

湖泊生物标志物与古气候环境变化的研究进展

郭金春^{1,2}, 马海州¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 湖泊沉积中的生物标志物可以提供丰富的信息, 包括有机物来源、沉积过程的古环境条件等。湖泊沉积主要反映区域气候变迁史, 可以揭示短至十年尺度的古气候事件, 是高分辨率古环境、古气候重建的理想材料。与其他湖泊古气候古环境代用指标相比, 生物标志物在湖泊古生态系统恢复与古生产率评估、古大气 CO₂ 分压与古温度确定等方面可以提供更为精细的信息, 成为研究湖泊环境的有力工具。评述了湖泊沉积生物标志物在湖泊环境变化中的研究现状及应用前景。

关键词: 湖泊沉积; 生物标志化合物; 古生态系统; 古温度; 古气候重建

中图分类号: P512.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008—858X(2008)04—0052—07

湖泊沉积是地区性古环境、古气候变迁信息的良好载体, 它完整地记录了地质历史时期区域气候、植被以及人类活动的演化轨迹; 特别是那些汇水域小、沉积速率大、水体相对较浅的沉积盆地, 对区域气候变化的响应尤为敏感, 可以捕获百年、甚至十年尺度的古气候事件, 是区域高分辨率古环境、古气候重建的理想材料。湖泊沉积的信息丰富, 但具有混合性, 多环境指标分析是进行合理解释的前提。目前对湖泊沉积物已开展分析的环境指标有孢粉、硅藻、介形类、矿物、色素、磁性参数、元素含量及其比值、碳酸盐含量、自生碳酸盐氧碳同位素、有机碳同位素、氢指数、有机化合物等, 多环境指标的综合判识在恢复古温度、古降水、古盐度、古生产力和历史时期人类活动影响方面显示较强的优势^[1]。湖泊沉积中生物标志物作为古气候古环境指标是最近三十年发展起来的, 生物标志物所提供的古植被、古生态、古气候、古温度、古 CO₂ 分压等信息在古环境和成因方面具有广阔的应用前景。

本文对生物标志物在湖泊古生态系统与古

生产率重建、湖泊古大气二氧化碳分压的确定、湖泊古温度的定性定量恢复以及湖泊古水文环境重建等方面的研究应用进展进行了综述。

1 湖泊古生态系统与古生产率重建

湖泊沉积物作为区域气候变化信息的良好载体, 不仅从孢粉等微观化石的研究可大致推算生态系统的演化特征, 而且可以通过湖泊生物标志物的剖析, 对古生态系统进行定量化表征。目前, 已成功地发展了一些生物标志物与有机碳同位素有机地球化学参数。其中由沉积有机质中木质素热解所演绎出的一些地球化学指标已在湖泊古生态系统研究中得到应用, 被认为是区分被子植物、裸子植物、草本植物、木本植物输入的良好指标。如以源于木质素热解产物的甲氧基酚类化合物所建立的两个经典指标:

$$C/V = (\text{对香豆酸} + \text{阿魏酸}) / \text{香草酚}$$
$$S/V = \text{紫丁香酚} / \text{香草酚}$$

C/V 值的大小用来讨论陆生植物中木本与草本

的相对比例;而 S/V 值进一步讨论裸子植物与被子植物的相对比例。这些研究成果同时可得到其它生物标志物的印证。通常情况下,木本植物的正构烷烃以 C_{27} 或 C_{29} 为主峰,而草本植物的正构烷烃以 C_{31} 为主峰,正构烷烃 C_{27}/C_{31} 比值变化与木本和草本植物相对变化的关系已在湖相沉积物研究中得到证实^[2-4]。

生物标志化合物单体碳同位素组成在恢复区域生态系统研究中发挥着越来越重要的作用,比如依据生物标志物单体碳同位素组成来讨论地质历史时期 C_3/C_4 植被类型及其更替等。如 Huang 等利用沉积物中单体木质素酚的同位素值定量估算湖泊沉积物中 C_4 植被的比例、 C_4 非木质被子植物输入相对于总非木质植物输入的比例、 C_4 被子植物输入相对于总被子植物输入的比例,以及 C_4 植物输入相对于被子、裸子植物输入总和的比例等^[3]。

