

30ka 以来南海东北部陆坡坡底沉积有机质的长链正构烷烃特征及其古植被意义*

杨楚鹏^{①②} 刘芳^② 常晓红^① 廖泽文^②
胡建芳^② 李顺^① 李学杰^① 姚永坚^①

(^①广州海洋地质调查局, 国土资源部海底矿产资源重点实验室, 广州 510760;

^②中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要 为探寻南海深海平原区的有机质组成特征、来源及其所反映的古气候/环境演化信息, 对南海东北部深水区的 ZSQD289 沉积柱状样品进行了正构烷烃组成及其单体稳定碳同位素的相关分析, 结合孢粉鉴定结果, 重点探讨该沉积区末次冰期以来陆源输入变化、源区的古植被演化及其气候响应因素。结果表明:30ka 以来, 南海东北部深海陆坡坡底的沉积有机质以洋/陆混源为特征, 且以海洋自生生产力贡献为主, 其生源贡献存在明显的冰期/间冰期旋回变化特征, 冰期时陆源有机质输入明显高于全新世间冰期; 其陆源有机质应该主要由台湾南部河流输入, 在低海平面时通过海底峡谷搬运至此, 其过程中可能受到西太平洋底流和黑潮的影响。该沉积源区植被演化经历了 C₃/C₄ 植物互为消长的变化过程, 但 30ka 以来主要还是以 C₃ 植物占优势, 由此推测末次冰期以来源区(台湾岛南部)不存在明显的干旱化, 冰期虽然温度较低但气候比较湿润。

关键词 南海 正构烷烃参数 单体碳同位素 源区植被

中图分类号 P722.7, P593, P597⁺.2, P534.63

文献标识码 A

1 引言

正构烷烃作为沉积可溶有机质中的主量组分之一, 具有较强的抗生物降解能力, 因此广泛分布于地质体中, 且蕴含着丰富的母源先质信息, 被作为生物标志物用来追索沉积有机质的生物来源, 进而可以对地质历史时期的气候/环境进行反演和重建。正构烷烃分布、含量以及稳定碳同位素等的相关指标已被广泛应用于各类沉积物的古气候/环境重建当中^[1-5]。

南海作为环西太平洋最大、发育最完善、最复杂的边缘海, 由于其半封闭的海洋环境、较高的沉积速率, 且地处东亚季风带等种种特质^[6-11], 为研究地质历史时期海陆交互系统的古气候/古生态环境的协同演化提供了绝佳的实验场。前人的研究表明, 末次冰期以来南海北部陆缘经历了复杂多变的古气候/环境演变^[12,13]。因此, 对该地区复杂古气候/环境重建工作具有重要的科学意义。

国内外学者已在南海北、南陆架和陆坡区, 利用正构烷烃及其碳同位素组成特征等指标, 讨论末次冰期以来有机质组成的变化以及指示的古气候/环境意义, 取得了一些重要的成果^[3,14-19]。但到目前为止, 在南海的深海平原区还未进行过类似的研究工作, 尚不了解南海深海平原区的有机质组成特征、来源和保存条件及其所反映的古气候/环境演化信息。本次在前期的基础上, 对南海东北部深海 ZSQD289 站位的沉积柱样品进行分子有机地球化学和古生物学的测试、鉴定, 对正构烷烃分布特征及其单体碳同位素特征进行分析, 并结合孢粉鉴定结果, 讨论冰期/间冰期旋回中的有机质生源构成以及源区古植被类型的消长变化。在此基础上, 探讨源区气候/环境变化特征及其驱动机制, 以为南海深海平原区的相关研究提供一个典型实例, 成为南海古环境及古气候研究的有益补充。

