

文章编号: 1000-0550(2003)02-0211-08

三万年来南沙海区古环境重建: 生物标志物定量与单体碳同位素研究

胡建芳¹ 彭平安¹ 贾国东¹ 房殿勇² 张干¹ 傅家谟¹ 汪品先²

1 (中国科学院地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室 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 17962 钻孔沉积物提供了南沙海区 3 万年来古气候、古环境变化的高分辨沉积记录。通过对 314 个柱状样沉积物进行有机分析,提取了相关的古环境信息,揭示出南沙海区末次冰期的古海洋环境及古气候是不稳定的,水生生物来源的生物标志物沉积通量在冰期出现了较大的波动, H3 时出现了海洋生产力增大事件,陆源指标如高碳类脂物的沉积通量,既反映了陆源物对南沙海区海洋沉积的贡献,又揭示了造成末次冰期南沙海区陆源物质增高的古气候事件。高碳正烷烃、长链脂肪醇、长链脂肪酸的单体化合物碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值: -34.2‰ ~ -28.6‰, -35.8‰ ~ -26.6‰, -31.8‰ ~ -27.1‰ 都显示其陆源 C_3 植物输入的特征,末次冰期的普遍的干旱化在这一地区并不存在。这些化合物的堆积速率在 H3 都出现了极大值,反映出在南海海平面降低,巽它陆架出露背景下这一时期丰富的季风降雨导致河流洪水泛滥,从而引起南沙海区输入的陆源营养元素增多,海洋表层生产力增高。

关键词 南沙海区 有机地球化学 古环境分析 表层生产力

第一作者简介 胡建芳 女 1973 年出生 博士 有机地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 前言

南海是由亚洲大陆板块张裂生成的菱形半封闭边缘海,介于西太平洋和东亚板块之间,南海南部属于西太平洋暖池,受多个大气环流的引擎,因此研究其古气候变化具有十分重要的理论意义。十几年许多科学家在这一地区工作,开展了包括深海地层学、微体古生物学、古气候变化与事件地层学等各方面的研究工作,取得了一系列的研究成果,赵泉鸿等的综述^[1]对此作了详细的介绍。这些研究成果都表明:南海所揭示的许多古气候、古海洋学事件可同全球其他区域进行对比,但在研究手段及研究深度方面还存在许多不足。本文针对我国古海洋学研究中有机地球化学,特别是分子有机地球化学比较欠缺的现实,对南海南沙海区 17962 钻孔沉积物进行了高分辨分子地层学研究。

沉积物中的有机分子是输入的生物稳定成分的缩影,通过对这些成份的分析可对有机分子沉积时古环境、水体与早期成岩作用作出判断。以往的研究多侧重于化合物的定性或化合物相对比值的研究,较准确的定量数据缺乏。本项研究除应用化合物定性数据讨论环境变化外,还用化合物碳同位素、较严格的定量方法来研究沉积物中生物标志物的含量,并尝试通过计算得出一些化合物的沉积通量来论述环境的变化。

2 样品与实验

17962 柱状样由 1994 年中德合作“太阳号”95 航次南海考察船所采取,位于南海南部(7°11'N, 112°5'E),柱长 8 m,水深 1968 m,柱状样沉积物岩性均一,为青灰色泥质或粉沙质粘土,无明显浊流沉积。其定年工作已由同济大学海洋地质系完成^[2]。本文工作所采样品间距为 2.5 cm,共采集 314 个样品。其冰期的沉积速率远远高于全新世,相对于 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。

高分辨率分子地层学分析的是大批量、小容量(1g)固体样品,为此作者发展了混合的冷抽提方法,可对多个样品中的有机质进行冷抽提(室温),将抽提物浓缩富集后进行 BSTFA 衍生化,最后进行 GC/MS 分析。其具体的实验步骤详见文献^[3]。整个实验方法的 QA/QC 指标如下:空白加标回收率:烷烃 95.8 ± 2.9%,脂肪酸 92.3 ± 2.3%,胆甾醇 99.7 ± 2.3%,脂肪醇 93.7 ± 1.6%;基质加标回收率:烷烃 94.8 ± 3.9%,脂肪酸 90.8 ± 4.5%,胆甾醇 98.8 ± 3.9%。每批样品都用空白加标来控制数据的质量。化合物含量由加入的内标($\text{C}_{24}\text{D}_{50}$ 和 $\text{C}_{16}\text{D}_{31}\text{O}_2\text{H}$)和各类化合物的色谱响应值求得。得到化合物含量后,用下面公式计

国家杰出青年基金(批准号:49453004)资助

收稿日期:2001-05-10 收修改稿日期:2001-06-24



算化合物的沉积通量: 化合物沉积通量= 化合物含量 × 沉积速率 × 干样密度。

另外, 单体化合物碳同位素的测定是在 Isochrom II 单体碳同位素比值—气相色谱—质谱仪上进行的。化合物碳同位素组成用已知同位素组成的 CO₂ 气体为内标进行计算。其误差范围在 ±0.5‰。对于醇类和酸类化合物, 所测碳同位素值为衍生化产物的 δ³C 值, 必须扣除衍生化试剂 BSTFA 的 δ³C 值。

3 结果与分析

全部 314 个沉积物样都检出了一系列的化合物, 包括有正烷烃、脂肪醇、长链烷基二醇、脂肪酸及长链不饱和酮等。单体化合物碳同位素分析结果如表 1。

表 1 17962 钻孔部份沉积物样品高碳正烷烃、

长链脂肪酸、长链脂肪醇单体化合物稳定同位素组成(‰)

Table 1 The isotopic compositions of higher n-chain fatty-acids and fatty alcohols in sediments of core 17962