目前对湖泊古生产率的估算主要停留在定性水平上。已经建立多种定量估算海洋古生产率的方法,包括底栖有孔虫堆积速率法^[6]、沉积物中有机碳含量法等^[7]。由于湖泊沉积有机质生源复杂,既有陆生高等植物,又有水生植物和浮游藻类,以及大量微生物等,至今未找到有效的方法来定量估算湖泊的古生产率。在湖泊沉积生物标志物中,不同生源具有不同碳同位素组成^[8],如浮游藻类的碳同位素组成通常较大型水生植物和陆生植物的碳同位素低。因此,相对而言,总有机质的碳同位素值较低可能反映藻类生源为主的湖泊,较高则反映陆源为主的湖泊。对于水生生物,其碳源可以是大气二氧化碳或溶解无机碳 (DI) (包括水中溶解 CO_2 [$CO_2(aq)$], HCO_3^- , CO_3^{2-})。大气二氧化碳通常作为高位植物的碳源,水中生物多数利用溶解二氧化碳作为酶作用物。当 $CO_2(aq)$ 较高时,生物对 ^{12}C 的选择性增强, $\delta^{13}C_{org}$ 值偏负。当水体中藻类生产率较高时, CO_2 的消耗量大, $CO_2(aq)$ 较低。当 $CO_2(aq)$ 供不应求时,生物体利用富 ^{13}C 的 HCO_3^- (正常湖水温度, HCO_3^- 比溶解 CO_2 的 $\delta^{13}C_{org}$ 值重 7‰~10‰) 作为酶作用物^[9]。因此,以水生生物为主的湖泊沉积有机质的碳同位素值变重可能指示较高的湖泊古

生产率。Stuive 等分析了 12 个湖泊沉积岩芯 $\delta^{13}C_{org}$ 值随深度变化^[10],发现一些湖泊的低 $\delta^{13}C_{org}$ 值对应于气候较冷期和湖泊低生产率期,而高 $\delta^{13}C_{org}$ 值则对应于全新世较暖气候和湖泊高生产率期。

生物标志化合物碳同位素技术的应用使得对沉积物有机质来源的识别程度得到了很大的提高,有望使这一定性认识上升到定量化水平。梅塞尔页岩的分子碳同位素工作表明,沉积有机质中尽管有大量陆生植物化石和陆源生物标志物存在,但生物标志物的碳同位素结果显示了该湖泊沉积物中的有机质主要来源于藻类和光合^[11]。由于采用不同碳循环方式的植物合成的烃类具有不同的碳同位素组成(如 C_3 、 C_4 、CAM 植物),据此可用来反演 C_3 、 C_4 植被数量的变化史^[12],对进行不同光合作用生物对沉积有机质贡献确定,单个生物标志化合物碳同位素技术更能发挥其优势。即使在以单一植被类型为主的沉积物中,其生源仍可进一步细化,当然,这通常需要通过与现代生物的对比较研究。如 Riley 等比较了英国 Ellesmere 湖沉积物中单体 $nC_{25} \sim nC_{30}$ 烃类与湖边树叶的碳同位素值^[13],确认了柳树叶对沉积物有机质的贡献。由于生物标志化合物单体碳同位素技术的巨大应用潜力,现在已经有许多学者尝试利用碳同位素记录进行沉积有机质生源的定量估算。

利用湖泊生物标志物和有机质碳同位素重建湖泊古生产率目前还处于探索阶段,因为除了古生产率,影响湖泊水生生物碳同位素值的因素还包括 P_{CO_2} 、温度、湖水 pH 值、盐度以及水体物理状况等因素。所以,沉积有机碳同位素变化是否相应于湖泊古生产率的变化需综合考虑湖泊所处的生态流域环境和地质地球化学背景。

2 湖泊古温度的定性与定量恢复

古温度的确立是古气候古环境重建的一个重要部分。Kawamura 等在研究日本琵琶湖岩芯时发现,不饱和脂肪酸 $C_{18:2}/C_{18:0}$ 比值与剖面孢粉分布存在一定对应关系,据此提出了湖泊古温度指标 $C_{18:2}/C_{18:0}$ 比值,该指标适合于湖泊