第一作者简介: 杨楚鹏 男 34 岁 高级工程师 海洋地质学与有机地球化学专业 E-mail: GMGS_yang@foxmail.com

* 国家自然科学基金青年基金项目(批准号:41303056)和国土资源部专项项目(批准号:GZH201200501)共同资助

2015-03-07 收稿, 2015-05-16 收修稿稿

2 样品与实验

2.1 地理位置、岩性和年代

本工作所分析的 ZSQD289 站位 (20°52'N, 119°52.3'E) 沉积柱状样品为广州海洋地质调查局“海洋四号”科考船于 2011 年获取的深海重力活套沉积柱。该站位位于台湾与吕宋岛之间、巴士海峡以西的南海北部大陆坡坡底 (图 1), 即下陆坡与深海平原过渡带, 水深 3605m, 柱状样长度 847cm^[21]。其岩性以灰色、深灰色含硅质含钙质粘土为主, 夹薄层含硅质粘土、含硅质钙质粘土和砂质粉砂。该站位沉积速率较高, 沉积无明显扰动, 为正常海洋环境的稳定沉积。该柱状样年代框架是基于浮游有孔虫 *Globigerinoides ruber* 壳体氧同位素曲线 (图 2), 并结合浮游有孔虫 *Globigerinoides ruber* 壳体和沉积有机质的 AMS ¹⁴C 绝对测年, 采用线性插值法建立, 其顶部年龄约为 1ka, 底部年龄约 30ka, 平均沉积速率为 29cm/ka^[21]。

2.2 分子有机地球化学分析

本次工作对 ZSQD289 柱状样进行了密集取样,

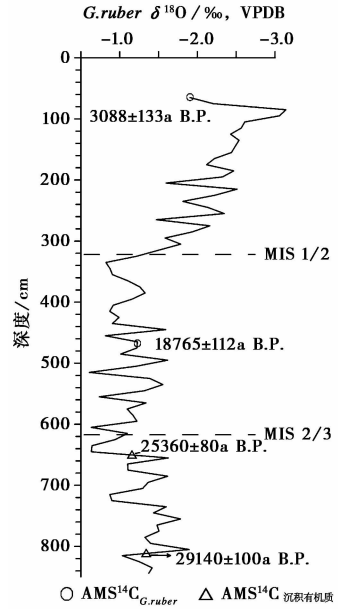


图 2 ZSDQ289 沉积柱年龄格架^[21]

Fig. 2 The age frame of the core ZSQD289^[21]

取样间隔 2cm。根据样品量的实际情况, 选取 46 个样品进行了分子有机地球化学的分析。样品经冷冻干燥研磨成粉末状后, 称取适量样品 (20g 左右), 加入 C₂₄ D₅₀ 内标, 索氏抽提 72 小时, 溶剂为

