

南海南部约 30 ka 来 沉积有机质的生物输入特征

贾国东¹, 彭平安¹, 房殿勇², 汪品先²

(¹ 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; ² 同济大学海洋地质教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 对位于南沙海区的 17962 柱状样中的有机质进行了热解色谱分析, 估算了沉积有机质中水生生物输入和陆源生物输入的变化情况, 得出了两种输入的高分辨率的堆积速率曲线, 并依此探讨了有关的古海洋事件。发现 Younger Dryas, Heinrich 及 Bond 周期事件在本海区皆有表现, 说明“西太平洋暖池”在末次冰期是不稳定的。

关键词: 有机质; 生物输入; 古海洋; 南海

中图分类号: P736.21

文献标识码: A

文章编号: 0256-1492(2001)01-0007-05

海洋沉积有机质是海洋地球化学和有机地球化学领域的一个研究重点, 它对于了解海洋生物地球化学过程以及古海洋过程具有重要作用。在南海古海洋学逐渐成为当前地学研究热点的过程中, 有关的有机地球化学工作也参与其中。但以往的工作主要集中在海洋表层沉积或一些低分辨率沉积柱状样中的可溶低分子有机物上^[1,2], 而占总有机碳 95% 以上的不溶大分子有机物——干酪根则没有受到应有重视。由于生物标志化合物在不同形态有机质中的分配是不均匀的, 因此, 在有机地球化学研究中如果忽视对干酪根的研究则不利于获得全面的生物地球化学信息。本文以南海 17962 柱状样为对象, 进行了高分辨率的采样, 对其中的总有机质进行了热解色谱质谱研究, 并对沉积有机质的生物来源进行了初步的定量计算, 以此来探讨有关的古海洋学问题。

1 样品与实验

17962 柱状样为 1994 年中德合作“太阳号”95 航次南海考察所采取, 位于南沙海区南部(7°11'N、112°5'E, 水深 1 968 m), 柱长近 8 m。柱状样沉积物岩性均一, 为青灰色泥质或粉砂质粘土, 无明显浊流沉积。该柱状样的定年工作以及样品的干密度测定

已由同济大学海洋地质系完成^[3]。本文工作所采样品间距为 2.5 cm, 共采集样品 314 个。该柱状样在冰期的沉积速率远大于全新世, 对于 2.5 cm 的采样间距, 冰期的平均时间分辨率小于 100 a, 而全新世则大于 200 a。

样品分别用 3M HCl 和 10M HF/1M HCl 处理一次以去除全部碳酸盐和大部分硅酸盐, 所得固形物即进行热解色谱质谱实验。热解色谱实验在 PE Auto system 气相色谱仪上进行。样品热解部分: 热解室的温度为 300 °C, 用 CDS1500 型热解仪以 50 °C/min 的升温速率将样品由 300 °C 升至 550 °C, 并在 550 °C 保持 5 min; 色谱部分: 采用 HP-5 弹性石英毛细柱(30 m, 内径 0.25 mm), 载气为氮气, 分流比 1:10。检测器为 FID, 检测温度 300 °C。在 0~15 min 时段内, 将毛细柱前部以液氮作冷阱收集热解产物, 15 min 后移出液氮, 使毛细柱在 35 °C 恒温 5 min, 然后以 4 °C/min 升温至 290 °C, 并在此温度恒温 10 min。部分样品在 Finnigan MAT Voyager 上进行了热解色谱质谱实验, 实验条件与热解色谱实验相同。

2 实验结果与数据处理

2.1 热解产物特征

柱状样从底部到顶部, 几乎所有样品的热解产物表现出相似性。最显著的特征为富含正构烷烃和正构烯烃, 二者成对出现, 碳数范围集中于 nC_{20} 或 nC_{22} 以下, 高碳数部分明显偏低。其它还有: 类异戊

基金项目: 国家杰出青年基金(49453004); 国家自然科学基金资助项目(49732060)

作者简介: 贾国东(1969—), 男, 博士, 现主要从事有机地球化学研究

收稿日期: 2000-04-27 张光威编辑

二烯系列以姥鲛烯含量较高; 芳烃化合物以烷基苯为主, 含量较低; 酚类化合物含量极低, 检出较困难。

对应用有机质的热解色谱质谱数据确定有机质类型, 许多学者建立了一系列指标^[4-6]。综合地讲, 从热解产物的化合物组成看, 受有机质类型影响最明显的化合物是: 正构烷烃、烯烃; 苯、萘等芳环化合物; 酚类化合物; 含硫化合物^[7]。其中正构烷烃+ 烯烃的含量从以水生生物来源为主的有机质向以陆生高等植物来源为主的有机质递减, 而其它指标则与此趋势相反。对于 17962 柱状样的有机质, 由上述特征可知, 基本上可确定其主要来源于海洋水生生物, 陆源高等植物来源相对较低。