古温度的定性恢复^[14]。生物体细胞内不饱和脂肪酸含量的变化是生物为适应生长温度的变化,保持细胞膜的流动性及稳定性而做出的生理反应,体内不饱和脂肪酸的含量会随着温度的降低而增加^[15]。国内众多学者在研究中运用该指标讨论相关问题时证实了该指标的有效性和适用性。张干等曾在研究固城湖沉积物中证实了 $C_{18:2}/C_{18:0}$ 值记录的寒冷时期与长江中下游末次冰期的孢粉记录结果非常接近^[16]。

用海洋沉积物中的长链不饱和酮的不饱和度可以估算出自末次冰期以来古海水表面温度(误差 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[17, 18], 海洋沉积物中的一些烃类生物标志物清晰地记录了一系列北大西洋冰筏漂砾事件^[19]。与海洋沉积物相比,要从湖泊沉积有机质中定量提取古温度信息是比较困难的。尽管在湖泊中检出了长链不饱和脂肪酮,但相对于海洋来说,分布很局限,且母质来源尚未明确。利用该类化合物重建湖泊古温度的工作还比较少。L 等人在青海湖表层沉积物中检出了长链不饱和酮,提出经过校正的 U_{37}^k 计算结果也适用于湖泊水体古温度的重建;同时指出,长链不饱和酮的不饱和类型还可能受到温度以外生物来源、盐度等诸多不确定因素变化的影响^[20]。盛国英在我国内蒙合察汗淖碱湖中也检出长链不饱和酮,发现 U_{37}^k 值在剖面上的变化与 $\delta^{18}\text{O}$ 值呈良好的对应关系^[21]。Zink 等研究了世界范围内 27 个不同类型湖泊沉积有机质中的长链不饱和酮,初步建立了湖泊中长链不饱和酮的分布和湖泊水温之间的关系,为湖泊古水体温度的定量重建奠定了基础^[22]。

与湖泊生物标志物分子指标相比,沉积有机质氢同位素及有机碳同位素被认为是湖泊沉积最有发展潜力的温度指标。其基本理论依据在于某些沉积有机质中碳键合氢中氘的浓度与大气降水有良好的相关性,降水中氘含量的大小主要依赖气候,随温度下降而降低^[23]。过去,沉积有机质氢同位素的研究主要集中在纤维素 δD 的测定上^[24]。近年来,由于分析单体烃的氢同位素仪器 GC-TC-RMS 的出现,发现一些单体烃的 δD 与温度存在很好的相关关系^[25]。Schleg 的研究表明,植物体中有机键合

氢中正常的氘含量与当地降水中氘含量大小有关,而且寒冷时期氘的损耗与温度下降有关^[26-27]。理论上,脂类化合物的氢同位素组成主要受控于以下因素:生物合成先体的同位素组成;生物合成过程中的分馏与交换;生物合成中的氢化作用^[28]。对于近代沉积物来说,生物继承效应占主导地位,关键是寻找到合适的目标化合物。Saue 等通过分析采自不同地方的多个表层沉积样品中提取出的脂类化合物,提出水生来源脂类化合物的 D/H 比值可以用来重建古湖泊水的氢同位素组成,该工作证实了不同环境下沉积脂类化合物 δD 值主要受控于环境水体的 δD 变化的设想^[29]。Huang 等在随后的研究中进一步指出,湖泊沉积物中 C_{16} 脂肪酸分子主要源于内生藻类,因而其 δD 值可能反映古水体的 δD 变化^[30]。Xie 等通过一个泥炭柱样的研究,对泥炭藓来源正构烷烃 $n\text{C}_{23}$ 的 δD 值与温度记录的相关性进行了探讨,发现 $n\text{C}_{23}$ 的 δD 值大小反映了因为蒸发导致的干旱与潮湿期沼泽的同位素组成特征^[25]。湖相沉积物中生物标志物单体碳同位素能灵敏地记录冰期—间冰期温度的变化^[31, 32]。王秋良等的根据江苏固城湖等一系列晚更新世湖泊沉积物中有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值分析^[33],得出暖期对应于 $\delta^{13}\text{C}$ 高值,冷期对应于低值的结论。以上工作表明单体类脂化合物的氢同位素组成及有机碳同位素有可能成为新的温度指标。