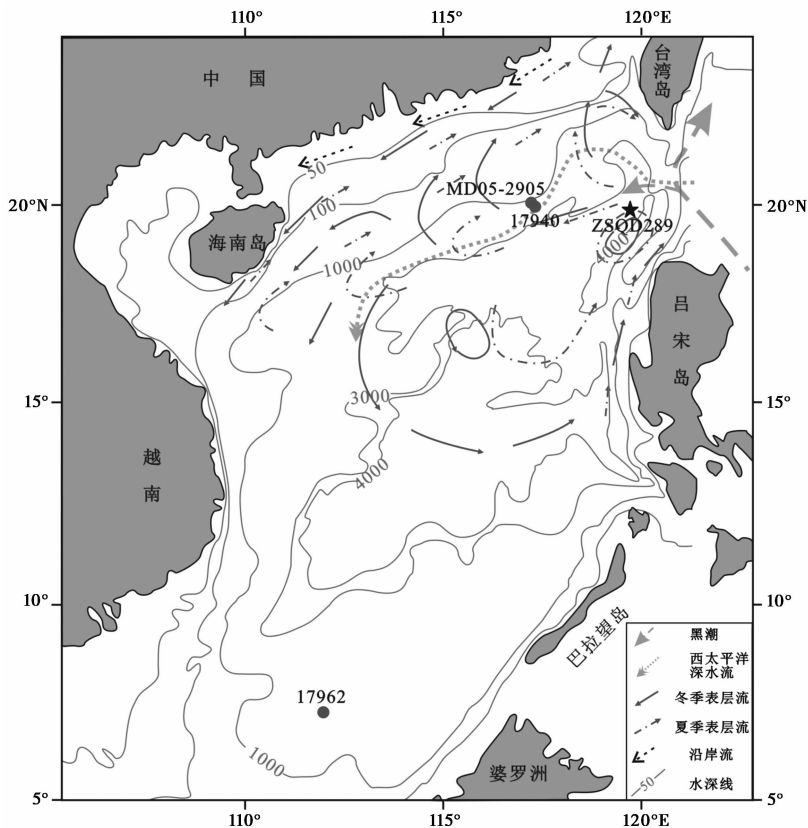


图 1 ZSQD289 站位采样位置图 (洋流模式参考文献 [20])

Fig. 1 Geographical location of the core ZSQD289 site (the current mode after reference [20])

二氯甲烷和甲醇混合溶液(混合比例为 93:7)。将抽提液浓缩后,利用硅胶/氧化铝层析柱分离烷烃组分和极性组分。烷烃组分经气相色谱-质谱(GC-MS)分析后,进行尿素络合得到正构烷烃,并进行色谱-同位素比值质谱(GC-IRMS)测试,获得正构烷烃单体的稳定碳同位素值($\delta^{13}\text{C}$)。

GC-MS 分析条件: Thermo Fisher 公司生产的 Trace GC Ultra 型气相色谱仪,配置 DSQ II 型质谱仪,离子源为电子轰击源(70eV)。色谱柱为 HP-1 弹性毛细管色谱柱(30m 长 \times 0.25mm 内径 \times 0.25 μm 涂层)。无分流进样,进样口温度为 290 $^{\circ}\text{C}$ 。升温程序为:初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$ (4 分钟),4 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 升至 295 $^{\circ}\text{C}$,保留 25 分钟。质谱扫描范围 50~550amu。载气为高纯氦气,流速 1.2ml/分钟。

GC-IRMS 分析条件: 色谱-同位素比值质谱仪(VG Instruments Isoprime),色谱柱为 HP-5 毛细管色谱柱(30m 长 \times 0.32mm 内径 \times 0.25 μm 涂层),载气为氦气,无分流进样,进样量视浓度而定。升温程序为:初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$,以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$,保留 1 分钟,再以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 升到 295 $^{\circ}\text{C}$,保留 15 分钟。 $\delta^{13}\text{C}$ 标准为 VPDB,仪器的分析误差 $\leq \pm 0.5\%$,所有样品进行两次或两次以上测试,最后结果为多次测试的平均值。

2.3 孢粉鉴定

本次进行孢粉鉴定工作的取样间隔为 10cm,共计 85 个样品。孢粉样品首先使用盐酸去除钙质杂质,然后使用氢氟酸去除硅质杂质,用比重 2.1 的碘化锌重液进行浮选,最后在超声波中用 10 μm 网筛过滤。孢粉鉴定和统计在 Zeiss Axio Imager A2 显微镜下完成,多数样品统计孢粉数目尽量超过 200 粒,少数样品浓度极低,未统计。

3 结果分析

3.1 正构烷烃分布及其指标

ZSQD289 沉积柱中正构烷烃碳数分布范围为

$n\text{C}_{13} \sim n\text{C}_{33}$ 之间。其分布模式大致可分为两种类型: 1) 前峰型,主峰为 C_{16} 、 C_{18} ,表明以低等水生浮游生物贡献为主的特征(包括海洋藻类和细菌)^[22],如晚全新世时期样品(2.2ka)(图 3a); 2) 双峰型,低碳数主峰为 C_{16} 、 C_{18} ,高碳数主峰为 C_{31} ,表明为陆源和海洋内生混合贡献为特征^[22],如末次盛冰期(LGM)时期的样品(21.2ka)(图 3b)。

