

末次冰期以来南海北部下陆坡区沉积有机质 地球化学特征及其意义

常晓红^{1,3}, 杨楚鹏², 刘芳^{1,3}, 廖泽文^{1*}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 国土资源部 海底矿产资源重点实验室, 广东 广州 510760;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 选取南海北部下陆坡-深海平原过渡带典型沉积柱状样, 通过对其沉积有机质的整体有机地球化学特征进行表征, 探讨了南海下陆坡-深海平原区沉积有机质在冰期/间冰期旋回中的赋存状态、来源变化以及与古气候环境之间的相应关系。结果表明, 总有机碳(TOC)、总氮(TN)和有机质稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)与冰期/间冰期旋回有明显的对应关系, 冰期时对应高值, 间冰期时对应低值; 而有机质稳定氮同位素($\delta^{15}\text{N}$)表现为全新世时其值偏低, 末次冰消期其值偏高, 与气候旋回没有相关性; C/N 值和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值都表明南海北部下陆坡沉积有机质来源是陆相和海相的混源, 且在末次冰期/间冰期尺度上主要以海相来源为主。

关键词: 末次冰期; 稳定碳/氮同位素组成; 南海北部下陆坡

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)05-0538-09

Geochemical characteristics of sedimentary organic matter from the lower slope facies of northern South China Sea since the last glacial and significance

CHANG Xiao-hong^{1,3}, YANG Chu-peng², LIU Fang^{1,3} and LIAO Ze-wen^{1*}

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Guangzhou 510760, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The content and source of organic matter and paleoclimate/paleoenvironment in the glacial-interglacial climate cycles were investigated concerning the core samples collected from the northern South China Sea. Significant relationships were observed among total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and climatic cycles, generally with higher values for the glacial stage than those for the interglacial period. $\delta^{15}\text{N}$ did not reveal distinct relationship between glacial and interglacial climate cycles. Lower values of $\delta^{15}\text{N}$ were observed during the Holocene compared to the last deglaciation. C/N ratios and stable carbon isotope composition ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) suggested mixed origins from both terrigenous and marine organic matter within the down-slope of the northern South China Sea, with more contribution from the marine source.

Key words: The last glacial period; Stable carbon/nitrogen isotope compositions; Lower slope of the northern South China Sea

0 引 言

南海是环西太平洋最大、发育最完善、最复杂的边缘海。其北靠中国大陆, 南属西太平洋暖池, 西侧其集水盆地直上青藏高原, 东边以巴士海峡联通

西太平洋^[1]。其陆架广阔、群岛如链, 冰期旋回中随海平面升降其地理变迁极为强烈。其独特的地理位置决定了对环境变迁的灵敏性, 加之较高的沉积速率, 为追溯和反演海陆古环境、古气候演化提供了良好的物质条件^[2]。利用有机地球化学方法可以从海洋沉积有机质中提取出丰富的用于重建海陆古气

收稿日期(Received): 2013-11-04; 改回日期(Revised): 2014-03-04; 接受日期(Accepted): 2014-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(41303056); 国土资源公益性前沿技术探索研究项目(201411111-13)

作者简介: 常晓红(1981-), 女, 硕士研究生, 地球化学专业。E-mail: changxiaohong@gig.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): LIAO Ze-wen, E-mail: liaozw@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290190

候和古环境的指标^[3-8], 其中海洋沉积物的总有机碳(TOC)、总氮(TN)含量及其稳定同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$)被广泛运用于判别有机质的来源和组成, 进而探讨海洋中碳、氮循环过程以及地质历史时期的古气候/环境的变化^[3]。随着南海古海洋学研究的不断深入, 已有学者对南海陆架区末次冰期以来的沉积有机质的来源、组成变化以及控制因素等进行了探讨, 发现沉积有机质的有机碳、氮含量及其稳定同位素在冰期/间冰期旋回中存在周期性变化规律^[9-10]。然而, 对于南海超深水的下陆坡乃至海盆区的沉积有机质尚未进行过此类研究。

本工作选取位于南海北部下陆坡与深海平原结合部位的沉积柱状样, 对其沉积有机质的整体有机地球化学特征进行表征, 以此来探讨南海下陆坡-深海平原区沉积有机质在冰期/间冰期旋回中的赋存

状态、来源变化以及是否与古气候/环境之间存在耦合关系。该研究将有助于全面了解末次冰期以来南海沉积有机质的沉积、保存状况, 以及能为南海海洋碳、氮循环研究提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验样品

实验样品来自 N-1 站位, 位于南海北部下陆坡与深海平原过渡带, 17940 站位的东南部(图 1), 水深 3605 m 处, 柱状样长度为 8.47 m, 岩性以灰色、深灰色含硅质含钙质黏土为主, 夹薄层含硅质黏土、含硅质钙质黏土和砂质粉砂。该站位沉积速率较高, 沉积条件相对稳定, 无明显扰动, 因此可以