深度/cm	110	122.5	205	210	307.5	395	420	585	590
正 构 烷 烃	C ₂₄	-31.2	-29.4	-30.0	-	-32.9	-	-	-
	C ₂₅	-29.0	-26.9	-	-	-30.8	-	-	-
	C ₂₆	-28.2	-30.6	-30.3	-29.5	-	-30.0	-	-
	C ₂₇	-28.6	-30.9	-32.4	-34.0	-32.0	-31.6	-31.1	-31.8
	C ₂₈	-	-29.2	-	-	-	-31.3	-	-
脂 肪 酸	C ₂₉	-	-29.1	-30.4	-30.8	-32.4	-32.5	-31.6	-32.7
	C ₃₁	-31.4	-	-30.1	-31.5	-31.6	-	-30.11	-34.2
	C ₃₃	-	-	-29.5	-	-34.4	-33.4	-31.8	-
	C ₂₄	-	-27.2	-	-	-29.9	-	-	-
	C ₂₆	-29.9	-29.2	-29.8	-28.8	-27.5	-30.0	-29.4	-27.4
脂 肪 醇	C ₂₈	-28.0	-28.7	-30.1	-30.3	-29.1	-31.3	-28.1	-30.9
	C ₃₀	-27.4	-27.8	-29.9	-28.7	-27.4	-29.6	-28.2	-30.2
	C ₂₂	-27.9	-	-	-	-	-28.5	-	-
	C ₂₄	-28.4	-29.7	-30.5	-28.8	-35.3	-32.8	-30.8	-31.0
	C ₂₆	-26.6	-30.9	-31.5	-33.8	-31.7	-32.1	-31.4	-27.8
C ₂₈	-27.0	-29.9	-28.9	-34.0	-31.4	-30.3	-30.1	-31.6	
C ₃₀	-	-	-28.9	-28.8	-27.7	-33.0	-27.9	-26.6	
C ₃₂	-35.8	-34.0	-32.5	-	-	-32.2	-	-31.9	

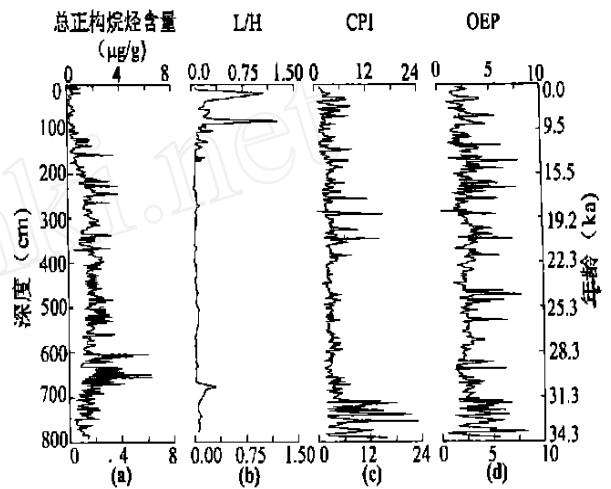
3.1 正烷烃

一般说来, 沉积物中 C₁₅~ C₂₁ 正烷烃来源于水生藻类, 且以 nC₁₅ 或 nC₁₇ 为主, 没有明显的奇偶优势^[4]; 来源于高等植物蜡的正烷烃为 nC₂₅~ C₃₃, 主峰为 nC₂₇, nC₂₉ 或 nC₃₁, 具有强烈的奇偶优势^[5]。另外, 还有一些长链正烷烃来源于细菌或细菌强烈改造的植物蜡^[6]以及硅藻^[7]、颗石藻^[8], 但这些烷烃分布没有明显的奇偶优势, 奇偶优势指数 OEP= 1.0。

本柱状样检出的正烷烃含量为 0.08~ 6.30 μg/g 干沉积物, 碳数分布范围在 C₁₄~ C₃₅ 之间, 其中大多数样品含有 C₁₄~ C₃₃ 烷烃, 主峰碳为 C₃₁, C₃₃ 或 C₂₉。OEP 为 0.16~ 8.34, 正烷烃碳优势指数 CPI 为 0.17~ 42.11。正烷烃的 L/H (图 1b) 可以反映藻类、细菌与高等

植物对沉积有机质的相对贡献。整个柱状样除在全新世出现较高值外, 其它变化幅度较小, 一般都在 0.15 附近, 而且 L/H 与正烷烃总量之间存在一定的负相关关系, 表明本海区沉积有机质正烷烃主要来源于高等植物的输入。

本柱状样检出的正构烷烃以高分子量的烷烃为主, 包括有 C₂₇, C₂₉, C₃₁, C₃₃ (图 2a), 显示出明显的陆源输入的特征^[9, 10]。同时化合物单体碳同位素分析表明: C₂₇ 正烷烃的 δ³C 分布范围在 -34.0‰~ -28.6‰, 平均为 -31.6‰; C₂₉ 烷烃的 δ³C 为 -32.7‰~ -29.1‰, 平均达 -31.5‰; C₃₁ 烷烃的 δ³C 值范围为 -34.2‰~ -30.1‰, 平均为 -31.8‰, 都显示出典型的 C₃ 植物来源^[11]。



a 正烷烃含量 (total concentrations of n-alkanes);
b L/H; c CPI; d OEP, 其中

$$L/H = \frac{\sum C_{22-}}{\sum C_{23+}}$$

$$CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum C_{25-} C_{33}(\text{奇数})}{\sum C_{24-} C_{32}(\text{偶数})} + \frac{\sum C_{25-} C_{33}(\text{奇数})}{\sum C_{26-} C_{34}(\text{偶数})} \right];$$

$$OEP = \left[\frac{C_{27} + 6C_{29} + C_{31}}{4C_{28} + 4C_{30}} \right]$$

图 1 17962 钻孔正构烷烃部分参数的剖面变化
Fig 1 Profiles of part values for n-alkanes in core 17962