短链正构烷烃/长链正构烷烃(L_{22-}/H_{23+})比值范围在 0.66~3.06 之间,平均值为 1.72 ± 0.56 ,整体看低碳数正构烷烃占有绝对优势;其值在冰期时较间冰期时低(全新世平均值为 1.80 ± 0.42 ,冰期时为 1.68 ± 0.62),其中最小值(0.66)出现在 LGM 时(图 4a)。 $\text{C}_{31}/\text{C}_{17}$ 比值在 0.25~2.23 之间,平均值为 0.85 ± 0.45 ;该值在冰期时较间冰期时高(全新世平均值为 0.66 ± 0.26 ,冰期时为 0.95 ± 0.50),且冰期时该比值的波动范围较大,最大值(2.23)出现于 LGM 时(图 4b)。该沉积柱中的长链正构烷烃均具有明显的奇偶优势特征,奇偶优势指数(CPI_{24+})在 1.21~2.85 之间(图 4c)。 $\text{C}_{31}/\text{C}_{27}$ 比值在 0.17~2.58 之间(平均值为 1.21 ± 0.38),并在时间序列上波动变化明显,该值在全新世较冰期明显降低(全新世平均值为 1.03 ± 0.31 ,冰期时为 1.31 ± 0.39)(图 4d)。平均碳链长度指数(ACL_{25-33})范围在 27.6~29.7 之间,平均值为 28.87 ± 0.44 ,在时间序列上也具有明显的波动变化(图 4e)。

3.2 长链正构烷烃含量

柱状样中长链奇数正构烷烃($n\text{C}_{25} \sim n\text{C}_{33}$)整体含量为 0.32~1.96 $\mu\text{g}/\text{g}$ 干样,平均为 $0.7 \pm 0.28\mu\text{g}/\text{g}$,从冰期/间冰期旋回来看,冰期其含量高于间冰期(冰期平均值为 $0.76 \pm 0.31\mu\text{g}/\text{g}$ 、间冰期平均值为 $0.59 \pm 0.15\mu\text{g}/\text{g}$),且冰期时波动变化较为明显(图 4f)。

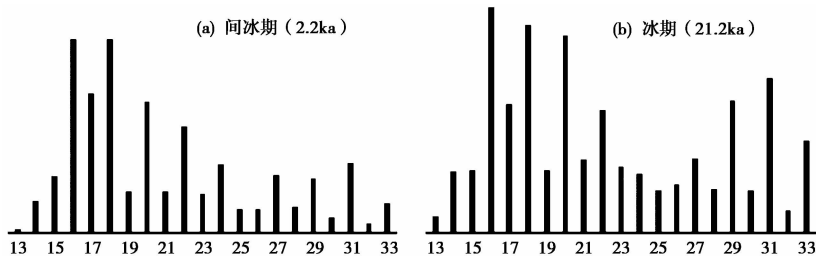


图 3 ZSQD289 沉积柱中正构烷烃的典型分布型式

Fig. 3 The typical carbon distribution models of *n*-alkane in sediments of the core ZSQD289

