷暖变化趋势。暖期时,海洋、湖泊等水体温度升高,浮游生物繁殖加快,短链正构烷烃合成与释放增多,同时陆源植物生长也较为旺盛,但相对而言短链成分的增加更为显著,使得短链/长链比值上升;冷期则反之,比值下降。这些比值指标相互补充,结合其他地质证据,能够更全面、准确地揭示古气候的复杂变化以及生态系统对气候的响应机制,为古气候重建构建了一个多维度的分析框架。

6.2. 多指标综合运用的优势

在古气候重建领域,单一指标往往存在一定的局限性,难以全面、准确地反映复杂多变的古气候系统。正构烷烃指标与孢粉、植硅体、同位素等其他古气候指标各具特点,相互结合能够取长补短,提供更全面、准确的古气候信息。孢粉作为植物繁殖的微小颗粒,能够直观地反映古植被类型及其分布变化,不同植物的花粉具有独特的形态特征,通过对沉积物中孢粉组合的分析,可以推断当时的植被群落结构,进而了解气候的干湿、冷暖状况。但孢粉在传播过程中易受风力、水流等因素影响,可能存在异地搬运现象,导致对源区植被的指示出现偏差;且孢粉的保存受沉积环境影响较大,在酸性、氧化环境中容易被破坏,影响其作为古气候指标的准确性。植硅体是植物在生长过程中吸收土壤中的硅元素形成的微小矿物颗粒,其形态与植物种类密切相关,能够有效补充孢粉分析的不足,尤其在指示草本植物方面具有优势,并且植硅体在沉积环境中稳定性较高,不易被降解。然而,植硅体的形成与植物的硅代谢相关,受土壤硅含量、水分条件等因素制约,其对气候信息的反映相对间接,且不同植物产生的植硅体形态有时存在相似性,增加了准确鉴定的难度。同位素指标,如碳、氢、氧同位素,能够从元素层面揭示气候要

素的变化,碳同位素反映植被光合作用途径以及大气二氧化碳浓度变化,氢同位素与降水、蒸发等水循环过程紧密相连,氧同位素常用于推断古温度、古降水来源等。但同位素分析需要高精度的仪器设备,样品处理过程复杂,成本较高,且同位素分馏过程受多种因素干扰,解释其结果需要综合考虑诸多地质背景信息。

正构烷烃与这些指标结合,能够弥补彼此的不足。在研究湖泊沉积物时,正构烷烃的碳链长度分布、碳优势指数等指标与孢粉组合分析相结合,可以更准确地判断古植被群落中陆生与水生植物的比例关系,进而推断湖泊水位变化、流域降水模式。若孢粉分析显示某一时期草本植物花粉增多,同时正构烷烃指标呈现短链成分相对增加、碳优势指数降低,这可能表明气候干旱化,湖泊水位下降,水生环境萎缩,陆生草本植物扩张,两者相互印证,增强了对古气候干旱事件判断的可靠性。在研究泥炭沼泽古气候时,正构烷烃与植硅体指标联合应用,植硅体反映草本植物的存在与演替,正构烷烃依据碳链特征推断植被类型及气候温湿条件,共同构建高分辨率的古气候序列,揭示泥炭沼泽生态系统对气候变化的响应机制。同位素与正构烷烃指标的结合更是相得益彰,通过对比正构烷烃碳同位素与沉积物整体的碳同位素组成,能够区分有机碳来源是陆生植物还是水生生物,结合氢同位素分馏特征,进一步细化对古气候水分循环、温度变化的认识,从不同角度勾勒出古气候的全貌,为古气候重建提供全方位、多维度的证据链,助力科学家更精准地解读地球历史时期的气候密码,预测未来气候变化趋势。