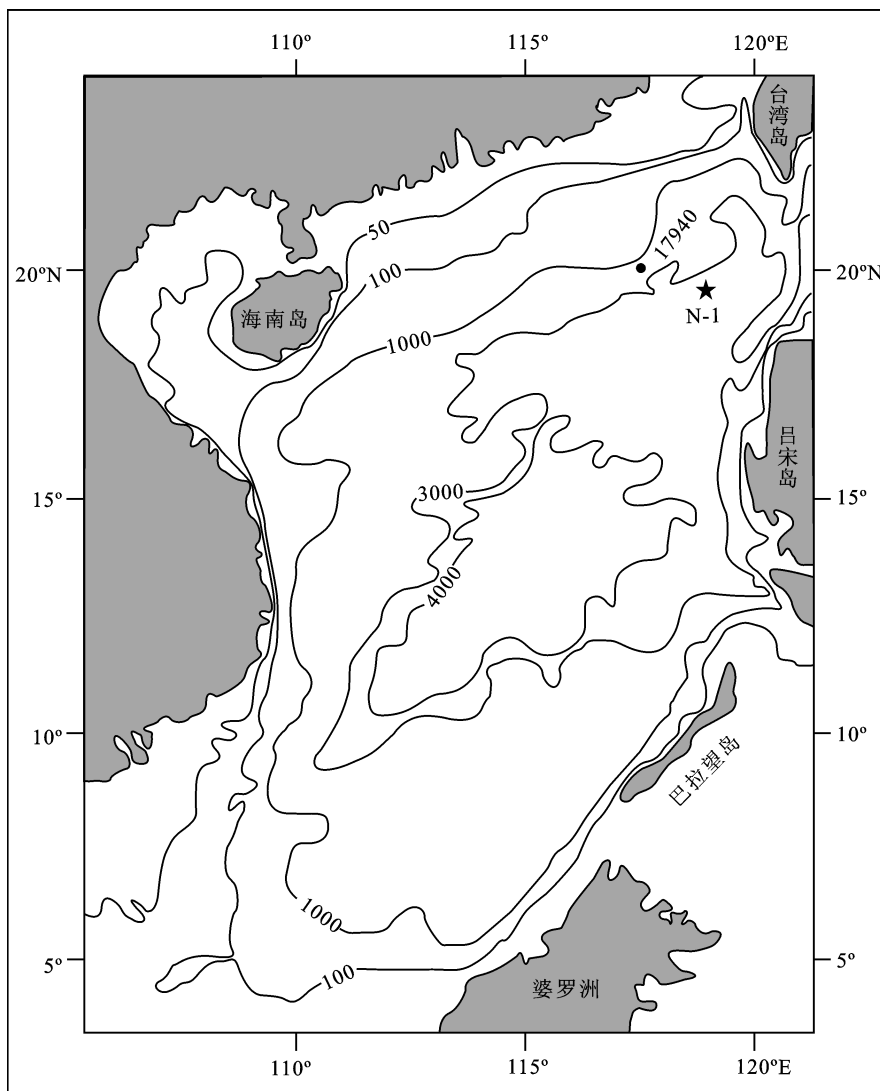


图 1 N-1 站位地理位置

Fig.1 Location of core N-1

反映研究区的正常海洋环境的稳定沉积记录。

1.2 年龄框架的建立

本工作的地层年代框架是基于浮游有孔虫 *Globigerinoides ruber* 壳体和沉积有机质的 AMS ^{14}C 绝对测年(图2), 并结合 SPECMAP 标准氧同位素曲线^[11]和 17940 氧同位素曲线^[12]在形态上确定重要年龄界限点, 采用线性插值法建立的。样品前处理工作在中国科学院广州地球化学研究所完成, 后送样到北京大学核物理与核技术国家重点实验室完成测年工作。得到 N-1 柱状样顶部年龄约 2.0 ka BP, 底部年龄约为 34 ka BP, 其平均沉积速率为 25 cm/ka。

1.3 实验方法

本次研究对沉积柱状样进行密集连续取样, 取

样间隔 2 cm, 样品平均分辨率为 80 a。沉积物样品经冷冻干燥、研磨(200 目)之后, 取适量样品(200 mg 左右)加入浓度 10%的盐酸充分反应去除碳酸盐, 用蒸馏水反复清洗 3 次, 残余物在真空烘箱中低温 (50 °C)烘干, 得到的有机物进行元素分析(TOC、TN)和稳定同位素分析($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$)。

元素分析使用 Vario El- III Elemental Analyzer 元素分析仪, 数据结果表述为 TOC(干重%)和 TN(干重%), 每个样品均测定平行样, 最终结果为其平均值, 对某一样品重复测定 5 次, 其标准偏差 σ 为 ± 0.02 (C 的总重%)和 ± 0.003 (N 的总重%)。稳定碳同位素组成的测定在 CE Flash EA 1112-Finnigan Delta plus XL 元素分析仪-同位素质谱联用仪上完成, 内插的标准气是 NBS-22 参考气体, 其结果表述为‰