CPI 与 OEP 值在剖面上的变化趋势相近, 只是 CPI 值更高 (图 1c, d)。OEP 平均为 3.47, 除了个别样品小于 1.0 外, 其它的都远大于 1.0; CPI 值平均为 4.04, 除少数小于 1.0, 大多数都大于 1.0。二者都表明本柱状样正烷烃分布显示出强烈的奇偶优势, 反映了其陆源高等植物蜡输入特征。

3.2 脂肪醇

醇类化合物在生物体内及沉积有机质中广泛存

在,也是一种重要的生物标志化合物。来源于高等植物上表皮蜡的脂肪醇链长为 $C_{22} \sim C_{32}$, 具有强烈的偶碳优势, 常以 C_{26} 、 C_{28} 为主峰碳^[5, 12, 13]。某种淡水黄绿藻 Eustigmatophyte 也含有 $C_{14} \sim C_{28}$ 脂肪醇, 其碳数分布具有强烈的偶碳优势, 以 C_{22} 为主峰碳, 但它们的含量都很低^[14]。W-二醇化合物在许多沉积物中也都有检出^[13, 15, 16, 17], 但到目前为止, 其生物来源还不十分明确。

在柱状样中检出了一系列的脂肪醇和长链烷基二醇化合物。脂肪醇的碳数分布在 $C_{22} \sim C_{34}$ 之间, 少量样品还含有 C_{18} 、 C_{20} 脂肪醇, 主峰碳为 C_{26} 或 C_{28} , 其碳数分布呈现出明显的偶碳优势(图 2b), 偶碳优势指数 OEP 值普遍高于 1.0, 最高可达 21.15。脂肪醇的总含量为 $0.32 \sim 19.42 \mu\text{g/g}$ 干沉积物。Simoneit^[18] 等认为, $< C_{20}$ 的脂肪醇可能是微生物来源的, 因为它们在微管植物中的含量很少; 而 C_{20} 的脂肪醇则是高等植物产生的。本钻孔沉积物脂肪醇 L/H 值为 $0.001 \sim 2.391$, 平均为 0.13 , 除全新世较高外, 其余都分布在 0.001 附近, 与正烷烃的 L/H 值具有相似的变化规律, 反映出以高碳脂肪醇输入为主, 具有陆源高等植物成因。同时, 脂肪醇的单体碳同位素分布为: C_{24} ($-35.3\% \sim -28.4\%$) 平均为 -30.9% , C_{26} ($-33.8\% \sim -26.6\%$) 平均为 -30.9% , C_{28} ($-34.0\% \sim -27.0\%$)

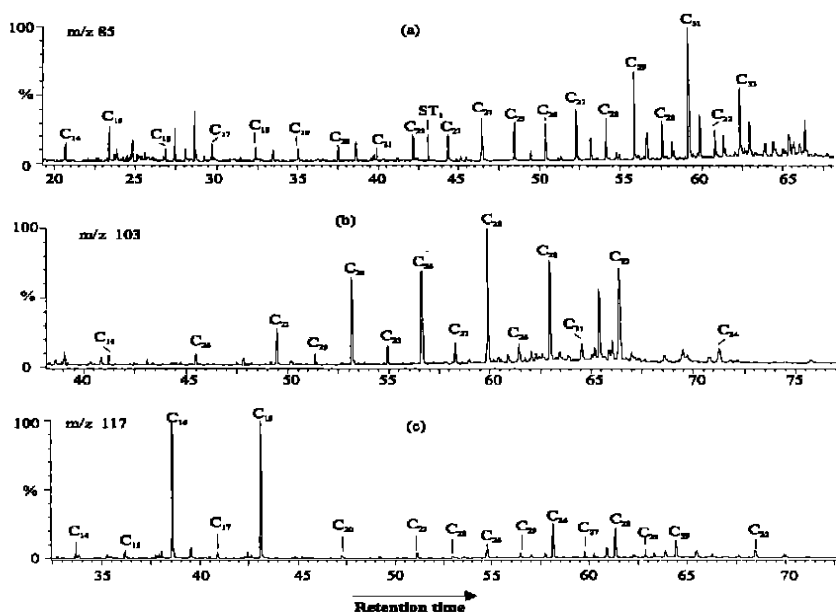
平均为 -30.4% , C_{30} ($-33.0\% \sim -26.6\%$) 平均为 -28.8% , 也反映了 C_3 植物的输入^[13]。

检出的长链烷基二醇为 $1, 15-C_{30} \sim C_{32}$ 二醇。通过培养实验, 认为这类化合物主要来源于以黄绿藻 Eustigmatophytes 为代表的微藻^[19]。 $C_{30} \sim C_{32}$ 烷基二醇异构体的变化能够反映黄绿藻生长环境的改变^[20]。Versteegh 等^[21] 利用二醇参数 (C_{30} 与 C_{32} 二醇的相对含量) 来判别黄绿藻 Eustigmatophytes 的生长环境。

3.3 脂肪酸

脂肪酸是构成生物体细胞的主要成分之一。其中与海相、湖相水生生物有关的是 $C_{14} \sim C_{22}$ 脂肪酸, 与高等植物相关的脂肪酸除 C_{16} 、 C_{18} 以外, 还有 $C_{24} \sim C_{32}$ 脂肪酸, 这两种来源的脂肪酸均具有明显的偶奇优势。当两种来源的脂肪酸都存在时, 就会在气相色谱图上显示出双峰。