7. 研究方法与技术进展

7.1. 样品采集与预处理

样品采集是古气候研究首要环节,其科学性与规范性决定后续研究的可靠性与准确性。湖泊沉积物样品采集需考虑空间与时间代表性。空间上,选湖泊中心区域,减少局部因素干扰,获取整体生态系统变化信息;存在多个湖泊时,结合多种因素选取典型湖泊采样,涵盖不同环境下正构烷烃记录。时间尺度上,依据研究目的确定采样间隔,长时间尺度气候变化研究(如全新世气候演变)每 10~20 厘米采一个样,短时间尺度气候波动研究(如小冰期以来气候事件)需加密采样。采样过程中,用专门采样器确保沉积物柱状样完整,避免样品混杂,保证沉积序列原始性。

海洋沉积物样品采集面临更为复杂的环境条件,需借助海洋科考船进行作业。采样点的选择要充分考虑海洋环流、水深、海底地形以及与陆地的相对位置等因素。在大洋环流交汇区,如大西洋的马尾藻海,由于其汇聚了来自不同区域的物质,对研究全球气候变化的信号传播具有重要意义,是理想的采样区域;靠近大陆边缘的浅海区域,如东海陆架区,受陆地输入影响显著,能反映海陆相互作用对正构烷烃分布的调控,同样是重点关注对象。采样工具多采用箱式采样器或多管采样器,前者可获取较大面积、原状的表层沉积物,后者则适用于采集柱状沉积物,且能在一定程度上减少采样过程中对样品的扰动。对于深海区域的采样,还需考虑深海高压、低温环境对采样设备的要求,确保设备能够稳定运行,获取高质量的沉积物样品。

泥炭沼泽样品采集时,要精准定位泥炭层发育良好且未受严重扰动区域,如地势低洼、积水较深、植被覆盖稳定地段,避开受周边环境干扰大的边缘地带。采样深度依泥炭层厚度与研究目标定,重建全新世气候需穿透全新世泥炭层,一般数米深,每 20~30 厘米分层采样;研究近百年气候变化影响,在表层 0~1 米范围内加密采样,每 10 厘米采集一个样品。采样用泥炭钻,小心提取泥炭柱,防结构破坏。

样品预处理是准确分析正构烷烃的关键,目的是去除杂质、富集目标化合物。物理预处理中,干燥处理常见,湖泊、海洋沉积物样品多低温烘干(40~60℃),防有机质挥发或热解。烘干后研磨使颗粒细化,过筛处理用 80~100 目筛网去除杂质,确保样品粒径适中。

化学预处理方面,针对不同地质载体的样品,提取正构烷烃的方法有所差异。对于沉积物样品,索氏提取法是经典的提取方式,将样品置于索氏提取器中,以正己烷、二氯甲烷等有机溶剂为提取剂,在加热回流条件下,使正构烷烃等有机化合物从样品基质中溶解出来,提取时间通常为 24~48 小时,以确保提取充分。近年来,超声辅助提取法逐渐兴起,利用超声波的空化作用,加速有机溶剂对样品的渗透与溶解,提高提取效率,缩短提取时间至 6~12 小时,且在一定程度上减少了有机溶剂的用量。提取后的溶液需经过浓缩、净化处理,常采用旋转蒸发仪浓缩至较小体积,再通过硅胶柱、弗罗里硅土柱等固相萃取柱进行净化,去除色素、脂肪酸等共提取物杂质,使正构烷烃得到有效富集,最终获得纯净的正构烷烃提取物,为后续的仪器分析如气相色谱-质谱联用(GC-MS)、气相色谱(GC)等提供高质量的样品,保障正构烷烃各项指标测定的准确性,进而精准解读古气候信息。

7.2. 仪器分析技术

7.2.1. 气相色谱(GC)

气相色谱(GC)是分析正构烷烃的经典技术,在该领域起基石作用[44]。它是物质在固定相和流动相间分配系数差异分离复杂混合物,核心部件有进样系统、色谱柱、检测器及数据处理系统。进样系统将样品引入色谱柱,进样方式多样,可按需选择。色谱柱是关键分离组件,毛细管柱应用广泛,内壁涂覆固定相,常选非极性或弱极性固定相使正构烷烃组分有效分离。检测器将组分信号转化为电信号,热导检测器(TCD)、火焰离子化检测器(FID)等常用,对正构烷烃有不同灵敏度和选择性。