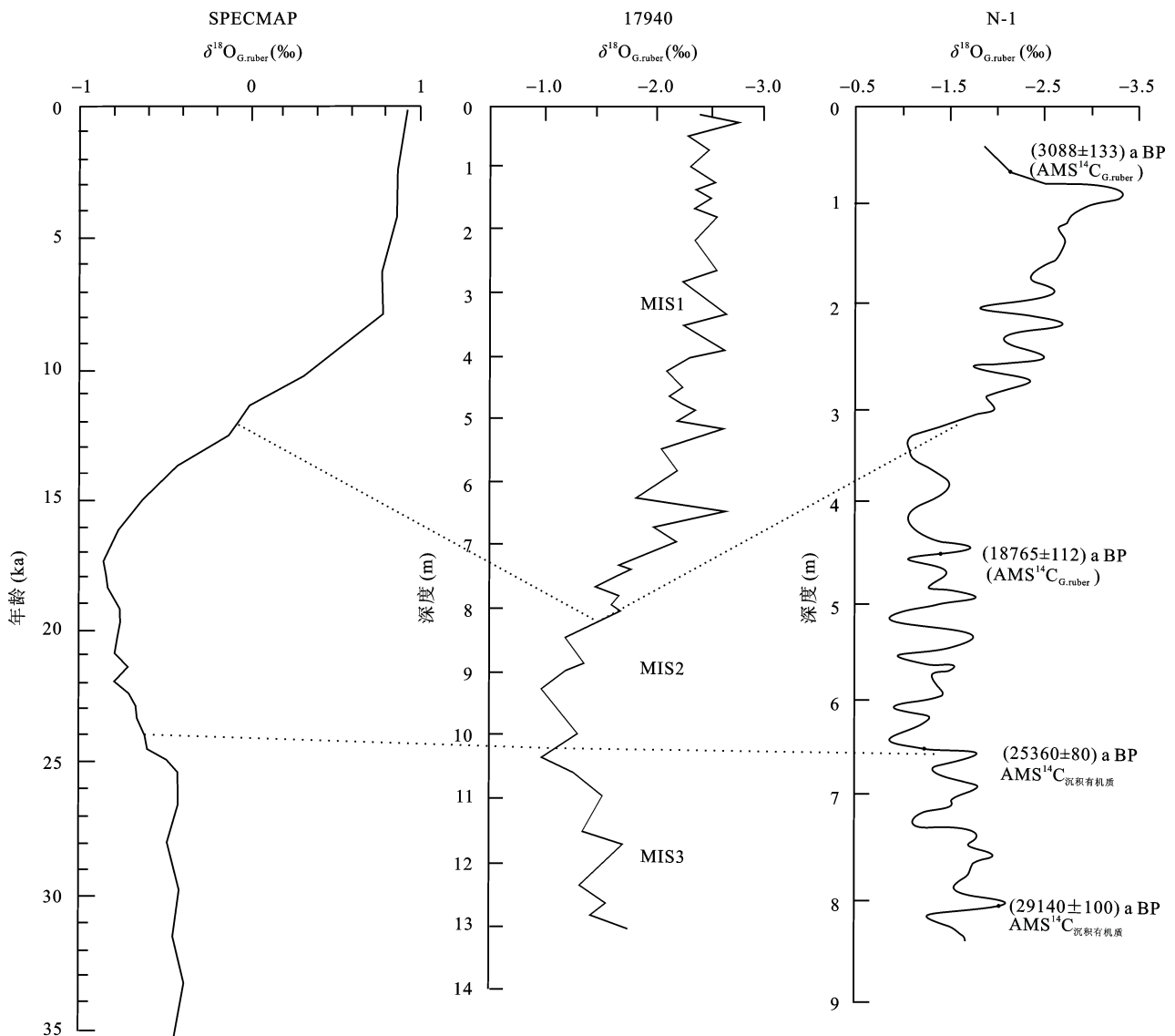


图2 南海北部柱状样 N-1 的年龄框架

Fig.2 Age model of core N-1 in the northern South China Sea

(VPDB 标准), 其标准偏差 σ 为 $\pm 0.25\%$ 。稳定氮同位素采用的标准气体为 IAEA-N-1, 其结果表述为 $\%$ (相对于大气中的氮气), 其测定标准偏差 σ 为 $\pm 0.3\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 总有机碳、总氮元素特征

N-1 柱状样 TOC 含量为 0.43%~1.24%, 平均含量为 0.83%, 普遍高于南海海盆区 TOC 对应的 0.5%~0.75%^[13-14], 与 Kienast^[15]测得的 17940 站位的的数据基本一致, 且全新世时期, 17940 站位的 TOC 值比 N-1 站位的还要高约 0.1%。一方面由于 17940 站位距离华南大陆河口位置相对较近, 河流输入的有机质含量相对较高, 另一方面其沉积速率在全新世高达 40~85 cm/ka^[16], 而 N-1 站位在全新世的沉积速率为 30 cm/ka, 高的沉积速率更有利于有机质保存^[17]。由于受地形、季风和黑潮等的影响, 南海发育丰富而复杂的中尺度涡, 王桂华^[18]研究提出南海中尺度涡主要发生在台湾岛西南、吕宋岛西侧和越南以东外海, 总体上以反气旋涡为主。中尺度涡可以将深水区大量的营养盐(磷酸盐和硝酸盐等)带到表层或者次表层, 使得初级生产力提高。因此, 17940 和 N-1 沉积柱状样所处的位置会受到中尺度涡的影响, 因此初级生产力较高。

随着埋深的增加, TOC 含量呈现出明显的冰期旋回变化趋势, 间冰期时平均含量为 0.77%, 冰期时 TOC 平均含量为 0.91%, 超过间冰期 0.14%。TN 含量为 0.04%~0.15%, 平均含量为 0.1%, 随着深度的增加, TN 也呈现出相同的变化趋势, 冰期时 TN 平均含量为 0.11%, 间冰期时平均含量为 0.10%, TOC 和 TN 的值均表明冰期有机质含量较间冰期高(图 3)。我们认为这是由于以下两个方面的原因造成的: (1)冰期时, 南海盛行冬季风, 强劲的冬季风使上层水体混合增强, 营养物质被充分利用, 表层生产力提高^[20]。同时, 东北季风可以带来富铁的风尘沉积至南海, 季风带来的降水和风尘也可为南海上层生物提供 N、Si 和 Fe 等营养物质^[21], 提高表层生产力。Ning *et al.*^[22]对南海 10 多个站位的初级生产力进行了测定, 结果显示冬季各站位平均的初级生产力为 199.2 g/(m²·a), 比夏季高出 56.9 g/(m²·a)。Chen^[23]在南海东北部测定初级生产力为 124~263 g/(m²·a), 高生产力时期出现在冬季, 与我们冰期 TOC 含量高

的结果相一致。(2)冰期时, 海平面下降, 南海北部陆架大面积出露, 河流入海口向陆架区延伸^[24], 沉积站位距离陆地距离缩短, 有利于陆源有机质搬运至沉积站位。在南海北部, 有机质含量相对较高, 可能是一种普遍现象^[19,25]。冰期 TOC 的含量高于间冰期, 可能主要受冬季风加强和海平面下降的影响。

2.2 C/N 比值与有机质来源

有机质的 C/N 值被广泛用于指示沉积有机质来源^[26-28]。通常情况下, 海洋藻类富含蛋白质, 陆源植物富含纤维素, 因此海洋藻类的 C/N 值比陆地植物的高, Bordovsky^[29]认为典型的海洋有机质 C/N<8, Prahl *et al.*^[30]认为陆源有机质 C/N>12。实际上, 海洋沉积物中的氮(TN)可分为有机氮(ON)和无机氮(IN)两部分, ON 与 TOC 的来源基本一致, 而 IN 主要来源于海水中的含氮化合物(亚硝酸盐和硝酸盐)以及细颗粒物(如黏土矿物)对水体中 NH₄⁺的吸附。大多数海洋沉积物中 IN 相对于 ON 含量很低, 其影响可忽略不计。然而, 当 TOC 含量较低时(TOC<0.3%), 利用 C/N 值判别有机质来源则需要考虑样品中无机氮的影响^[26]。