本柱状样检出的脂肪酸主要是自由态的一元饱和脂肪酸, 其含量范围在 $0.97 \sim 44.27 \mu\text{g/g}$ 干沉积物。碳数范围多在 $C_{14} \sim C_{34}$, 具有主峰 C_{16} 、 C_{18} 或 C_{28} 、 C_{30} 或具有双峰型, 整个脂肪酸碳链分布具有强烈的偶奇优势(图 2c), CPI 普遍高于 1.0, 最高达 142。Cranwell 等^[22] 认为: 现代湖相沉积物中脂肪酸双峰型分布表明短链脂肪酸以水生生物来源为主, 而长链酸为陆源高等植物来源。本柱状样脂肪酸的 L/H 值在 $0.06 \sim$



a 正构烷烃 (*n*-alkanes); b 脂肪醇 (fatty alcohols); c 脂肪酸 (fatty acids)

ST1 内标化合物 1-C₂₄D₅₀ (internal standard-*n*-teracosane-*d*₅₀)

图 2 17962 钻孔 179 cm 处样品色谱图

Fig. 2 The chromatography of the sample at depth 179 cm in core 17962

54.43 之间,反映在不同时期,水生生物和陆源高等植物对本海区有机质的相对贡献不同。对于长链脂肪酸,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -31.8‰ ~ -27.2‰,反映了陆源 C_3 植物的输入^[23]。

3.4 长链不饱和脂肪酮

长链不饱和脂肪酮系指一类带有 2 至 4 个 $\text{C}=\text{C}$ 双键的直链甲基或乙基脂肪酮,其 C 原子在 37~40 间。这类化合物广泛存在于现代—白垩纪成熟海洋沉积物中^[24,25,26]。在淡水湖相^[27]和偏碱性^[28]、强碱性盐湖^[29,30]中也有报道。 U_{37}^k 同表层海水温度 (SST) 指标的的建立使得长链不饱和酮作为古海水温度指标已经得到了成功的应用^[31,32]。

在海洋沉积物中检出的不饱和酮通常是 $\text{C}_{37}\sim\text{C}_{39}$ 烯酮,其中 C_{37} 包含有 $\text{C}_{37:4}\text{Me}$ 、 $\text{C}_{37:3}\text{Me}$ 和 $\text{C}_{37:2}\text{Me}$ 酮, $\text{C}_{37:4}$ 含量很少,只是在纬度较高的海洋中有所出现^[33]; C_{38} 不饱和酮包括 $\text{C}_{38:3}\text{Et}$ 、 $\text{C}_{38:2}\text{Et}$ 及 $\text{C}_{38:1}\text{Me}$; C_{39} 包括 $\text{C}_{39:3}\text{Et}$ 、 $\text{C}_{39:2}\text{Et}$ 和 $\text{C}_{39:1}\text{Me}$; C_{40} 不饱和酮在海洋沉积物中不多见, Cranwell ^[22] 在湖泊沉积物中检出了 C_{40} 酮。本柱状样沉积物中检出了 C_{37} 和 C_{38} 长链不饱和酮化合物,包括有 $\text{C}_{37:2}$ 、 $\text{C}_{37:3}$ 甲基酮及 $\text{C}_{38:2}$ 甲基和乙基酮。整个柱状样 $\text{C}_{37:3}$ 的含量都很低,有的甚至不能检出,这可能有两个原因:与南海处在低纬度相关,低纬度地区海水温度升高,不饱和酮 $\text{C}_{37:2}$ 含量增加,而 $\text{C}_{37:3}$ 酮含量降低。由于本实验要对所有化合物定量, $\text{C}_{37:3}$ 酮易被其他化合物覆盖,因而不易检测出。 C_{37} 和 C_{38} 长链不饱和酮的含量范围分别为 $0.04\sim 2.07\mu\text{g/g}$ 和 $0.02\sim 2.20\mu\text{g/g}$ 干沉积物。 Prah1 等^[34] 在实验培养 *E. huxleyi* 和 *G. oceanica* 时发现 K_{37}/K_{38} 即 C_{37} 与 C_{38} 酮的比值受温度影响不大,但对不同的种群, K_{37}/K_{38} 有不同的大小范围。 Conte 等^[35] 发现 *E. huxleyi* 的 K_{37}/K_{38} 在 $0.86\sim 2.16$ 之间(平均为 1.16); Volkmann ^[36] 却发现 *E. huxleyi* 的 K_{37}/K_{38} 在 1.18~1.7 范围(平均为 1.46),*G. oceanica* 的 K_{37}/K_{38} 是 $0.59\sim 0.81$ (平均为 0.7)。本柱状样 K_{37}/K_{38} 为 $0.57\sim 2.37$,平均为 1.30,除了少数样品落在 $0.59\sim 0.81$ 之间,多分布在 $0.86\sim 2.16$ 范围,可以认为 *E. huxleyi* 是本海区长链烯酮的主要生产者,也有少量的 *G. oceanica* 贡献。

4 讨论

4.1 古生产力信息

通过对 17962 钻孔沉积物生物标志物的分析,检出了 $\text{C}_{30}\sim\text{C}_{32}$ 长链烷基二醇类化合物,其先质为以黄绿藻 *Eustigmatophytes* 为代表的海洋微藻^[19],其沉

积通量能够反映古生产力状况。从 C_{30} 长链烷基二醇的沉积通量曲线(图 3a)可以看出明显的与格陵兰冰芯及北大西洋深海沉积物记录的 H1、H2、H3 事件相对应的古生产力增大事件, Y. D. 事件也对应着古生产力的增大。其沉积通量曲线还显示:冰期的通量普遍高于全新世,其中最显著的特点是在 H. 3 时(深度 600 cm 左右)的沉积通量大大高于其它时期,而在 H. 2 阶段其沉积通量却没有明显的增大。

本柱状样沉积物中检出了 C_{37} 和 C_{38} 长链不饱和酮化合物,在南沙海区它们主要来源于生长在海洋透光带的颗石藻 *Emiliania huxleyi* 和 *Gephyrocapsa oceanica*,而这两种藻类的数量在南海自晚第四纪以来占了海洋颗石藻的 80% 以上^[37]。所以海洋沉积物中此类化合物的含量可以反映本海区以颗石藻为代表的海洋表层生产力^[38]。