精简内容

在正构烷烃研究中,GC 定性分析依据保留时间,与标准样品对比确定待测样品中各正构烷烃的碳数及结构。分析湖泊沉积物提取物时,注入 GC 记录保留时间并与标准品库比对,可实现定性识别。定量分析常用峰面积归一化法(计算各组分相对含量,操作简便,适用于样品所有组分能出峰且响应因子相近情况)、内标法(引入内标物精确计算绝对含量,能有效校正误差,提高准确性)。通过 GC 对不同地质载体中正构烷烃的定性定量分析,科学家可了解其分布特征,揭示古气候演变历程,如推断生物生产力波动、洞察古植被类型更替及气候变迁。

7.2.2. 气相色谱-质谱联用(GC-MS)

气相色谱-质谱联用(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)技术,将气相色谱的分离能力与质谱的强大定性功能完美融合,为正构烷烃研究开启了全新维度,成为剖析复杂有机混合物的得力工具。GC-MS 系统由气相色谱单元、质谱单元以及连接两者的接口组成。气相色谱部分在分离正构烷烃混合物后,各组分按保留时间顺序依次进入质谱仪。质谱仪通过离子化源(如电子轰击电离源 EI、化学电离源 CI 等)将进入的组分离子化,形成具有不同质荷比(m/z)的离子,这些离子在质量分析器中依据质荷比差异进行分离与聚焦,最终由检测器检测并记录离子信号强度,生成质谱图。

GC-MS 在正构烷烃研究中优势显著。定性上,能提供丰富精准结构信息,通过特征离子峰识别解析及数据库检索,可精准判定正构烷烃微观信息,即便痕量也能精准定性,如检测海洋沉积物中微量正构烷烃。定量分析中,利用高灵敏度检测及内标法、外标法等,可精确测定痕量乃至超痕量正构烷烃,满足古气候研究需求。在解析复杂混合物时,可深度剖析多组分体系,呈现正构烷烃真实面貌,为探究生物地球化学循环过程提供支撑,洞察地质历史时期生态系统与气候协同演化机制。

7.2.3. 稳定同位素分析技术

稳定同位素分析技术在正构烷烃研究中犹如一把精准的“时空标尺”,为追溯有机质来源、重建古气候提供了不可或缺的关键信息。以稳定同位素比例质谱仪(IRMS)为核心的分析技术,能够高精度测定

正构烷烃中的碳、氢等元素的同位素比值，进而解锁隐藏在这些分子中的古气候密码。IRMS 的工作原理基于不同质量的同位素离子在电磁场中的运动行为差异，将样品转化为气态离子后，使其在质谱仪的质量分析器中按质荷比分离，通过精确测量各同位素离子束的强度，计算出同位素比值。

在正构烷烃研究中，稳定同位素分析技术有着广泛而深入地应用。追溯有机质来源方面，不同生物来源的正构烷烃具有特征性的同位素组成。陆生高等植物合成的正构烷烃，由于其光合途径、水分利用效率以及生长环境的差异，与水生生物来源的正构烷烃在碳、氢同位素比值上存在显著区别。通过测定沉积物中正构烷烃的同位素比值，结合已知的生物同位素分馏模型，能够精准判断有机质是来自陆地植物、藻类还是微生物，还原古生态系统的结构与功能。在重建古气候方面，同位素比值与气候要素紧密关联。碳同位素分馏受大气 CO_2 浓度、温度、降水等因素影响，干旱时期植物为适应水分胁迫，光合作用碳同位素分馏改变，使得正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值升高；湿润温暖条件下，植物生长旺盛，气孔开放充分，对 $\delta^{12}\text{C}$ 吸收增强， $\delta^{13}\text{C}$ 值降低。氢同位素分馏则与温度、湿度及水体蒸发密切相关，高温干旱促使水体蒸发加剧，氢同位素分馏增强，植物吸收重同位素组成的水分，合成的正构烷烃 δD 值偏高，反之则偏低。通过对不同地质时期正构烷烃稳定同位素的连续分析，构建高分辨率的同位素时间序列，科学家得以重现古气候的干湿冷暖波动，洞察地质历史长河中气候系统的动态演变，为预测未来气候变化趋势提供坚实的历史参照。