3 湖泊古大气二氧化碳分压的确定

古气候古环境重建是湖泊沉积研究中的一个重要方面,生物标志物在湖泊古气候古环境重建中发挥着越来越重要的作用。在湖泊古气候重建中,古大气二氧化碳分压的确定起着重要的作用。二氧化碳是大气中的主要成分,它对全球气候变化及生态系统的演变有着十分重要的影响,如地质历史时期 C_3 、 C_4 植被更替等。相对于 C_3 植物来说, C_4 植物喜干燥环境,其二氧化碳的浓缩机制使它们在较低的大气二氧化碳分压 (P_{co_2}) 条件下,能比 C_3 植物更有效地吸收 C 、 N 元素和水分。因此,湖泊沉积的碳同位

素组成的变化记载了湖盆地区陆地植被对大气二氧化碳分压及气候冷、暖、干、湿变化的响应。世界各地的湖泊沉积物在末次盛冰期 (IGM) 期间同位素值变正, 即是记录了间冰期向冰期转换时期, P_{CO_2} 降低, 气候变干燥, C_4 植被扩张的过程。然而, 各地的研究结果表明, 学者们对 C_4 植被的扩张机理的认识还存在着分歧, 分歧点主要在于 C_4 植被的扩张是主要响应于全球大气二氧化碳分压的降低^[34], 还是一系列对其有利的区域性环境变化, 如季风系统、高原隆升造成的区域性气候条件变化 (如干旱度)^[35]。研究古大气二氧化碳分压对生态系统的影响及恢复的关键是建立区域性大气 P_{CO_2} 剖面。理论上, 生物在光合固碳过程中的碳同位素分馏值 (ϵ_P) 与二氧化碳浓度 (C_c) 之间存在着一定的比例关系。前人对此做了大量的研究, 尝试着利用沉积有机质的碳同位素组成来重建古代水体表层溶解的二氧化碳浓度, 以期估算古大气中二氧化碳分压^[36-39], 两者之间的对应关系可简单地用数学式表示成 $\epsilon_P = A + (B/C_c)$, A 、 B 均是受生物体生理因素控制的因子, 因此对生长在同一地点的相同生物种属, 该值大小主要由水中溶解二氧化碳浓度大小决定。因此, 只要推求出该值的地质历史记录, 就能求出水中二氧化碳的浓度, 进而可得到 P_{CO_2} 的值。研究表明, ϵ_P 值还受到许多复杂因素的影响, 现在还不能明确 ϵ_P 值与 $[CO_2(aq)]$ 的关系, 但研究人员已经开始利用沉积有机质碳同位素估算古大气二氧化碳分压变化趋势, 并通过与冰芯、全球地球化学循环模型所得到的二氧化碳分压数据对比^[40], 证实了该方法的有效性。由于海洋沉积物变化对全球性大气二氧化碳浓度变化有着较好的长时响应, 目前的研究主要集中在海洋沉积物, 并取得了较好的应用效果, 对湖泊沉积物研究则相对较少。林清等利用青藏高原多年冻土区湖相沉积物中埋藏沉水植物龙须眼子菜植物屑的碳同位素组成重建该地区大气二氧化碳浓度的变化^[41], 证实了该方法的可行性。