C_{37} 烯酮的沉积通量曲线(图 3b)表现出明显的变化规律:冰期普遍高于全新世。末次冰期内,其沉积通量波动频繁,具有几个峰值,显示南沙海区在末次冰期内颗石藻的生长很不稳定。经对比发现: C_{37} 烯酮沉积通量的峰值同北大西洋深海沉积物和格陵兰冰芯中所发现的 H1、H2 和 H3 事件相对应。同时, Y. D 事件也对应着古生产力的增大。

在冰期,南海海面下降,岸线向海方向大大推进,大量的陆源物质直接输入到陆坡上,17962 柱状样所在位置的陆源营养元素增多,从而使得其表层生产力增高^[2]。 Pelejero 等^[39] 发现南海南部在 H4 和 H3 期间有两次大的降水及生产力增高的过程。本柱状样所揭示的 H3 期古生产力远远高于 H2、H1 期,作者认为这是因南海南部及周边地区在 H3 时发生了大的降雨,导致巽它陆架河有洪水发生,带来了大量的营养元素,使得该海区海洋表层生产力急剧增大。

4.2 陆源物质输入的特征

从前面的生物标志化合物及其单体碳同位素分析可知,17962 柱状样沉积有机质中的高碳正烷烃、长链脂肪醇、长链脂肪酸反映了其陆源高等植物物质输入的特征。计算它们的沉积通量(图 3d、e),从沉积通量曲线上可以看出:这些高碳数类脂物的输入具有明显的规律,即冰期高于全新世,而在末次冰期则具有较大的波动,特别是 H3 时它们的沉积通量都显著增高,反映出末次冰期南沙海区陆源物质的输入是不稳定的, H3 是输入增多的时期。

陆源物质的输入有两种主要途径:一是由地表径流直接带入^[40,41],二是经空气、风搬运带入^[42,43]。末次冰期南海海面下降,其南边的巽它陆架出露成陆,17962 钻孔此时处在古 *Molegraaff* 河河口处,河流输

入对其沉积的影响增大。陆源生物标志物 H3 输入增多的事件同 17961 钻孔浮游有孔虫 *G. ruber* 的 $\delta^{18}\text{O}$ 所记录的两次“低盐度”事件之一相对应^[59], 反映了这些陆源物质的输入是由河流淡水带入的, 当然, 也就受当时的海平面及降雨量的影响。

在冰期, 冬季风增强, 强劲的冬季风从中国南方大陆带来了大量的风成沉积物, 南海北部 17940 钻孔沉积在 $\delta^{18}\text{O}$ 的 2、3 期没有河流成因, 而以风成及漂流沉积为主^[44], 这与当时中国内地干旱化事件相印证。17962 钻孔位于南沙海区, 离中国大陆的距离较远, 风成物的输入微弱。成玉等^[45]研究了现代中国南方城市(广州、香港)气溶胶中正烷烃单体化合物稳定碳同位素: $n\text{C}_{29}$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-26.0\text{‰} \sim -27.5\text{‰}$, $n\text{C}_{31}$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-24.5\text{‰} \sim -27.0\text{‰}$, 而本柱状样 $n\text{C}_{29}$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-29.1\text{‰} \sim -32.7\text{‰}$, $n\text{C}_{31}$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-30.1\text{‰} \sim -34.2\text{‰}$, C_3 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在末次冰期由于大气 CO_2 浓度的降低会偏重约 1.0‰ ^[46], 显然, 同现代南方城市气溶胶相比, 17962 柱状样正烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值更偏负, 证明二者不具有同一来源。因此本海区陆源沉积有机质的输入主要是由河流带入的, 而不是经过风搬运的。

4.3 南沙海区末次冰期以来的气候特征

4.3.1 末次冰期以来气候的不稳定性

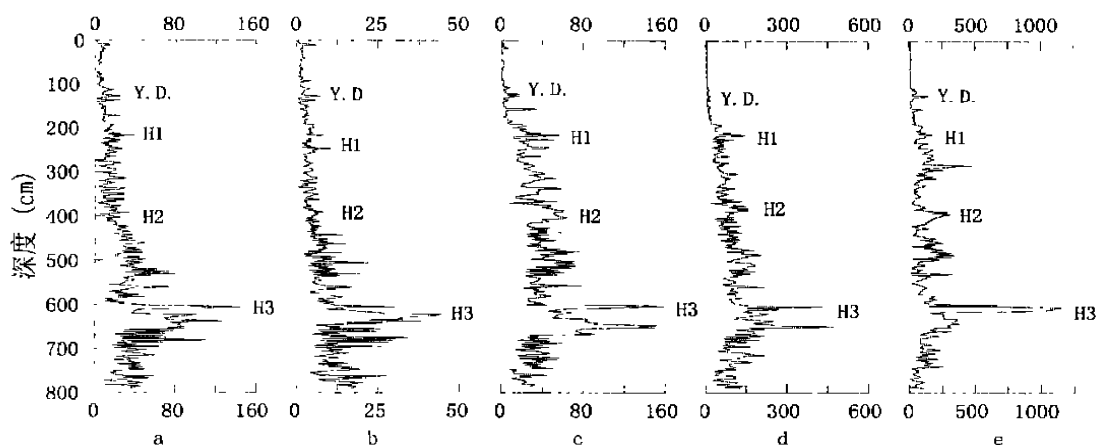
近年来对格陵兰冰芯及北大西洋深海沉积物的研究都表明末次冰期气候具有不稳定性, 格陵兰冰芯 $\delta^{18}\text{O}$ 曲线显示: 末次冰期在缓慢变冷的过程中存在着