尽管如此, 柱状样从底部到顶部, 有机质热解产物仍存在较大差异。如图 1 所示, 在柱状样上部的两个样品中, 高碳数脂肪烃相对含量明显低于下部的两个样品。一般认为, 热解产物中高、低碳数脂肪烃

的相对丰度是有机质成熟度的标志^[4], 但对于象 17962 柱状样这样年代新、未成岩、热降解作用不明显的沉积物, 在实验条件完全相同时, 其有机质热解产物中高、低碳数正构烃相对丰度的变化反映的主要是陆生生物和水生生物输入量的相对变化。这说明, 在柱状样中有机质以水生生物输入为主的整个沉积过程中, 陆生高等植物输入存在一定程度的变化。这在段毅等对本海区沉积物生物标志物的研究中也有所反映^[1], 而这种变化对于了解相应的古海洋、古环境变迁无疑具有重要意义。

2.2 热解数据处理

由于热解产物中直接反映陆生高等植物来源的生物标志化合物含量较低, 在色谱图上难以准确鉴定, 本工作的数据处理以正构烷烃、烯烃为主。作为一种近似计算, 根据前述热解产物的特征, 可以认为: 热解产物中低碳数烷烃和烯烃主要由水生有机

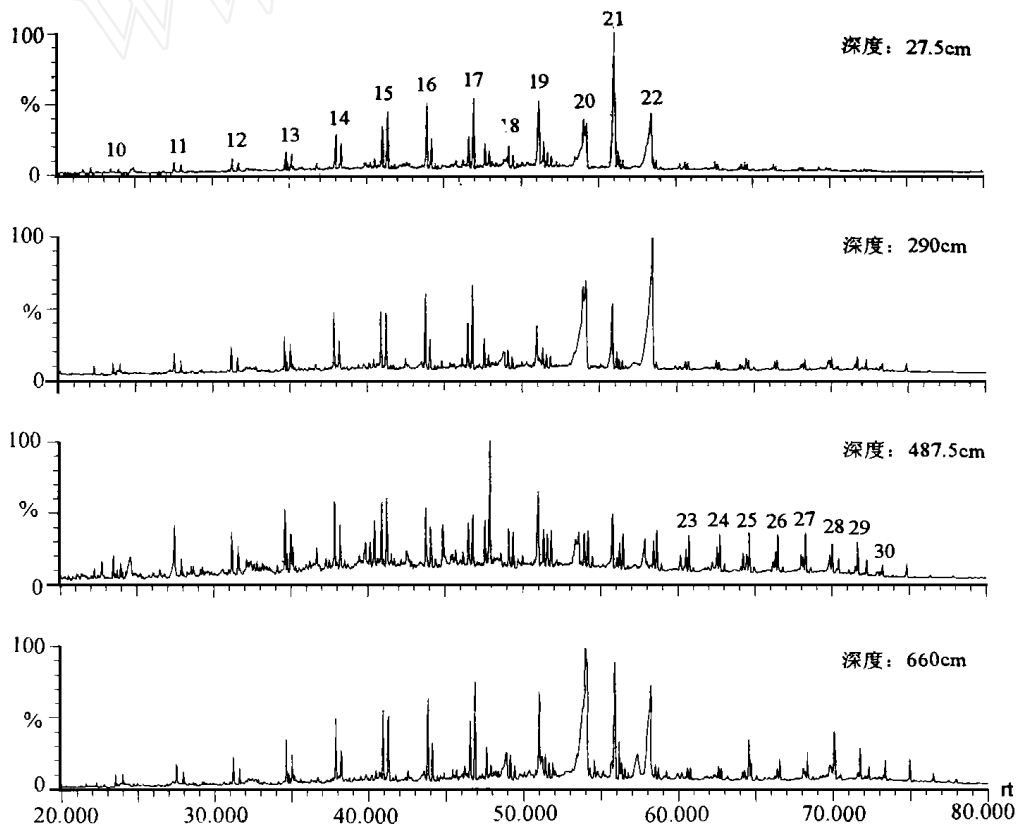


图 1 17962 柱状样不同深度的 4 个样品有机质的 Py-GC 图

图中数字代表正构烷烃、烯烃的碳数。可以看出, 柱状样底部样品热解产物中的高碳数正构烃的含量比上部样品高。

Fig. 1 Pyrolysis gas chromatograms of four samples at different depths in core 17962

The numbers on chromatograms represent the numbers of carbon of alkanes and alkenes. Obviously, the higher carbon number range of alkanes and alkenes are rich in the lower part of the core relative to the upper part.