8. 挑战与展望

8.1. 现存挑战

8.1.1. 正构烷烃来源的复杂性

正构烷烃的来源广泛且复杂，涉及多种生物与地质过程，不同来源的正构烷烃在分子特征上存在一定重叠，这使得准确区分其来源成为一项艰巨任务。在生物来源方面，陆生高等植物与水生藻类均可合成正构烷烃，虽有碳链长度、奇偶优势等特征差异，但在一些特殊生态环境下，这些差异会变得模糊。如生长在水陆过渡带的植物，可能受水陆两栖环境影响，其合成的正构烷烃兼具陆生与水生生物的特征，碳链长度分布较宽泛，奇偶优势不显著，难以单纯依据传统指标判断其主要来源。微生物对正构烷烃的改造作用也不容忽视，它们能在不同阶段介入有机质的转化过程，通过代谢活动改变正构烷烃的结构与组成，进一步干扰源解析。地质来源中，有机质热演化程度、石油运移分馏等因素相互交织，影响正构烷烃在地质体中的分布。热演化过程中，随着温度、压力升高，干酪根降解生成的正构烷烃不断发生裂解、异构化等反应，其碳数分布、同位素组成持续改变，与生物来源的原始正构烷烃特征渐行渐远；石油运移时，正构烷烃依据自身物理化学性质在运移路径上发生分馏，导致在不同储层或沉积部位采集的样品中，正构烷烃呈现复杂多样的分布模式，给古气候信息的准确提取带来极大挑战，因为错误的源解析会使基于正构烷烃的古气候重建偏离真实情况，无法准确反映当时的气候条件。

8.1.2. 指标的不确定性

正构烷烃作为古气候重建指标，其在应用过程中受多种环境因素干扰，导致指标解读存在多解性，严重影响古气候重建的精度与准确性。以碳优势指数 CPI 为例，理论上高等植物来源的正构烷烃会使 CPI 值大于 1 且具有明显的碳优势，但在实际研究中，沉积环境的氧化还原条件对 CPI 影响显著。氧化环境下，微生物活动旺盛，优先降解奇数碳正构烷烃，会削弱甚至消除奇碳优势，使 CPI 值趋近于 1，此时若仅依据 CPI 判断有机质来源，可能误判为水生生物或微生物来源占主导，掩盖了真实的陆源植被信息，进而对古气候干湿状况推断出错。平均碳链长度 ACL 同样受多种因素制约，温度、降水变化不仅影响植物生长及正构烷烃合成，还会改变沉积后的保存条件。在温暖湿润期，植物生长虽利于长链正构烷烃合

成，但强降水可能引发地表径流增强，将短链正构烷烃从周边区域大量带入沉积区，改变沉积物中正构烷烃的原始比例，导致 ACL 值异常，使基于 ACL 的古温度、古植被演替推断失真。正构烷烃比值指标如中链/长链、短链/长链比值，受湖泊水位、盐度、水体营养盐变化等因素联动影响，各因素相互干扰，使比值变化与单一气候要素的对应关系变得复杂，难以精准定量重建古气候的干湿冷暖程度，为古气候研究带来诸多不确定性。

8.1.3. 样品保存与污染问题

样品保存与污染问题是正构烷烃古气候研究中的“暗礁”，从样品采集到分析测试的各个环节，都可能因外界因素干扰，使样品原始信息发生改变，给研究带来误差与不确定性。在样品采集阶段，现代人类活动的广泛影响无处不在，湖泊沉积物采集时，周边农业化肥使用、工业废水排放、生活污水流入等，会将外源有机污染物引入采样区，这些污染物中含有的正构烷烃或其他干扰物质，混入沉积物样品后，改变了正构烷烃的天然组成与分布。海洋沉积物采集过程中，船舶燃油泄漏、海洋垃圾分解等同样会造成污染，使得样品中的正构烷烃信号夹杂“杂质”，干扰对古气候信息的解读。采集后的样品在保存过程中，受环境条件制约，易发生变化。若保存环境温湿度控制不当，样品中的微生物可能重新活跃，对正构烷烃进行代谢分解，改变其含量与结构；长期暴露于空气中，样品会发生氧化反应，影响正构烷烃的稳定性，导致后续分析测试结果偏离原始沉积状态下的真实值，进而误导古气候重建结论，使我们对地质历史时期气候的认识产生偏差。