突然变暖的事件, 在约 35kaBP 以来共有 7 个代表暖期的间冰段, 以阿拉伯数字表示。末次冰期内出现了六次“亚轨道事件”——Heinrich 事件, 而在 Heinrich 事件周期内又存在着一系列规模较小的与 D/O 事件相对应的冰筏沉积事件, 分别以 a~h 表示, 同暖的 D/O “捆绑”在一起即为“Bond”旋回^[47]。

从图 3 的 a、b、c、d 可以找到明显的与格陵兰冰芯所记录的 H1、H2、H3 事件相对应的堆积速率增大事件。此外 c 曲线 Heinrich 事件之间存在的频繁波动也与冰芯记录相似, 表明了 D/O 在南沙海区的存在。Broecker^[48]根据相邻钻孔 V35—5 柱状样沉积速率和有孔虫单种丰度的突变认为南海从冰期到全新世不存在气候突变, 进而否定了 Y. D. 事件在南海的存在。但近年来的许多研究^[2, 39, 44]都证明了 Y. D. 事件在南海的存在。从图 3 中看: Y. D. 事件在高碳正烷烃、长链脂肪酸、 C_{37} 长链烯酮、 C_{30} 二醇沉积通量曲线上都有明确的显示, 说明了 Y. D. 事件在南沙海区的存在。所有这些对应关系进一步说明了 3 万年来南海的古气候变化同高纬度地区的气候事件存在遥相关, 尽管其具体的作用机制还存有争论。

4.3.2 末次冰期南海南部是否干旱化

末次冰期, 一方面冬季风加强, 南海海表水温下降; 另一方面, 由于海平面下降, 南海南部浅海陆架出露成陆, 使得南海海水蒸发量大大减少, 向大气提供的



a C_{30} 二醇堆积速率 (AR of $\text{C}_{30}\text{diols}$) ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{ka}$) b C_{37} 烯酮堆积速率 (AR of $\text{C}_{37}\text{ketones}$) ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{ka}$)
c 高碳正烷烃堆积速率 (AR of longchain-alkanes) ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{ka}$)
d 高碳脂肪醇堆积速率 (AR of longchain-fatty alcohols) ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{ka}$)
e 高碳脂肪酸堆积速率 (AR of longchain-fatty acids) ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{ka}$)

图 3 17962 钻孔主要生物标志化合物堆积速率的剖面变化

Fig 3 The profiles of accumulation rate of biomarkers from core 17962

水汽便也大大减少。南海北部 17940 钻孔孢粉资料表明: 末次冰期其孢粉主要来自半干旱高山植物群^[49], 反映出南海北部周边地区出现了干旱气候。对于南海南部, 汪品先提出冰期强盛的冬季风可能给本地区带来更多的降水^[50]。本文所揭示的黄绿藻、颗石藻古生产力增大事件也反映出南沙海区周边地带在末次冰期出现过大的季风降雨。

通过对 17962 钻孔沉积物分子标志化合物特别是高碳正烷烃的稳定碳同位素研究表明: 南沙海区陆源沉积有机质以 C₃ 植物来源为主, 且从未次冰期到全新世, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值没有什么明显的变化规律, 说明巽它陆架从未次冰期以来, 其植被景观并没有发生大的改变, 这与 Sun *et al*^[49] 从邻近的 17964 钻孔孢粉记录所获得的信息相一致, 即巽它陆架从未次冰期到冰消期一直为热带低地雨林及红树林占据。C₃ 植物的发育表明在末次冰期, 南海南部的湿度并没有明显的变化, 本地区冰期冷而不干。

5 结论

17962 钻孔沉积物生物标志化合物及单体化合物碳同位素研究表明近 3 万年来, 陆源沉积有机质主要以河流搬运方式进入南沙海区, 正烷烃、脂肪醇及脂肪酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值显示出其 C₃ 植物来源, 反映出自末次冰期以来, 南海南部周边地区的湿度没有发生明显的变化, 其气候冷而不干。

生物标志物沉积通量揭示的古生产力显示出末次冰期南沙海区海洋表层生产力高于全新世, H₃ 时古生产力大大增高, 这主要是由于季风降雨, 古巽它陆架河流洪水的发生给本海区带来丰富的陆源营养元素所引起的。

南沙海区的古海洋、古气候变化同北大西洋、格陵兰冰芯所记录的古气候变化具有对应性, 说明了近 3 万年来南海的古气候变化同高纬度地区的气候事件存在遥相关。

致谢 本工作的样品由同济大学海洋地质教育部重点实验室提供, 作者在此表示感谢。

参考文献 (References)

- 1 赵泉鸿, 汪品先 南海第四纪古海洋学研究进展[J]. 第四纪研究, 1999, (6): 481~ 501. [Zhao Quanhong, Wang Pinxian. Progress in Quaternary paleoceanography of the South China Sea: a review [J]. Quaternary Sciences, 1999, (6): 481~ 501]
- 2 房殿勇, 翦知霁, 汪品先 南沙海区南部 30ka 来的古生产力记录[J]. 科学通报, 1998, 43: 2 005~ 2 008 [Fang Dianyong, Jian Zhimin, Wang Pinxian. The paleoproductivity recorded in the southern Nansha sea area for about 30 ka [J]. Chinese Science