该柱状样有机碳含量相对较高, TOC 和 TN 分布特征呈较好的正向相关性(图 4a), 表明沉积物中 TOC 和 TN 来源基本相同, N-1 柱状样 C/N 值范围介于 6.66~14.43 之间, 表明有机质来源属于海洋和陆地的混合来源。随着深度的增加, C/N 值略有增大(图 5), 陆源有机质贡献相对较大, 而间冰期时, 随着海平面上升, 沉积站位与陆地的距离加大, 陆源有机质输入相对减少。C/N 和 $\delta^{13}\text{C}$ 关系图可以用来定性分析有机质来源^[31-32], C/N 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 存在一定的对应关系, 即 C/N 高值对应 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 负值, 这种对应关系以及 TOC 和 TN 的对应关系都表明(图 4)该沉积柱状样有机质来源为混源, 但主要以海洋来源为主。其中图 4a 中的拟合直线在纵轴上的截距为 0.07, 表明其无机氮的贡献约占 0.07%。

2.3 碳同位素特征及其意义

有机碳同位素组成是识别有机质来源的重要工具之一。相对于 C/N 值, 稳定碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)能够更加准确地指示有机质的来源, 这是因为有机质中 C/N 值会在迁移转化(主要是生物利用)的过程中发生变化^[33], 而有机质的稳定碳同位素组成在海洋环境下的沉积、降解和运移过程中变化很小^[34]。

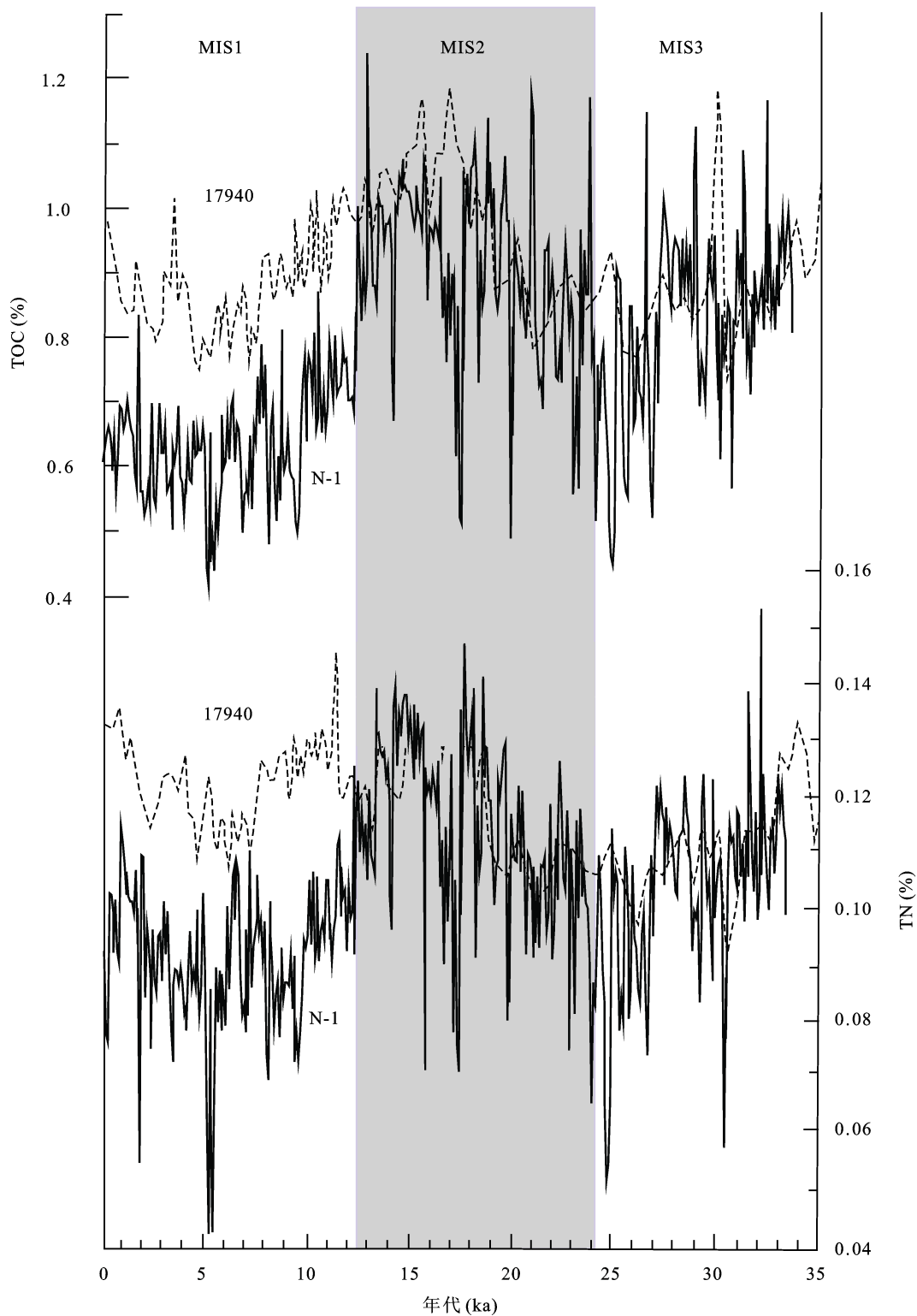


图3 N-1 站位和 17940 站位的 TOC 和 TN 值对比图(实线为 N-1, 虚线为 17940, 来自 Kienast *et al.*^[19])

Fig.3 Comparison of total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) between core N-1 (solid line) and 17940 (dashed line, from Kienast *et al.*^[19]) in the northern South China Sea

由于陆源植物和海洋藻类不同的碳利用路径, 其同位素分馏特征不同, 从而可以利用 $\delta^{13}\text{C}$ 值来判别有机质的来源^[26,35]。典型陆源有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在

-25.0‰ ~ -29.0‰ 之间; 海洋藻类有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -19.0‰ ~ -23.0‰ 之间^[26]。以往很多的研究认为, 深海沉积有机质碳同位素组成的变化主要受有机质来