8.2. 未来展望

8.2.1. 技术创新推动研究深入

随着科技发展，正构烷烃在古气候重建领域将迎来技术创新。高精度分析技术是关键方向，如气相色谱-质谱联用技术优化升级，新型离子源研发应用，稳定同位素分析技术借助先进采样手段提高准确性与空间分辨率。原位监测技术兴起，未来有望借助融合创新开发微型监测设备，实时监测水体中正构烷烃变化，结合环境参数同步监测，为古气候重建提供动态连续数据支持。多学科交叉融合是核心动力，包括地球化学与分子生物学、地球物理学与地球化学、计算机科学与大数据技术的结合，推动研究向纵深发展，助力理解地球气候系统演变历程。

8.2.2. 跨区域对比与综合研究趋势

未来，跨区域对比研究是正构烷烃古气候重建领域重要趋势。国际合作加强及全球地质调查深入，使各地质载体正构烷烃数据不断积累。科研人员对比北极与赤道地区湖泊沉积物中正构烷烃分布特征，展现全球温度、降水梯度的调控作用及古气候纬度差异规律。对海洋沉积物的跨区域研究，聚焦不同大洋环流体系影响区域，厘清海洋在全球气候格局中的功能及对区域气候的塑造机制，构建古海洋气候动态模型。多领域综合研究深化古气候系统阐释。正构烷烃研究与古地磁学、构造地质学结合，探讨古气候演变驱动力；其与古地磁数据、构造演化模型结合，揭示青藏高原周边地区气候受影响情况及地球内部动力与地表气候系统耦合机制。在生态系统层面，正构烷烃研究融入古生态学等框架，考量生物对气候的反馈作用，解析双向调控过程，揭示稳定性与适应性机制，为预测未来生态系统响应提供依据，推动古气候重建研究转变，提升对地球历史气候的认知水平。

9. 结论

正构烷烃作为古气候重建的关键生物标志物，在揭示地球历史气候变迁方面发挥了举足轻重的作用。通过对其化学结构、来源、同位素分馏机制以及在不同地质载体中的分布特征等多方面深入探究，我们

成功解锁了众多隐藏在地质记录中的古气候信息。从湖泊沉积物到海洋沉积物，再到泥炭沼泽，正构烷烃如同一位忠实的史官，记录了区域乃至全球气候的干湿冷暖变化、生态系统的演替以及人类活动的影响。在呼伦贝尔沙地的伊和沙日乌苏湖，正构烷烃单体碳同位素揭示了中全新世以来有效湿度的增加趋势；中国西南的杞麓湖研究则展现了气候与人类活动对湖泊生态的双重塑造，凸显了正构烷烃在高分辨率古气候重建中的独特价值。

然而，正构烷烃在古气候研究领域仍面临诸多挑战。其来源的复杂性使得准确区分生物与地质来源成为难题，不同来源正构烷烃分子特征的重叠易导致源解析偏差，进而影响古气候重建的准确性。指标的不确定性受环境因素干扰显著，如沉积环境对碳优势指数、平均碳链长度等指标的影响，使得指标解读存在多解性，难以精准定量古气候要素。样品保存与污染问题同样不容忽视，从采集到分析的各个环节，现代人类活动及不当保存条件都可能引入外源有机污染物或改变样品原始信息，干扰正构烷烃信号，误导古气候研究结论。