- Bulletin, 2000, 45: 1 227~ 1 230]
- 3 胡建芳, 彭平安 一种适用于高分辨分子地层学研究的有机质分离及定量方法[J]. 分析化学, 2000, 28: 283~ 287 [Hu J, Peng P. A quantitative method applicable to high resolution molecular stratigraphy[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000, 28: 283~ 287]
- 4 ten Haven H L, de Leeuw J W, Sinninghe Damste J S, *et al* Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments [A]. In: Kelts K, Fleet A and Talbot M, eds Lacustrine petroleum source rocks [C]. Oxford: Blackwell Press 1988, 123~ 130
- 5 Eglinton G, Hamilton R J. The distribution of alkanes [A]. In: Swain T ed Chemistry Plant Taxonomy [C]. New York: Academic Press. 1963. 187~ 217
- 6 Yen T F. Genesis and degradation of petroleum hydrocarbons in marine environments [A]. In: Church T N ed Marine Chemistry in the Coastal Environment [C]. A. C. S Symposium Series 18, Washington: 1975. 237
- 7 吴庆余, 殷实, 盛国英等 发现于浮游硅藻中的长链正烷烃[J]. 科学通报, 1992, 37(24): 2266~ 2269 [Wu Q, Yin Sh, Sheng G, *et al* Long-chain n-alkanes in phytoplankton-diatom [J]. Chinese Science Bulletin, 1992, 37: 2 266~ 2 269]
- 8 Volkman J K, Eglinton G, Corner E D S, *et al* Long chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliania Huxleyi* [J]. Phytochemistry, 1980, 19: 2 619~ 2 622
- 9 Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes [J]. Science, 1967, 156: 1 322~ 1 335
- 10 Cranwell P A. Organic Geochemistry of Cam Loch (Sutherland) Sediments [J]. Chemical Geology, 1977, 20: 205~ 221
- 11 Schouten S, Hoefs M J L, Sinninghe Damsté S. A molecular and stable carbon isotopic study of lipids in late Quaternary sediments from the Arabian Sea [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31: 509~ 521
- 12 Logan G A, Smiley C J, Eglinton G. Preservation of fossil leaf waxes in association with their source tissues, *Clarkia*, N. Idaho, U. S. A [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59: 751~ 763
- 13 Huang Y, Lockheart M J, Collister J W, *et al* Molecular and isotopic biogeochemistry of Miocene *Clarkia* Formation: hydrocarbons and alcohols [J]. Organic Geochemistry, 1995, 23: 785~ 801
- 14 Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I. Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C₂₉ sterols, C₂₂~ C₂₈ n-alcohols and C₂₈~ C₃₂ n-alkyl diols in freshwater environments [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30: 307~ 318
- 15 de Leeuw J W, Rijpstra W I C, Schenck P A. The occurrence and identification of C₃₀, C₃₁ and C₃₂ alkyl-1, 15- diols and alkane-15-one-1-ols in Unit I and Unit II Black Sea sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45: 2 281~ 2 285
- 16 Grimalt J O, Simoneit B R T, Góñez-Belinchón J I, *et al* Ascending and descending fluxes of lipid compounds in North Atlantic and North Pacific abyssal waters [J]. Nature, 1990, 345: 147~ 150

- 17 Volkman J K, Farrington J W, Gagosian R B. Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15 S: sterols and triterpene alcohols [J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11: 463~ 467
- 18 Simoneit B R T. Sources of organic matter in oceanic sediments England: University of Bristol, 1975
- 19 Volkman J K, Barrett S M, Dunstan G A, *et al* C₃₀~ C₃₂ alkyl diols and unsaturated alcohols in microalgae of the class Eustigmatophyceae [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18: 131~ 138
- 20 Versteegh G J M, Jansen J H F, de Leeuw J W, *et al* Mid-chain diols and ketols in SE Atlantic sediments: A new tool for tracing past sea surface water masses? [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64: 1 879~ 1 892
- 21 Versteegh G J M, Bosch H-J, de Leeuw J W. Potential palaeoenvironmental information of C₂₄ to C₃₆ mid-chain diols, ketols and mid-chain hydroxy fatty acids; a critical review [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27: 1~ 13
- 22 Cranwell P A, Volkman J K. Alkyl and steryl esters in a recent lacustrine sediment [J]. *Chemical Geology*, 1985, 32: 29~ 43
- 23 Oldenburg T B P, Rullkötter M E, Nissenbaum A. Molecular and isotopic characterization of organic matter in recent and sub-recent sediments from the Dead Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 251~ 265
- 24 de Leeuw J W, van der Meer F W and Rijpstra W I C. On the occurrence and structural identification of long chain unsaturated ketones and hydrocarbons in sediments [A]. In: Douglas A D and Maxwell J R, eds *Advances in Organic Geochemistry (1979)*, Pergamon [C]. 1980 2 311~ 2 317
- 25 Volkman J K, Eglinton G, Corner E D S, *et al* Novel unsaturated straight-chain C₃₇~ C₃₉ methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emiliania huxleyi* [A]. In: Douglas A D and Maxwell J R, eds *Advances in Organic Geochemistry (1979)*, Pergamon [C]. 1980 219~ 228
- 26 Marlowe I T, Brassell S C, Eglinton G, *et al* Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 135~ 141
- 27 Cranwell P A. Long-chain unsaturated ketones in recent lacustrine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49: 1 545~ 1 551
- 28 Li J, Philp R P, Fan P, *et al* Long-chain alkenones in Qinghai Lake sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 235~ 241
- 29 盛国英,蔡克勤,阳学贤等. 合同察汗淖(碱)湖沉积物中长链不饱和酮及其古气候意义 [J]. *科学通报*, 1998, 43: 1 090~ 1 094 [Sheng G, Cai K, Yang X, *et al* Long-chain alkenones in Hotong Qagan Nur Lake sediments and its paleoclimatic implications [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44: 259~ 262]
- 30 Volker T, Angela J, Gunter L, *et al* Unusual distributions of long-chain alkenones and tetrahymanol from the highly alkaline Lake Van, Turkey [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 2 053~ 2 064
- 31 Brasell S C, Eglinton G, Marlowe I T, *et al* Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment [J]. *Nature*, 1986, 320: 129~ 133
- 32 Prahlf G, Wakeham S G. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment [J]. *Nature*, 1987, 330: 367~ 369
- 33 Sikes E L, Volkman J K, Robertson L G, *et al* Alkenones and alkenes in surface waters and sediments of the Southern Ocean: Implications for paleotemperature estimation in polar regions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 1 495~ 1 505
- 34 Prahlf G, Muehlhausen L A and Zahnle D L. Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 2 303~ 2 310
- 35 Conte M H, Volkman J K and Eglinton G. Lipid biomarkers of the Haptophyta [A]. In: Green J C and Leadbeater B S C, eds *The Haptophyta Algae Systematics Association Special [C]*. Oxford: Clarendon Press, 1994, 51: 351~ 377
- 36 Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S L, *et al* Alkenones in *Geophyrocapsa oceanica*: Implications for studies of paleoclimate [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 513~ 520
- 37 Cheng X, Wang P. Controlling factor of coccolith distribution in surface sediments of the China sea: marginal sea nannofossil assemblages revisited [J]. *Marine Micropaleontology*, 1997, 32: 155~ 172
- 38 Kennedy J A, Brassell S C. Molecular records of twentieth-century EL Nino events in laminated sediments from the Santa Barbara basin [J]. *Nature*, 1992, 357: 62~ 64
- 39 Pelejero C, Grimalt J O, Sarnthein M, *et al* Molecular biomarker record of sea surface temperature and climatic change in the South China Sea during the last 140, 000 years [J]. *Marine Geology*, 1999, 156: 109~ 121
- 40 Bird M I, Summons R E, Gagan M K, *et al* Terrestrial vegetation change inferred from n-alkanes $\delta^{13}C$ analysis in the marine environment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 2 853~ 2 857
- 41 Pelejero C, Kienast M, Wang L, *et al* The flooding of Sundaland during the last deglaciation: imprints in hemipelagic sediments from the southern South China Sea [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 171: 661~ 671
- 42 Gagosian R B, Peltzer E T, Zafiriou O C. Atmospheric transport of continentally derived lipids to the tropical North Pacific [J]. *Nature*, 1981, 291: 312~ 314
- 43 Huang Y, Collister J W, Chester R, *et al* Molecular and $\delta^{13}C$ mapping of eolian input of organic compounds into marine sediments in the Northeastern Atlantic [A]. In: *Ygard K ed Organic Geochemistry [C]*. Falch Hurtigtrykk: Oslo 1993, 523~ 528
- 44 Wang L, Sarnthein M, Erlenkeuser H, *et al* East Asian monsoon climate during the Late Pleistocene: high-resolution sediment records from the South China Sea [J]. *Marine Geology*, 1999, 156: 245~ 284
- 45 成玉,盛国英,闵育顺等. 气溶胶中正构烷烃单体化合物稳定碳同