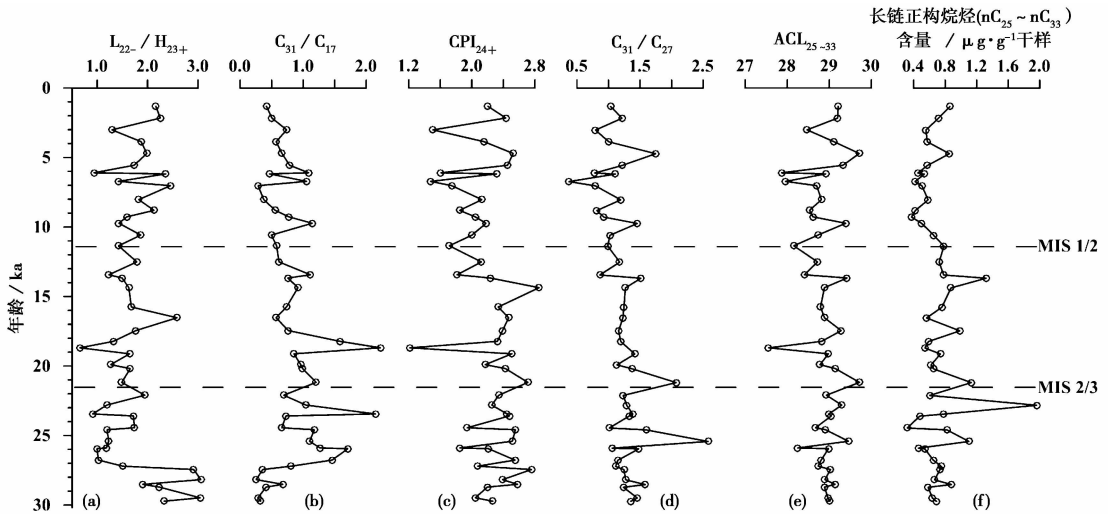


图4 ZSQD289 沉积柱中 L_{22-}/H_{23+} (a)、 C_{31}/C_{17} (b)、 CPI_{24+} (c)、 C_{31}/C_{27} (d)、 ACL_{25-33} (e) 以及长链正构烷烃含量(f)的变化曲线, 其中 $L_{22-}/H_{23+} = \sum C_{13}-C_{22}/\sum C_{23}-C_{33}$

Fig. 4 Variation curves of L_{22-}/H_{23+} (a), C_{31}/C_{17} (b), CPI_{24+} (c), C_{31}/C_{27} (d), ACL_{25-33} (e) and total long chain n -alkanes ($nC_{25} \sim nC_{33}$) concentration (f) in the core ZSQD289

3.3 长链正构烷烃稳定碳同位素组成

nC_{27} 、 nC_{29} 、 nC_{31} 和 nC_{33} 的单体化合物 $\delta^{13}C$ 值在时间序列上具有较为一致的变化趋势(图 5a), 呈现出冰期-间冰期的旋回特征, 全新世 $\delta^{13}C$ 值比冰期 $\delta^{13}C$ 值普遍偏轻(图 5a)。对 nC_{27} 、 nC_{29} 、 nC_{31} 和 nC_{33} 的 $\delta^{13}C$ 值进行加权平均得到长链正构烷烃稳定碳同位素加权平均值 ($W_{mean} \delta^{13}C_{27-33}$), 其公式如下:

$$W_{mean} \delta^{13}C_{27-33} = (C_{27} \times \delta^{13}C_{27} + C_{29} \times \delta^{13}C_{29} + C_{31} \times \delta^{13}C_{31} + C_{33} \times \delta^{13}C_{33}) / (C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})$$

其中 C_{27} 、 C_{29} 、 C_{31} 和 C_{33} 分别为 nC_{27} 、 nC_{29} 、 nC_{31} 和 nC_{33} 的含量。

总体上, ZSQD289 沉积柱样品的 $\delta^{13}C_{27-33}$ 值在 $-31.5\text{‰} \sim -28.1\text{‰}$ 之间, 具有间冰期较冰期偏轻的特点(图 5b), 全新世间冰期时 $\delta^{13}C_{27-33}$ 的范围为 $-31.53\text{‰} \sim -29.30\text{‰}$, 而冰期时 $\delta^{13}C_{27-33}$ 的范围为 $-30.62\text{‰} \sim -28.11\text{‰}$ 。