展望未来，技术创新将为正构烷烃古气候研究注入强大动力。高精度分析技术的持续升级，如气相色谱-质谱联用技术分辨率与灵敏度的提升、稳定同位素分析技术的原位测定手段创新，将助力捕捉更微弱、更精准的古气候信号。原位监测技术的兴起，有望实现对正构烷烃在自然环境中动态变化的实时追踪，结合多学科交叉融合，从分子生物学、地球物理学、计算机科学等多维度深入探究正构烷烃与古气候的内在联系，推动研究从静态走向动态、从定性迈向定量。跨区域对比与多领域综合研究将成为主流趋势，整合全球地质记录，对比不同气候带正构烷烃特征，揭示古气候空间差异；结合古地磁学、构造地质学、古生态学等领域，全方位阐释古气候系统演变驱动力、生态系统反馈机制，提升人类对地球历史气候复杂性的认知水平。正构烷烃在古气候重建领域虽任重道远，但持续深入研究必将为我们揭开更多地球气候变迁的神秘面纱，为应对未来气候变化提供坚实的历史依据。

参考文献

- [1] Zhang, H., Wang, X. and Yang, G. (2024) Source Identification of Sedimentary Organic Carbon in Coastal Wetlands of the Western Bohai Sea. *Science of the Total Environment*, **870**, Article ID: 161800.
- [2] Cao, K., Zhou, A. and Wu, D. (2024) Natural and Anthropogenic Forcing of Ecological and Environmental Changes at Lake Qilu, SW China, since the Last Deglaciation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **655**, Article ID: 112514.
- [3] 林晓, 朱立平, 王君波, 等. 西藏纳木错表层沉积物中正构烷烃的来源与空间分布特征[J]. 湖泊科学, 2009, 21(5): 654-662.
- [4] 冷程程, 赵成, 崔巧玉, 张灿, 孙晓双, 闫天龙, 赵艳. 大兴安岭阿尔山天池沉积物中正构烷烃记录揭示的全新世古气候变化[J]. 第四纪研究, 2021, 41(4): 976-985.
- [5] Sachse, D., et al. (2006) Hydrogen Isotope Composition of n-Alkanes in Terrestrial Ecosystems and Its Environmental Significance. *Organic Geochemistry*, **37**, 1292-1309.
- [6] Makula, R. and Finnerty, W.R. (1968) Microbial Assimilation of Hydrocarbons I. Fatty Acids Derived from Normal Alkanes. *Journal of Bacteriology*, **95**, 2102-2107. <https://doi.org/10.1128/jb.95.6.2102-2107.1968>
- [7] Brittingham, A., Hren, M. and Hartman, G. (2016) Microbial Alteration of Normal Alkane $\delta^{13}\text{C}$ and δD in Sedimentary Archives.
- [8] 汪素风, 陈云, 伊海生, 唐闻强, 周羽璇, 崔荣龙, 伍新和, 白蓉, 杨芸. 西藏尼玛盆地古近纪湖相油页岩正构烷烃特征及其古环境与古气候意义[J]. 沉积与特提斯地质, 2023, 43(3): 542-554.
- [9] 凌媛, 郑绵平, 张永生, 等. 西藏湖泊正构脂肪酸分布特征及对古气候重建的启示[J]. 科技导报, 2020, 38(8): 77-86.
- [10] Ram, F., Bera, M.K. and Sarkar, A. (2022) An Optimized Accelerated Solvent Extraction and Purification Method for Enhanced Recovery of N-Alkanes (Notably Short-Chains) from Environmental Samples Using the Conventional Dichloromethane/Methanol Solvent. *Organic Geochemistry*, **165**, Article ID: 104368. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2022.104368>