4 湖泊古水文环境重建

与碳原子直接相连的氢丰度的变化记录了

环境^[24-42]和生物化学效应的信息^[43-44]。前人对植物体纤维素和类脂物的 D/H 研究表明, 与所用水源的 δD 相比, 纤维素的 δD 相对变化要大得多, 生物标志物 (类脂物) 的则相对稳定。因此, 生物标志物可以真实地记录环境水源的 δD 值^[42]。目前, 因为测量单体 δD 值的气相色谱—热转换—同位素比质谱仪 (GC—TC—RMS) 投入使用时间不长, 有关单体氢同位素资料及其古水文环境方面的资料还很少。前已述及, 湖泊沉积生物标志化合物在识别生物来源方面已比较成熟, 因此生物标志化合物作为一种桥梁直接弥补了上述缺陷; 生物标志化合物氢同位素组成除了继承效应外, 很大程度上受控于有机质生物合成途径。所以, 从理论上讲, 具有相同生源和相同生物化学过程行为的特定生物标志化合物氢同位素组成在沉积剖面上主要记录生态环境的演变史; 特定生源生物标志化合物碳键合氢中氢浓度与环境沉降水的良好相关性, 使得其氢同位素有可能成为氧同位素的最佳替代指标。目前, 还有一些因素制约分子氢同位素技术的应用。比如, 沉积有机质热演化过程中与环境水的同位素交换效应; 如何选择目标化合物作为古气候、古环境变迁氢同位素记录的载体等。对于近代湖泊沉积生物标志物, 由于其主要处于生物化学作用阶段, 上述问题显得并不突出, 它的关键是目标化合物的选择。Xie 等就这一问题作了一项探索性的工作^[25], 他们系统测定了一个现代泥炭沉积剖面中长链正构烷烃氢同位素组成, 并与近 200 年来区域气候的历史记录作了对比研究。结果发现, 沉积剖面中特定长链正构烷烃氢同位素组成演变与温度记录有非常好的相关性。这一开创性工作的意义在于它在一定程度上证实沉积有机质中某些特定生物标志化合物氢同位素组成可以作为氧同位素的替代指标来反演古气候、古环境因子。谢树成等对英国一个泥炭岩芯生物标志物的单体氢同位素进行了研究^[45], 发现作为岩芯剖面中主要植物苔藓 *Sphagnum* 的主要正构烷烃 C_{23} δD 值与德国、英国和苏格兰的树木年轮纤维素 δD 变化趋势一致, 低值出现在寒冷时段, 清晰地记录了第二个小冰期。由于泥炭直接从降水中接受水分, 泥

炭植物中有机键合的氢同位素必定与降水中的氢同位素相关。美国 Woods Hole 海洋研究所 Hayes 领导的研究小组系统开展了对现代沉积物、对应水体和汇水域内主要生物中一些特定生物标志化合物氢同位素组成的比较研究^[28-29]。结果表明,一些特定的生物标志化合物(如藻质生源的甾类化合物和链烷烃等)具有相对稳定的氢同位素分馏效应,可以用来重建古水体氢同位素组成。

5 结 语

湖泊沉积中生物标志物是湖泊区域古气候古环境研究的一个重点方向,湖泊生物标志物结构的多样性,来源的确定性和相对的稳定性,使其成为湖泊环境研究的不可替代的有力工具。沉积生物标志物及其碳、氢同位素地球化学技术的引入,使其研究程度从宏观、微观向分子层次深入。根据目前的研究现状,今后在利用湖泊生物标志物重建古环境古气候的研究工作中,应该加强从定性向定量化和从单一化向多元化的发展。生态系统纷繁复杂,单一的研究方法势必会增加重建古生态系统的误差,甚至会导致数据解释的多解性。随着碳、氢、氧同位素等地球化学技术在最近几十年的快速发展,多个环境指标重建古生态系统被逐渐采用。分子碳氢同位素技术的迅猛发展有望使现有的研究从定性化向量化、模型化发展。随着研究的深入,湖泊生物标志物对于重建地质历史中生态系统与气候变迁的互动响应史,最终实现古生态系统的恢复,将会发挥越来越重要的作用。

参考文献:

[1] 吉磊. 中国过去 2000 年湖泊沉积记录的高分辨率研究现状与问题[J]. 地球科学进展, 1995 10(2): 169—175.
[2] Cranwell P A. Chain—length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to postglacial environmental change[J]. Freshwater Biol 1973(3): 259—265.
[3] Brincat D, Yamada K, Ishiwatari R et al. Molecular isotopic stratigraphy of long-chain n-alkanes in Lake Baikal Holocene and glacial age sediments[J]. Organic Geochemistry 2000(31): 287—294