- 位素分布特征初步研究[J]. 环境科学, 1998, 19(2): 12~15
[Cheng Yu, Sheng Guoying, Min Yushun, *et al*. Preliminary study on stable carbon isotope distribution of individual n-alkanes in aerosols [J]. Environmental Science, 1998, 19(2): 12~15]
- 46 Zhao M, Eglinton G, Haslett S K, *et al*. Marine and terrestrial biomarker records for the last 35,000 years at ODP site 658 C off NW Africa[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31: 919~930
- 47 Bond G C, Broecker W, Johnson S, *et al*. Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice [J]. Nature, 1993, 365: 143~147
- 48 Broecker W S, Andree M, Bonani G, *et al*. Comparison between radiocarbon ages obtained on coexisting planktonic foraminifera [J]. Paleoceanography, 1988a, 3(6): 647~657
- 49 Sun X, Li X, Beug H-J. Pollen distribution in hemipelagic surface sediments of the South China Sea and its relation to modern vegetation distribution[J]. Marine Geology, 1999, 156: 211~226
- 50 汪品先, 翦知慧, 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 [Wang Pinxian, Jian Zhimin, Liu Zhiwei. The last glacial maximum climate problem in the sea area of the Nansha Islands, South China Sea [J]. Quaternary Sciences, 1996, (3): 193~201]

A Biomarker and Isotopic Approach for the Palaeoenvironmental Reconstruction, Nansha Area, South China Sea since the Last 30 ka

HU Jian-fang¹ PENG Ping-an¹ JIA Guo-dong¹ FANG Dian-yong²
ZHANG Gan¹ FU Jia-mo¹ WANG Pin-xian²

¹(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

²(Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract The palaeoenvironmental change of Nansha area, South China Sea since last 30 ka has been inferred using the biomarker and carbon isotopic composition in 314 samples from core 17962. The paleoproductivities of microalgae indicate the paleoceanographic and paleoclimatic instability in Nansha area during the last glacial. Terrigenous proxies, for examples, higher molecular weight lipids and terrestrial organic carbon show that terrestrial input in Nansha area is higher in the last glacial than in the Holocene. The specific stable carbon isotope of terrigenous long-chain compounds, the n-alkanes ($\delta^{13}\text{C} = -28.6\text{‰} \sim -34.2\text{‰}$), the n-alkanoic acids ($\delta^{13}\text{C} = -27.1\text{‰} \sim -31.8\text{‰}$), and the n-alkanols ($\delta^{13}\text{C} = -26.6\text{‰} \sim -35.8\text{‰}$) indicate the derivation of higher plants of C_3 , implying that the surrounding area of southern South China Sea was not dry during the last glacial. The maxima in microalgae productivity and the accumulation rates of terrigenous long-chain compounds at H3 demonstrate that the enhancement of marine productivity is caused by an increased terrigenous nutrient supply from the Sunda Shelf. This interpretation coincides with the low sea level and river flood due to the abundant monsoon precipitation in southern South China Sea in the last glacial.

Key words Nansha area of South China Sea, organic geochemistry, palaeoenvironment, marine productivity