- [11] 何金先, 余永进, 吴应忠, 姚泾利, 张晓丽. 低纬度淡水湖沉积物中正构烷烃氢同位素组成特征及其有机质源和环境指示意义[J]. 地质学报, 2017, 91(8): 1894-1904.
- [12] Liu, H., Liu, Z., Zhao, C. and Liu, W. (2019) N-Alkyl Lipid Concentrations and Distributions in Aquatic Plants and Their Individual δD Variations. *Science China Earth Sciences*, **62**, 1441-1452. <https://doi.org/10.1007/s11430-019-9370-8>
- [13] He, D., Nemiah Ladd, S., Saunders, C.J., Mead, R.N. and Jaffé, R. (2020) Distribution of N-Alkanes and Their δ^2H and $\delta^{13}C$ Values in Typical Plants along a Terrestrial-Coastal-Oceanic Gradient. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **281**, 31-52. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.05.003>
- [14] 于赤灵, 彭平安, 朱信旭, 王秋玲, 肖中尧. 塔里木盆地寒武系干酪根催化加氢热解产物中正构烷烃的分布与碳同位素组成特征[J]. 地球化学, 2019, 48(5): 447-457.
- [15] 熊永强, 耿安松, 盛国英, 等. 生排烃过程中正构烷烃单体碳同位素组成的变化特征及其研究意义[J]. 沉积学报, 2001(3): 469-473.
- [16] 李凤, 刘亚娟, 王江涛, 等. 东海赤潮高发区沉积物柱状样中正构烷烃和脂肪醇的分布与来源[J]. 沉积学报, 2014, 32(5): 988-995.
- [17] 张斌, 黄凌, 吴英, 等. 强烈气洗作用导致原油成分变化的定量计算: 以库车坳陷天然气藏为例[J]. 地学前缘, 2010, 17(4): 270-279.
- [18] Su, A.-G. (2004) Behavior of Chain Alkane Molecular Components in PVT Fractionation Experiment.
- [19] Weigl, J.W. and Calvin, M. (1948) An Isotope Effect in Photosynthesis. *The Journal of Chemical Physics*, **17**, 210.
- [20] Tarakanov, I.G., Tovstyyko, D.A., Lomakin, M.P., Shmakov, A.S., Sleptsov, N.N., Shmarev, A.N., *et al.* (2022) Effects of Light Spectral Quality on Photosynthetic Activity, Biomass Production, and Carbon Isotope Fractionation in Lettuce, *Lactuca sativa* L., Plants. *Plants*, **11**, Article No. 441. <https://doi.org/10.3390/plants11030441>
- [21] 张广斌, 纪洋, 刘刚, 等. 稻田 CH₄ 传输的碳同位素分馏研究[J]. 中国科学(地球科学), 2014, 44(9): 2016-2021.
- [22] 何平. 温室效应与植物光合作用——大气 CO₂ 浓度升高对植物光合机理影响的分析[J]. 中南林学院学报, 2001, 21(1): 1-4.
- [23] 李明财, 罗天祥, 刘新圣, 等. 高山林线急尖长苞冷杉不同器官的稳定碳同位素组成分布特征[J]. 应用生态学报, 2007, 18(12): 2654-2660.
- [24] 郭场锐. 生物碳酸盐团簇同位素分馏研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
- [25] 董星彩, 王颜红, 李国琛, 等. 五味子稳定碳同位素分布特征及其与环境因子的关系[J]. 生态学杂志, 2010, 29(12): 2353-2357.
- [26] Hu, L., Li, Y., Xu, W., Zhang, Q., Zhang, L., Qi, X., *et al.* (2012) Improvement of the Photosynthetic Characteristics of Transgenic Wheat Plants by Transformation with the Maize C₄ Phosphoenolpyruvate Carboxylase Gene. *Plant Breeding*, **131**, 385-391. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0523.2012.01960.x>
- [27] Messerschmid, T.F.E., Wehling, J., Bobon, N., Kahmen, A., Klak, C., Los, J.A., *et al.* (2021) Carbon Isotope Composition of Plant Photosynthetic Tissues Reflects a Crassulacean Acid Metabolism (CAM) Continuum in the Majority of CAM Lineages. *Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics*, **51**, Article ID: 125619. <https://doi.org/10.1016/j.ppees.2021.125619>
- [28] Hinshelwood, C.N., Williamson, A.T. and Wolfenden, J.H. (1934) The Reaction between Oxygen and the Heavier Isotope of Hydrogen. *Nature*, **133**, 836-837. <https://doi.org/10.1038/133836c0>
- [29] O'Connor, K.F., Berke, M.A. and Ziolkowski, L.A. (2020) Hydrogen Isotope Fractionation in Modern Plants along a Boreal-Tundra Transect in Alaska. *Organic Geochemistry*, **147**, Article ID: 104064. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2020.104064>
- [30] Liu, J. and An, Z. (2019) Variations in Hydrogen Isotopic Fractionation in Higher Plants and Sediments across Different Latitudes: Implications for Paleohydrological Reconstruction. *Science of The Total Environment*, **650**, 470-478. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.047>
- [31] Liu, H. and Liu, W. (2019) Hydrogen Isotope Fractionation Variations of N-Alkanes and Fatty Acids in Algae and Submerged Plants from Tibetan Plateau Lakes: Implications for Palaeoclimatic Reconstruction. *Science of The Total Environment*, **695**, Article 133925. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133925>
- [32] Gonfiantini, R., Wassenaar, L.I., Araguas-Araguas, L. and Aggarwal, P.K. (2018) A Unified Craig-Gordon Isotope Model of Stable Hydrogen and Oxygen Isotope Fractionation during Fresh or Saltwater Evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **235**, 224-236. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.05.020>
- [33] Xie, M., Sun, Q., Dong, H., Liu, S., Shang, W., Ling, Y., *et al.* (2020) *n*-Alkanes and Compound Carbon Isotope Records from Lake Yiheshariwusu in the Hulun Buir Sandy Land, Northeastern China. *The Holocene*, **30**, 1451-1461.