碳产生, 而高碳数烷烃和烯烃则主要由陆源有机碳产生, 并将其中 nC_{25-27}/nC_{15-17} 比值代表水生和陆源有机碳的比值。在总有机碳中, 可划分出三类不同性质的有机碳: 水生有机碳、陆源有机碳和陆地植被燃烧形成的耐高温、抗氧化的黑碳。本钻孔总有机碳和黑碳数据已有测试结果^[8], 于是在从总有机碳中扣除黑碳含量后, 水生和陆源有机碳的含量便可计算。本文中的总有机碳即指已扣除了黑碳含量后的有机碳。

按上述方法得出的柱状样总有机碳中水生与陆源生物输入所占份额如图 2 所示。在整个沉积剖面上, 陆源有机碳平均约占总有机碳的 11.5%, 其中全新世(柱状样上部 175 cm) 略低, 占 7.0%, 最高值 22.6%, 而冰期则占 12.7%, 最高值可达 35.8%。

图 3 为柱状样总有机碳 (TOC)、水生有机碳 ($C_{\text{水生}}$) 和陆源有机碳 ($C_{\text{陆源}}$) 含量及堆积速率的变化曲线。堆积速率曲线的变化趋势明显表现为冰期远大于全新世, 其中冰期水生有机碳堆积速率是全新世的 2.4 倍, 而陆源有机碳则是 5.2 倍。

3 讨论

本柱状样的有机碳通量及表层输出生产力数据表明, 冰期古生产力增大为全新世的 1.6 倍^[3]。此值

是以总有机碳而非水生有机碳计算的, 也即未考虑陆生有机碳和黑碳在总有机碳中的含量及其变化。若以本文所估算的水生有机碳来计算输出生产力, 则冰期生产力增大约为全新世的 1.4 倍。尽管这一结果并不改变本海区古生产力总的变化趋势, 但也许更加接近实际。

陆源有机碳不是总有机碳中的主要部分, 因而, 并未导致总有机碳与水生有机碳在沉积剖面上变化

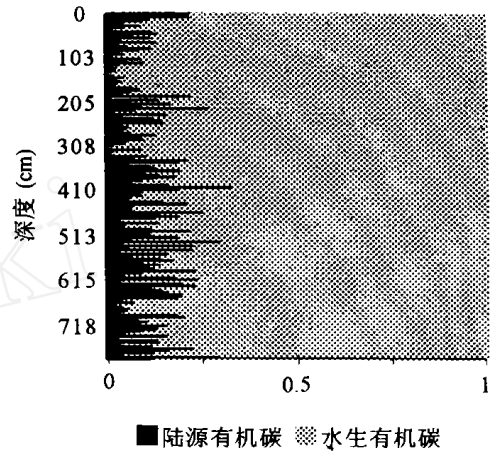


图 2 陆源有机碳和水生有机碳在柱状样剖面上的变化

Fig 2 The relative change of the contents of terrestrial and aquatic organic carbon