[4] Meyers P A, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry: An overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments[J]. Organic Geochemistry 1993(20): 867—900.
[5] Huang Y, Freeman K H, Eglinton T J et al. ¹³ C analyses of individual lignin phenols in the lacustrine environment: A novel proxy for deciphering past terrestrial vegetation changes[J]. Geology 1999(27): 471—474
[6] Herguera J C, Berger W. Paleoproductivity from benthic foraminifera abundance: Glacial to postglacial change in the West Equatorial Pacific[J]. Geology 1991(19): 1173—1176
[7] Sumnerhayes C P, Prell W L, Emery K C. Upwelling Systems: Evolution Since the Early Miocene[Q]. London Geol Soc Spec Pub 64, 1992 411—427
[8] Meyers P A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter[J]. Chem Geol 1994, 114 (3—4): 289—302
[9] Mock W G, Bommeron J C, Stavenman W H. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide[J]. Earth Planet Sci Lett 1974, 22(2): 169—176
[10] Stuiver M. Climate versus changes in ¹³ C content of the organic component of lake sediments during the late Quaternary[J]. Quat Res 1975(5): 251—262
[11] Hayes J M, Takisaku R, Ocampo R et al. Isotopic compositions and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel shale[J]. Nature 1987(329): 48—51.
[12] Bird M J, Summons R E, Gagan M K et al. Terrestrial vegetation change inferred from n—alkane $\delta^{13}C$ analysis in the marine environment[J]. Geochim Cosmochim Acta 1995, 59(13): 2853—2857.
[13] Rieley G, Collier R J, Jones D M et al. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon isotope analyses of individual compounds[J]. Nature 1991(352): 425—427.
[14] Kawamura K, Ishiwatari R. Polyunsaturated fatty acids in a lacustrine sediment as a possible indicator of paleoclimate[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1981, 45(1): 149—155.
[15] Reddy CM, Eglinton T J, Palé R et al. Even carbon number predominance of plant wax n-alkanes: A correction[J]. Organic Geochemistry 2000, 31(4): 331—336
[16] 张干, 盛国英, 傅家谟, 等. 固城湖 GS-1 孔 11.87—12.28 m 古环境变更线的分子有机地球化学证据[J]. 科学通报, 1999(44): 775—779
[17] Kienast M, Steinke S, Stettler K et al. Synchronous tropical South China Sea SST change and Greenland warming during deglaciation Science 2001(291): 2132—2134