- <https://doi.org/10.1177/0959683620932968>
- [34] 何尧启, 汪永进, 孔兴功, 等. 贵州董哥洞近 1000a 来高分辨率洞穴石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录[J]. 科学通报, 2005(11): 1114-1118.
- [35] 张美良, 朱晓燕, 吴夏, 等. 云南华坪全新世大暖期百年尺度的季风气候的石笋记录[J]. 中国岩溶, 2019, 38(5): 804-814.
- [36] 杜雅娟, 冯添, 康志海. 北方季风边缘区洞穴石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 序列预测初步研究[J]. 科学通报, 2013, 58(3): 254-259.
- [37] Routson, C.C., McKay, N.P., Kaufman, D.S., Erb, M.P., Goosse, H., Shuman, B.N., *et al.* (2019) Mid-latitude Net Precipitation Decreased with Arctic Warming during the Holocene. *Nature*, **568**, 83-87. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1060-3>
- [38] 赵忠峰, 卢鸿, 李亢, 等. 水热条件下费托型合成反应氢同位素分馏研究[J]. 地球化学, 2023, 52(3): 271-280.
- [39] Booth, R.K., Brewer, S., Blaauw, M., Minckley, T.A. and Jackson, S.T. (2012) Decomposing the Mid-Holocene *tsuga* Decline in Eastern North America. *Ecology*, **93**, 1841-1852. <https://doi.org/10.1890/11-2062.1>
- [40] 方茸. 1999 和 2000 年安徽省汛期旱涝分析及可能性预报[J]. 安徽农业科学, 2006(20): 5326-5327+5330.
- [41] Sánchez-Morales, J., Pardo-Igúzquiza, E. and Rodríguez-Tovar, F.J. (2023) Terrain Methods on Spectral Analysis for Paleoclimate Interpretations: A Novel Visualization Technique Using Python. *Computers & Geosciences*, **175**, Article ID: 105342. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2023.105342>
- [42] Herrera-Herrera, A.V., Leierer, L., Jambrina-Enríquez, M., Connolly, R. and Mallol, C. (2020) Evaluating Different Methods for Calculating the Carbon Preference Index (CPI): Implications for Palaeoecological and Archaeological Research. *Organic Geochemistry*, **146**, Article 104056. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2020.104056>
- [43] Wang, M.D., Zhang, W., Hou, J.Q. and Hou, J.Q. (2015) Is Average Chain Length of Plant Lipids a Potential Proxy for Vegetation, Environment and Climate Changes?
- [44] Gabov, D.N., Yakovleva, E.V., Vasilevich, R.S. and Gruzdev, I.V. (2022) Distribution of N-Alkanes in Hummocky Peatlands of the Extreme Northern Taiga of the European Northeast of Russia and Their Role in Paleoclimate Reconstruction. *Eurasian Soil Science*, **55**, 879-894. <https://doi.org/10.1134/s1064229322070043>