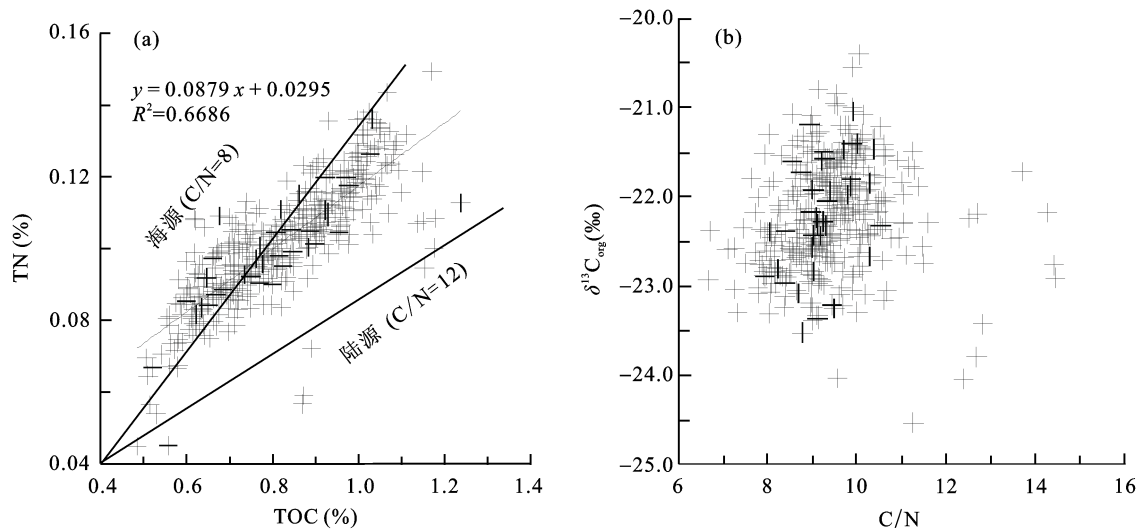


图 4 N-1 沉积柱状样的有机地球化学特征对比图

Fig.4 Comparison of organic geochemical characteristics

源和成岩作用的影响^[36]。此外,通过研究北大西洋第四纪沉积物的有机质碳同位素组成, Rogers *et al.*^[37]提出了古气候旋回也会引起碳同位素变化,并报道了由于古气候影响,使得大西洋沉积有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化 $1.0\% \sim 2.0\%$ 。

N-1 柱状样 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值分布范围为 $-20.4\% \sim -24.6\%$, 平均值为 -22.2% , 表明有机质来源是海相和陆相的混源, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值在间冰期时偏轻, 冰期时偏重, 具有明显的冰期旋回特征(图 5)。因此, 该样品中有机质来源应该不是引起碳同位素变化的主要原因。如果沉积物成岩作用增强, 那么富 ^{13}C 的烃类 (-19.0%) 和蛋白质 (-18.0%) 发生分解, 会引起沉积有机质的碳同位素组成变轻^[38]。然而, 图 5 中 N-1 柱状样的有机质碳同位素组成随埋深未呈现出变轻的趋势, 而是表现为冰期变重, 间冰期变轻的特征, 表明该柱状样中有机质碳同位素组成的变化与成岩演化关系不密切。Kienast *et al.*^[9]对南海的 4 个沉积柱状样做了 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 对比研究, 发现其值在冰期时偏重, 对应于低 CO_2 分压, 间冰期时偏轻, 对应于高 CO_2 分压, 这与冰芯记录的大气 CO_2 浓度一致^[39-40]。大气 CO_2 浓度增加, 海水中溶解的 CO_2 浓度相应增加会导致浮游植物在光合作用时碳同位素分馏增强, $\delta^{13}\text{C}$ 值偏轻^[41]。Kienast *et al.*^[9]指出, 虽然大气 CO_2 分压可能不是引起 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值变化的唯一因素, 但南海不同地区沉积柱具有相同的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 变化特征, 表明南海驱动 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值变化的机制是一致的。可推测, 在冰期/间冰期旋回中不同的大气 CO_2 分压是引起 N-1 柱状样有机质碳同位素发生变化主要原因。

因此, 由碳同位素可判断, 研究区沉积有机质主要来源于海洋自身生产力; 有机质碳同位素组成与古气候有对应关系, 即冰期时对应高值, 间冰期时对应低值; 碳同位素受成岩作用影响较小, 大气 CO_2 分压可能是影响其变化的主要因素, 其驱动机制是光合作用植物在不同的 CO_2 分压条件下具有不同的碳同位素分馏效应。

2.4 稳定氮同位素特征及其意义

虽然稳定氮同位素通常容易受到水体中有机质转化和微生物活动的影响而被改造, 不能严格地体现物源特征^[42]。然而, 利用氮同位素指示古海洋的生物地球化学演变越来越引起人们的关注^[25,43]。氮同位素的影响因素比较复杂, 除了陆地植物和海洋浮游植物在光合作用时利用不同的氮源使得同位素产生约 7% 的差异外, 营养盐利用、固氮作用、脱氮作用以及有机组分的选择性降解等海洋生物地球化学过程通常伴随氮同位素的分馏^[15,25]。

N-1 柱状样 $\delta^{15}\text{N}$ 值介于 $2.7\% \sim 5.8\%$ 之间, 平均值为 4.5% 。如图 5 中 $\delta^{15}\text{N}$ 曲线变化所示, N-1 站位沉积物样品有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 值呈现波动变化, 在冰消期较高, 全新世和末次冰期时相对偏低, $\delta^{15}\text{N}$ 值未呈现明显的冰期旋回变化。Pride *et al.*^[44]对太平洋沉积物进行高分辨率的研究结果表明, 氮同位素的变化虽然有一定的短期变化, 但该变化与冰期旋回没有关系。Kienast^[15]对南海 6 个站位的研究表明, $\delta^{15}\text{N}$ 值总体没有太大的变化, 且与冰期旋回没有系统的相关性。