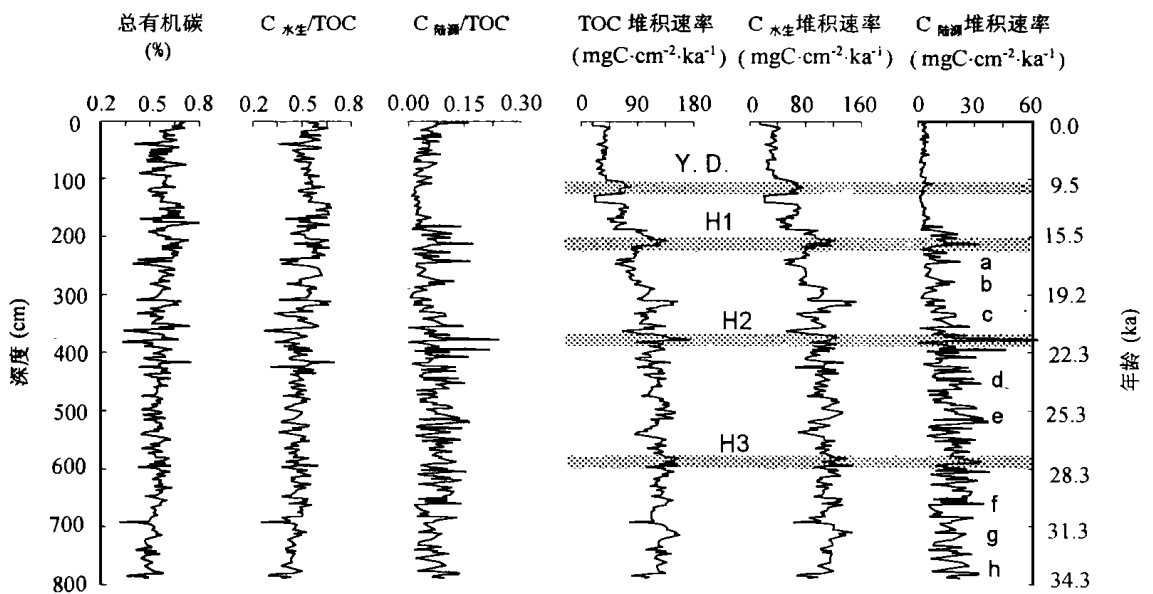


图 3 柱状样中总有机碳 (TOC)、水生有机碳 ($C_{\text{水生}}$) 和陆源有机碳 ($C_{\text{陆源}}$) 的变化

Y. D. : Younger Dryas 事件; H1, H2, H3: Heinrich 事件; a-h: Bond 周期事件

Fig 3 The sedimentary records of TOC, aquatic organic carbon and terrestrial carbon

特点的明显差别。但陆源有机碳本身无论百分含量还是堆积速率都显示出在冰期向海洋输入的增多。这与冰期时本区海平面下降、巽他陆架出露、岸线向海方向大大推进^[3]、以及冰期本区域降水有可能增大^[9]而导致入海河水量增大有关。值得指出的是,冰期与全新世相比,陆源有机碳含量的增幅(1.8倍)不如其堆积速率的增幅(5.2倍)显著,这是由于在冰期陆源输入较多的同时,海洋生产力也较全新世为高,由此造成陆源有机碳一定程度的“稀释”作用。

从堆积速率曲线上可以明显看出,总有机碳、水生有机碳和陆源有机碳在冰期阶段中存在比较大的波动,揭示出本海区冰期古气候、古海洋环境的不稳定性。这种不稳定性在全球许多地方都存在,如所谓的亚轨道事件——Younger Dryas 及 Heinrich 事件。本文中的波动曲线在 10 kaBP 附近的峰值显然是 Younger Dryas 事件的表现,而 15.5、21、28 kaBP 附近的峰值很可能与 Heinrich 事件的 H1、H2、H3 有关。此事件近期在南海南北海域都有发现^[10,11]。此外,Bond G C 等^[12]在 H1 与 H2 之间、H2 与 H3 之间及 H3 与 H4 之间分别发现有 a、b、c、d、e、f、g、h 共 8 个与 GRIP 冰心的 Dansgaard-Oeschger (D/O) 事件相呼应的冰筏沉积事件,即 Bond 周期事件,在上述曲线上也可较好地反映出来。水生生物输入和陆源生物输入对以上冰期中的冷事件都有所反映(尽管曲线之间有一些不同步)表明二者有相同或相近的影响因素。冰期冬季风强化所引起的温度降低、海岸线后退、降水增多直接导致了陆源物质向海洋输入的增多,而陆源营养物质的增多又能刺激海洋生产力的升高致使水生有机碳向海底输入增多。当然,冬季风也能引起上升流从而使海洋生产力增大^[13]。可见,冰期冬季风的周期性强化是上述事件在有机质生物输入上得以较好表现的内在原因。这些事件在处于“西太平洋暖池”的南海海区的存在表明了受东亚冬季风的强烈影响,暖池区在冰期中也是不稳定的;尽管这些事件的发生原因及其对东亚季风区的影响机制仍存在争论,但这

些非轨道或亚轨道事件(包括新仙女木事件)在北大西洋与东亚季风区(中国黄土^[14]、黄海^[15]、南海北部和南部)的广泛存在或遥相关说明大尺度的古气候和古海洋过程控制了它们的发生和发展。