- [18] Bard E, Rostek F, Sonzogni C. Interhemispheric synchrony of the last deglaciation inferred from alkenone paleothermometry[J]. *Nature*, 1997(385): 707—710
- [19] Villanueva J, Grimalt J O, Cortijo E et al. A biomarker approach to the organic matter deposited in the North Atlantic during the last climatic cycle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997(61): 4633—4646
- [20] Li J, Philip R P, Pu F et al. Long-chain alkenones in Qinghai Lake sediments[J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1996 60(2): 235—241
- [21] 盛国英,等. 合同查汗淖(碱)湖沉积物中的长链不饱和酮及其古气候意义[J]. *科学通报*, 1998 43(10): 1090—1093.
- [22] Zink K G, Leythaeuser D, Melkonian M et al. Temperature dependency of long-chain alkenone distributions in Recent to fossil limnic sediments and in lake waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(2): 253—265
- [23] Dansgaard W. Stable Isotopes in Precipitation[J]. *Tellus*, 1964(16): 436—468.
- [24] Yapp C J, Epstein S. Climatic significance of the hydrogen isotope ratios in tree cellulose[J]. *Nature*, 1982(297): 636—639.
- [25] Xie S, Nott C J, Avsejs L A et al. Paleoclimate records in compound-specific δD values of a lipid biomarker in ombrotrophic peat[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(10): 1503—1507.
- [26] Schiegl W E. Deuterium content of peat as a paleoclimate recorder[J]. *Science*, 1972(175): 512—513.
- [27] Schiegl W E. Climatic significance of deuterium abundance in growth rings of Picea[J]. *Nature*, 1974(251): 582—584
- [28] Sessions A L, Burgey T W, Schimmelmann A et al. Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis[J]. *Organic Geochemistry*, 1999 30(9): 1193—1200.
- [29] Sauer P E, Eglington T J, Hayes J M et al. Compound-specific D/H ratios of lipid biomarkers from sediments as a proxy for environmental and climatic conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(2): 213—222
- [30] Huang Y, Shuman B, Wang Y et al. Hydrogen isotope ratios of palmitic acid in lacustrine sediments record late Quaternary climate variations[J]. *Geology*, 2002(30): 1103—1106
- [31] Huang Y, Street-Perrott F A, Metcalfe S E et al. Climate change as the dominant control on glacial-interglacial variations in C_3 and C_4 plant abundance[J]. *Science*, 2001(293): 1647—1651
- [32] Huang Y, Street-Perrott F A, Perrott R A et al. Glacial-interglacial environmental changes inferred from molecular and compound-specific $\delta^{13}C$ analyses of sediments from Sacred Lake, Mt. Kenya[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999(63): 1383—1404
- [33] 王秋良, 谢远云, 梅惠. 湖泊沉积物中有机碳同位素特征及其气候意义[J]. *安全与环境工程*, 2003, (10) 4: 17—21.
- [34] Cerling T E, Wang Y, Quade J. Expansion of C_4 ecosystems as an indicator of global ecological change in the late Miocene[J]. *Nature*, 1993(361): 344—345
- [35] Quade J, Cerling T E, Bowman J R. Development of Asian monsoon revealed by marked ecological shift during the late Miocene in northern Pakistan[J]. *Nature*, 1989(342): 163—166
- [36] Popp B N, Taketoku R, Hayes J M et al. The Post-Paleozoic chronology and mechanism of ^{13}C depletion in primary marine organic matter[J]. *Am J Sci*, 1989(289): 436—454.
- [37] Farquhar G D, Ehleringer J R, Hubick K T. Carbon isotope discrimination and photosynthesis[J]. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol*, 1989(40): 503—537.
- [38] Hayes J M. Factor controlling C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence[J]. *Mar Geol*, 1993(113): 111—125.
- [39] Popp B N, Laws E N, Bidigare R R et al. Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62(1): 69—77
- [40] Berner R A. A model for atmospheric CO_2 over Phanerozoic time[J]. *Am J Sci*, 1991(291): 339—376
- [41] 林清, 王绍令, 赵林. 利用多年冻土区湖相沉积物中埋藏植物稳定碳同位素组成重建大气 CO_2 浓度[J]. *冰川冻土*, 2001, 23(1): 22—27
- [42] Stemmer L S L. D/H ratios of environmental water recorded by D/H ratios of plant lipids[J]. *Nature*, 1988(333): 59—61.
- [43] Estep M F, Hoering T C. Biogeochemistry of the stable hydrogen isotopes[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980 44(8): 1197—1206.
- [44] Yakir D, Deniro G M. Oxygen and hydrogen isotope fractionation during cellulose metabolism in Lemna gibba L.[J]. *Plant Physiology*, 1990(93): 325—332.
- [45] 谢树成, 易轶, 梁斌, 等. 泥炭分子化石单体碳氢同位素的古气候意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003 22(1): 8—13

Advance of the Lacustrine Biomarkers Research in Paleoclimate
and Paleoenvironmental Reconstruction

GUO Jin-chun², MA Hai-zhou¹

(¹ Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: The biomarkers in lacustrine sediments can provide abundant information, including source of organic matter, paleoenvironmental conditions in sediment process, etc. The lacustrine sediments can reconstruct regional paleoenvironment and paleoclimate with high resolution. Being compared with other proxies, lacustrine biomarkers can provide more subtle information of paleoproductivity, CO₂ level of atmosphere, paleotemperature and the history, etc. Biomarkers become an effective tool in the research of the lacustrine environment. The paper summarizes the achievements of reconstructing paleoenvironment and paleoclimate by using biomarkers of lacustrine sediment, and evaluates the future development in this field.

Key words: Lacustrine sediments; Biomarker; Paleoeological system; Paleotemperature; Paleoclimate reconstruction

(上接第 26 页)

The Applications of EIS in the Research of LiFePO₄ as
the Cathode Materials of Li-ion Batteries

WANG Lian-jiang², SUN Zhi-zhong², YI Wen-tao², MA Pei-hua¹

(¹ Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: The paper reviewed the fundamental theory of EIS and summarized the design of equivalent circuit, the calculation of Li-ion diffusion coefficient and the application of EIS on the research of LiFePO₄. The impedance response of LiFePO₄ satisfied the criteria of linearity and time invariance above a critical frequency in the range of 1~100 MHz. The design of equivalent circuit is from the development of Randles model. The Li-ion diffusion coefficient can be calculated based on the mathematical deduction of its equivalent circuit. The information on kinetics and surface of electrodes can be analyzed qualitatively and quantitatively from EIS.

Key words: EIS; AC impedance; LiFePO₄; Li-ion diffusion coefficient