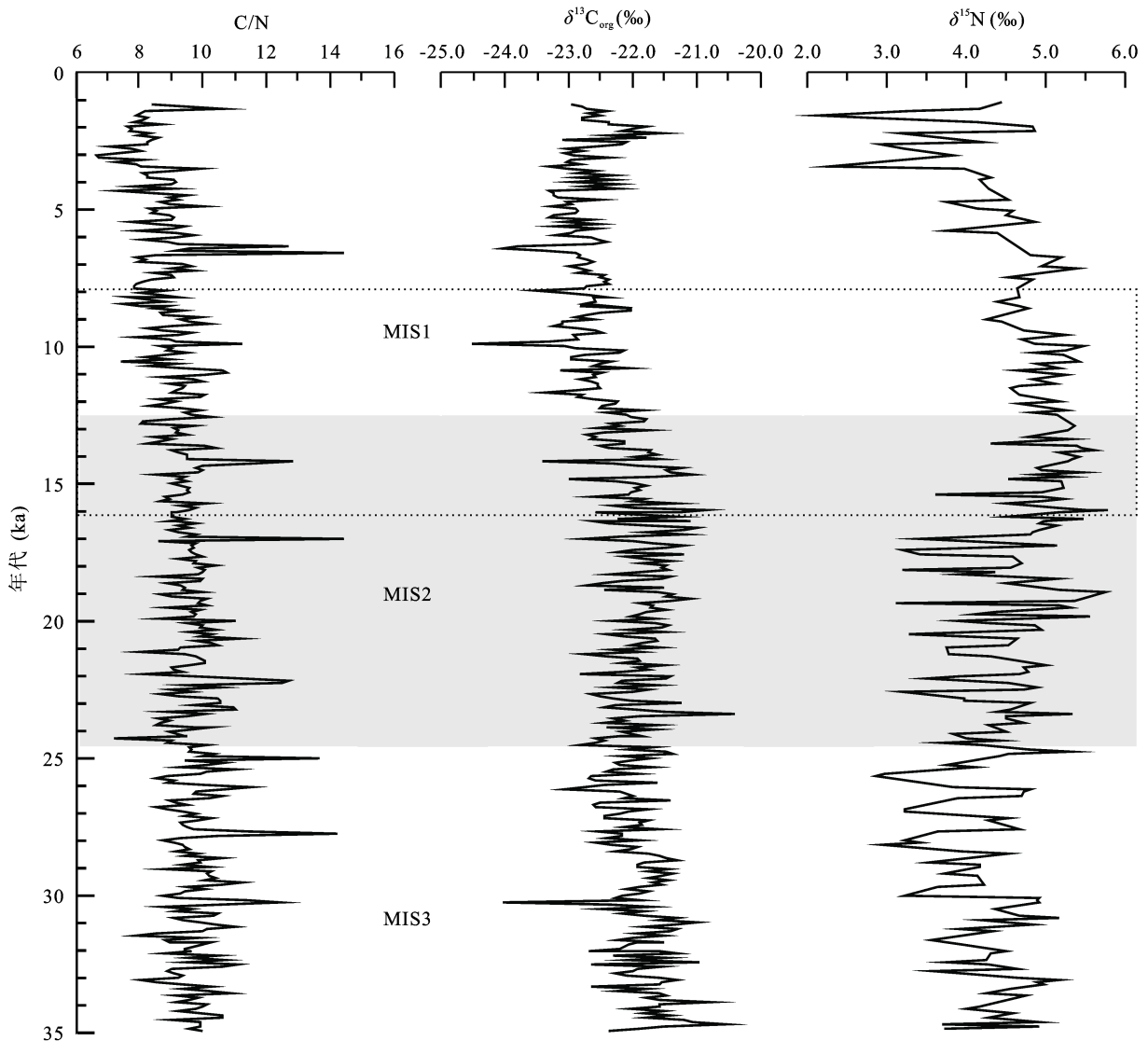


图5 冰期/间冰期旋回中 N-1 柱状样的 C/N、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 变化曲线(虚线区域为末次冰消期)
Fig.5 C/N, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $\delta^{15}\text{N}$ records of core N-1 in the glacial-interglacial cycles (the dashed region is last deglaciation period)

图5中 N-1 的 $\delta^{15}\text{N}$ 曲线没有明显的变化趋势, 表明成岩作用对其影响很小。在寡营养盐的水域中, 固氮细菌对于氮的含量起着非常关键的作用^[45-46], 固氮作用可以使 $\delta^{15}\text{N}$ 值减小, 南海表层营养盐贫乏却多铁的海洋环境本该有利于固氮作用的发生, 然而 Chen^[23] 研究发现, 因为海水中铁的浓度不高, 从而限制了固氮细菌的生长, 所以认为南海的固氮作用并不强。水体脱氮作用会使 $\delta^{15}\text{N}$ 值增高, 水体脱氮区附近的硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值高于全球平均值^[47], 达到 9.0‰ ~ 18.0‰^[48-49]。N-1 站位 $\delta^{15}\text{N}$ 值普遍偏低表明脱氮作用较弱, 相对而言, 在末次冰消期时水体脱氮作用加强, 而在全新世水体脱氮作用减弱, 这一变化的气候驱动机制有待进一步研究。

3 结 论

(1) 末次冰期以来南海北部有机质含量普遍偏高, 与冰期/间冰期气候旋回有对应关系, 冰期有机质含量高于间冰期。下陆坡-深海平原区有机质含量在全新世时明显低于陆坡区, 而在全新世以前变化不明显。

(2) 南海北部下陆坡有机质来源于陆地和海洋的混源, 末次冰期以来总体上以海洋来源为主。有机质碳同位素组成与气候的冷暖变化有对应关系, 即冰期时对应高值, 间冰期时对应低值, 引起碳同位素变化的主要原因可能是大气 CO_2 分压, 其驱动

机制是光合作用植物在不同的 CO_2 分压条件下具有不同的碳同位素分馏效应。

(3)南海北部下陆坡区沉积有机质 $\delta^{15}\text{N}$ 值呈现波动变化, 冰消期时较高, 全新世和末次冰期时相对偏低, $\delta^{15}\text{N}$ 值未呈现明显的冰期旋回变化。