参 考 文 献

- [1] 段毅,罗斌杰,徐雁前,等. 南沙海洋沉积物中生物标志物的组成及地球化学意义[J]. 海洋与湖沼, 1996, 27(3): 258-263
- [2] 郑连福,陈文斌. 南海海洋沉积作用过程与地球化学研究[M]. 北京: 海洋出版社, 1993, P200
- [3] 房殿勇, 翦知巖, 汪品先. 南沙海区南部近 30 ka 来的古生产力记录[J]. 科学通报, 1998, 43(18): 2 005-2 008
- [4] 阎霞, 黄第藩, 李晋超, 等. 应用热解气相色谱法研究干酪根的类型及其演化特征[A]. 见: 中国石油学会石油地质委员会编, 有机地球化学与陆相生油[C]. 北京: 石油工业出版社, 1986, 163-176
- [5] Larter S R, Senftle J T. Improved kerogen typing for petroleum source rock analysis[J]. *Nature*, 1985, 318: 277-280
- [6] Meent D V D, Brown S C, Philp R P, et al. Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 999-1 013
- [7] 傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995 637.
- [8] 贾国东, 彭平安, 盛国英, 等. 南沙海区末次冰期以来的黑碳沉积记录[J]. 科学通报, (待刊).
- [9] 汪品先, 翦知巖, 刘志伟. 南沙海区盛冰期的气候问题[J]. 第四纪研究, 1996, (3): 193-201.
- [10] 罗运利, 孙湘君. 南海深海沉积物花粉记录的快速气候波动事件[J]. 第四纪研究, 1999, (6): 536-539.
- [11] 陈木宏, 涂霞, 郑范, 等. 南海南部近 20 万年沉积序列与古气候变化关系[J]. 科学通报, 2000, 45(5): 542-548
- [12] Bond G C, Lotti R. Iceberg discharges into the north Atlantic on millennial time scales during the last glaciation. *Science*, 1995, 267: 1 005-1 009
- [13] 翦知巖, 王律江, Kienast M. 南海晚第四纪表层古生产力与东亚季风变迁[J]. 第四纪研究, 1990, (1): 32-40
- [14] Porter S C, AN Zhisheng. Correlation between climate events in the North Atlantic and China during the last glaciation [J]. *Nature*, 1995, 375: 305-308
- [15] 刘振夏, Saits Y, 李铁刚, 等. 冲绳海槽晚第四纪千年尺度的古海洋学研究[J]. 科学通报, 1999, 44(8): 883-887.

THE CHARACTERISTICS OF BIOLOGICAL INPUT OF THE SEDIMENTARY ORGANIC MATTER IN SOUTHERN SOUTH CHINA SEA FOR THE LAST 30KA YEARS

JIA Guo-dong¹, PENG Ping-an¹, FANG Dian-yong², WANG Pin-xian²

¹Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

²Laboratory of Marine Geology MOE, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Py-GC (pyrolysis gas chromatograms) technique was used to analyze organic carbon in core 17962 (7°11'N, 112°5'E) taken from the South China Sea area. The organic carbon from autochthonous aquatic matter and land-derived plant materials was evaluated respectively and their high-resolution accumulation rates were given and discussed for paleoceanography of the southern South China Sea. This reveals an unstable paleoclimatic and paleoceanic environment during glaciation in the sea area. Such unstable phenomena such as so-called sub-orbit events like Younger Dryas and Heinrich events existed in many other areas in the world. The peak value near 10 kaBP at the undulating curve in the paper is evidently a behavior of Younger Dryas event and peaks near 15.5, 21 and 28 kaBP may be related to H1, H2 and H3 of Heinrich event. And these events can be found both in the northern and southern areas of the South China Sea. Moreover, Bond G C et al discovered 8 (a, b, c, d, e, f, g and h) ice-rafted sedimentation events, that is, Bond Cycle events corresponding with Dansgaard-Oeschger (D/O) events of GRIP ice core respectively between H1 and H2, H2 and H3 and H3 and H4, which can be well reflected on the above-mentioned undulating curve. The wide distribution of these non-orbit or sub-orbit events in North Atlantic and East Asian monsoon regions (including China Loess Plateau, the Yellow Sea and northern and southern areas of the South China Sea) and the remote relationships between each other indicate that large-scale paleoclimatic and paleoceanic processes controlled their generation and development, which indicated that the West Pacific Warm Pool was not stable during the last glaciation.

Key words: organic carbon; biological input; paleoceanography; the southern South China Sea