在此特别感谢中国科学院广州地球化学研究所贾国东研究员和胡建芳研究员在本工作中给予的指导; 感谢田彦宽工程师、程斌博士以及刘虎博士在实验工作中给予的帮助。

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, 19(6): 481-501.
Zhao Quan-hong, Wang Pin-xian. Progress in Quaternary paleoceanography of the South China Sea[J]. Quaternary Sci, 1999, 19(6): 481-501 (in Chinese with English abstract).
- [2] Wang Pin-xian, Wang Lü-jiang, Bian Yun-hua, Jian Zhi-min. Late Quaternary paleoceanography of the South China Sea: Surface circulation and carbonate cycles[J]. Mar Geol, 1995, 127(1-4): 145-165.
- [3] Castañeda I S, Schouten S. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments[J]. Quaternary Sci Rev, 2011, 30(21/22): 2851-2891.
- [4] Shao Lei, Li Xian-hua, Wei Gang-jian, Liu Ying, Fang Dian-yong. Provenance of a prominent sediment drift on the northern slope of the South China Sea[J]. Sci China (D), 2001, 44(10): 919-925.
- [5] Pelejero C. Terrigenous *n*-alkane input in the South China Sea: High-resolution records and surface sediments[J]. Chem Geol, 2003, 200(1/2): 89-103.
- [6] 周斌, 郑洪波, 杨文光, 李丽, 王慧. 末次冰期以来南海北部物源及古环境变化的有机地球化学记录[J]. 第四纪研究, 2008, 28(3): 407-413.
Zhou Bin, Zheng Hong-bo, Yang Wen-guang, Li Li, Wang Hui. Provenance and paleo-environment changes in the northern part of South China Sea since the last glacial period as recorded by organic geochemistry proxies[J]. Quaternary Sci, 2008, 28(3): 407-413 (in Chinese with English abstract).
- [7] He Juan, Zhao Mei-xun, Li Li, Wang Pin-xian, Ge Huang-min. Sea surface temperature and terrestrial biomarker records of the last 260 ka of core MD05-2904 from the northern South China Sea[J]. Chinese Sci Bull, 2008, 53(15): 2376-2384.
- [8] Zhou Bin, Zheng Hong-bo, Yang Wen-guang, David Taylor, Lu Yue-han, Wei gang-jian, Li Li, Wang Hui. Climate and vegetation variations since the LGM recorded by biomarkers from a sediment core in the northern South China Sea[J]. J Quaternary Sci, 2012, 27(9): 948-955.
- [9] Kienast M, Calvert S E, Pelejero C, Grimalt J O. A critical review of marine sedimentary $\delta^{13}\text{C}_{\text{org-pCO}_2}$ estimates: New palaeorecords from the South China Sea and a revisit of other low-latitude $\delta^{13}\text{C}_{\text{org-pCO}_2}$ records[J]. Global Biogeochem Cy, 2001, 15(1): 113-127.
- [10] 李丽, 王慧, 罗布次仁, 贺娟. 南海北部 4 万年以来有机碳和碳酸盐含量变化及古海洋学意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2008, 28(6): 79-85.
Li Li, Wang Hui, Luo Buciren, He Juan. The characterizations and paleoceanographic significances of organic and inorganic carbon in Northern South China Sea during past 40 ka [J]. Mar Geol Quaternary Geol, 2008, 28(6): 79-85 (in Chinese with English abstract).
- [11] Imbrie J, Hays J D, Martinson D G, McIntyre A, Morley J J, Pisias N G, Prell W L, Shackleton N J. The Orbital Theory of Pleistocene Climate: Support from a Revised Chronology of the Marine $\delta^{18}\text{O}$ Record[M]. Dordrecht: Reidel Publishing Company, 1984: 269-305.
- [12] Wang Lü-jiang, Sarnthein M, Erlenkeuser H, Grimalt J, Grootes P, Heilig S, Ivanova E, Kienast M, Pelejero C, Pflaumann U. East Asian monsoon climate during the Late Pleistocene: High-resolution sediment records from the South China Sea[J]. Mar Geol, 1999, 156(1-4): 245-284.
- [13] 中国科学院南沙综合科学考察队. 南沙群岛及其邻近海区沉积图集[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 1993: 68-69.
The Multidisciplinary Oceanographic Expedition Team of Academic Sinica to Nansha Islands. Sedimentary Atlas of Nansha Islands and Adjacent Sea Area[M]. Wuhan: Hubei Science and Technology Press, 1993: 68-69 (in Chinese).
- [14] 国家海洋局. 南海中部海域环境资源综合调查报告[M]. 北京: 海洋出版社, 1988: 1-41.
State Oceanic Administration People's Republic of China. Investigation Report of Environmental Resources in Central South China Sea[M]. Beijing: China Ocean Press, 1988: 1-41 (in Chinese).
- [15] Kienast M. Unchanged nitrogen isotopic composition of organic matter in the South China Sea during the last climatic cycle: Global implications[J]. Paleoceanography, 2000, 15(2): 244-253.
- [16] 王律江, Sarnthein M. 南海北部陆坡近四万年的高分辨率古海洋学记录[J]. 第四纪研究, 1999, 19(1): 27-31.
Wang Lü-jiang, Sarnthein M. Forty thousand years high resolution paleoceanography records in the slope of northern South China Sea[J]. Quaternary Sci, 1999, 19(1): 27-31 (in Chinese with English abstract).
- [17] Tyson R V. Sedimentation rate, dilution, preservation and total organic carbon: Some results of a modelling study[J]. Org Geochem, 2001, 32(2): 333-339.
- [18] 王桂华. 南海中尺度涡的运动规律探讨[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2004.
Wang Gui-hua. Discussions on the movement of mesoscale eddies in the South China Sea [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2004 (in Chinese with English abstract).
- [19] Kienast M, Higgins M J, Mollenhauer G, Eglinton T I, Chen M-T, Calvert S E. On the sedimentological origin of down-core variations of bulk sedimentary nitrogen isotope ratios [J]. Paleoceanography, 2005, 20(2): PA2009. DOI:10.1029/2004PA001081
- [20] Wang Ru-jian, Jian Zhi-min, Xiao Wen-shen, Tian Jun, Li Jian-ru, Chen Rong-hua, Zhen Yu-long, Chen Jian-fang. Quaternary biogenic opal records in the South China Sea:

- Linkages to East Asian monsoon, global ice volume and orbital forcing[J]. *Sci China (D)*, 2007, 50(5): 710–724.
- [21] Duce R A, Liss P S, Merrill J T, Atlas E L, Buat-Menard P, Hicks B B, Miller J M, Prospero J M, Arimoto R, Church T M, Ellis W, Galloway J N. Atmospheric input of trace species to the world oceans[J]. *Global Biogeochem Cy*, 1991, 5(3): 193–259.
- [22] Ning X, Chai F, Xue H, Chai Y, Liu C, Shi J. Physical-biological oceanographic coupling influencing phytoplankton and primary production in the South China Sea[J]. *J Geophys Res*, 2004, 109(C10). DOI: 10.1029/2004JC002365.
- [23] Chen Y L L. Spatial and seasonal variations of nitrate-based new production and primary production in the South China Sea[J]. *Deep-Sea I*, 2005, 52(2): 319–340.
- [24] 黄春长. 环境变迁[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1–209. Huang Chun-chang. Change of Environment[M]. Beijing: Science Press, 2000: 1–209 (in Chinese).
- [25] Higginson M J, Maxwell J R, Altabet M A. Nitrogen isotope and chlorin paleoproductivity records from the Northern South China Sea: Remote vs. local forcing of millennial- and orbital-scale variability[J]. *Mar Geol*, 2003, 201(1–3): 223–250.
- [26] Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes[J]. *Org Geochem*, 1997, 27(5/6): 213–250.
- [27] Prahf F G, Ertel J R, Goñi M A, Sparrow M A, Eversmeyer B. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(14): 3035–3048.
- [28] Müller A, Voss M. The palaeoenvironments of coastal lagoons in the southern Baltic Sea, II. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ ratios of organic matter: Sources and sediments[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1999, 145(1–3): 17–32.
- [29] Bordovsky O K. Accumulation and transformation of organic substances in marine sediments[J]. *Mar Geol*, 1965, 3(1/2): 3–114.
- [30] Prahf F G, Bennett J T, Carpenter R. The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980, 44(12): 1967–1976.
- [31] Middelburg J J, Nieuwenhuize J. Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary[J]. *Mar Chem*, 1998, 60(3/4): 217–225.
- [32] Ogrinc N, Fontolan G, Faganeli J, Covelli S. Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): Indicators of sources and preservation[J]. *Mar Chem*, 2005, 95(3/4): 163–181.
- [33] Hedges J I, Oades J M. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments[J]. *Org Geochem*, 1997, 27(7/8): 319–361.
- [34] Maksymowska D, Richard P, Piekarek-Jankowska H, Rierac P. Chemical and isotopic composition of the organic matter sources in the Gulf of Gdansk (southern Baltic Sea)[J]. *Estuar Coast Shelf Sci*, 2000, 51(5): 585–598.
- [35] Peters K E, Sweeney R E, Kaplan I R. Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter[J]. *Limnol Oceanogr*, 1978, 23(4): 598–604.
- [36] Spiker E C, Hatcher P G. Carbon isotope fractionation of sapropelic organic matter during early diagenesis[J]. *Org Geochem*, 1984, 5(4): 283–290.
- [37] Rogers M A, van Hinte J, Sugden J G. Organic carbon $\delta^{13}\text{C}$ values from Cretaceous, Tertiary and Quaternary marine sequences in the North Atlantic[R]//Davies T A. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project (Vol. XII). Washington D C: U S Government Printing Office, 1972: 1115–1126.
- [38] International Meeting on Organic Geochemistry 10th. Advances in organic geochemistry [C]//Hunt J M. The Significance of Carbon Isotope Variations in Marine Sediments. Oxford: Pergamon, 1970: 27–35.
- [39] Neftel A, Oeschger H, Schwander J, Stauffer B, Zimbrunn R. Ice core sample measurements give atmospheric CO_2 content during the past 40000 yr[J]. *Nature*, 1982, 295(5846): 220–223.
- [40] Barnola J M, Raynaud D, Korotkevich Y S, Lorius C. Vostok ice core provides 160000-year record of atmospheric CO_2 [J]. *Nature*, 1987, 329(6138): 408–414.
- [41] Rau G H, Froelich P N, Takahashi T, Des Marais D J. Does sedimentary organic $\delta^{13}\text{C}$ record variations in quaternary ocean $[\text{CO}_2(\text{aq})]$?[J]. *Paleoceanography*, 1991, 6(3): 335–347.
- [42] 吴莹, 张经, 张再峰, 任景玲, 曹建平. 长江悬浮颗粒物中稳定碳、氮同位素的季节分布 [J]. *海洋与湖沼*, 2002, 33(5): 546–552. Wu Ying, Zhang Jing, Zhang Zai-feng, Ren Jing-ling, Cao Jian-ping. Seasonal variability of stable carbon and nitrogen isotope of suspended particulate matter in the Changjiang River [J]. *Oceanol Limnol Sinica*, 2002, 33(5): 546–552 (in Chinese with English abstract).
- [43] Ryabenko E, Kock A, Bange H W. Contrasting biogeochemistry of nitrogen in the Atlantic and Pacific Oxygen Minimum Zones[J]. *Biogeosciences*, 2012, 9(1): 203–215.
- [44] Pride C, Thunell T, Sigman D, Keigwin L, Altabet M, Tappa E. Nitrogen isotopic variations in the Gulf of California since the last deglaciation: Response to global climate change[J]. *Paleoceanography*, 1999, 14(3): 397–409.
- [45] Carpenter E J, Romans K. Major role of the cyanobacterium *Trichodesmium* in nutrient cycling in the North Atlantic Ocean[J]. *Science*, 1991, 254(5036): 1356–1358.
- [46] Capone D G, Zehr J P, Paerl H W, Bergman B, Carpenter E J. *Trichodesmium*, a globally significant marine cyanobacterium [J]. *Science*, 1997, 276(5316): 1221–1229.
- [47] Sigman D M, Altabet M A, Francois R, McCorkle D C, Gaillard J F. The isotopic composition of diatom-bound nitrogen in Southern Ocean sediments[J]. *Paleoceanography*, 1999, 14(2): 118–134.
- [48] Brandes J A, Boctor N Z, Cody G D, Cooper B A, Hazen R M, Yoder H S Jr. Abiotic nitrogen reduction on the early Earth[J]. *Nature*, 1998, 395(6700): 365–367.
- [49] Voss M, Dippner J W, Montoya J P. Nitrogen isotope patterns in the oxygen-deficient waters of the Eastern Tropical North Pacific Ocean[J]. *Deep-Sea Res I*, 2001, 48(8): 1905–1921.