3.4 花粉分析结果

对 ZSQD289 柱状样共鉴定出 67 科 43 属 2 种 73 类花粉类型, 其中以木本的松属 (*Pinus*) 和草本花粉 (Herb) 为主, 其他类型很少。草本花粉以蒿属 (*Artemisia*)、禾本科 (*Gramineae*)、藜科 (*Chenopodiaceae*)、菊科 (*Compositae*) 为主。其草本花粉含量在 $0 \sim 39.3\%$ 之间, 平均值为 $13.03\% \pm$

10.48% 。从时间序列上来看(图 5d), 全新世间冰期时草本含量很低(平均含量为 $3.04\% \pm 3.36\%$), 而冰期时草本花粉含量明显增高(平均含量 $18.04\% \pm 8.85\%$)。

4 讨论

4.1 冰期/间冰期旋回中的正构烷烃的生源以及陆源贡献变化

前人研究表明, 沉积有机质中的正构烷烃可以来自许多生物先质, 包括有水生藻类、微生物或宏观藻类, 也包括陆源植物叶蜡的输入。不同生物来源的正构烷烃具有不同的优势链长、碳数分布以及同位素组成^[23]。因此可以根据正构烷烃的碳数分布特征判识其母源的相对输入量。一般认为长链正构烷烃 ($nC_{27} \sim nC_{35}$) 主要来自于高等植物叶蜡, 短链正构烷烃 ($nC_{17} \sim nC_{21}$) 则主要来自水生藻类或细菌, 而宏观藻类则主要贡献了中间碳数的正构烷烃^[24]。

L_{22-}/H_{23+} 比值和 C_{31}/C_{17} 比值均反映了海洋内生源与陆源的相对贡献, 一般认为 L_{22-}/H_{23+} 比值 > 1 说明海洋内生贡献占优势, 而 C_{31}/C_{17} 指标小于 0.5 代表以海洋藻类贡献为主, 大于 2.0 则以高等植物输入为主^[22]。在 ZSQD289 沉积柱中, L_{22-}/H_{23+} 和 C_{31}/C_{17} 指标均反映出在 30ka 以来该站位的沉积有机质以洋/陆混源为特征, 但以海洋内

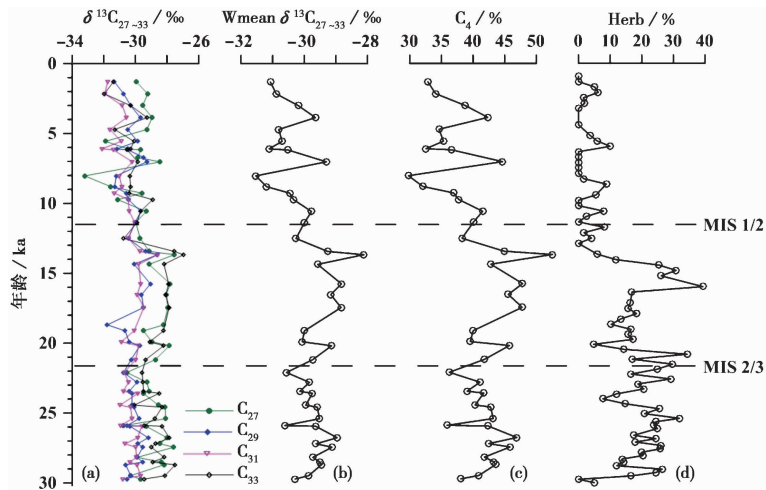


图 5 ZSQD289 沉积柱中长链正构烷烃单体碳同位素值($\delta^{13}\text{C}_{27-33}$) (a)、长链正构烷烃稳定碳同位素加权平均值 (Wmean $\delta^{13}\text{C}_{27-33}$) (b)、 C_4 植物百分比含量($\text{C}_4\%$) (c)、草本花粉百分比含量(Herb%) (d)的变化曲线

Fig. 5 Variation curves of compound-specific $\delta^{13}\text{C}_{\text{long chain } n\text{-alkanes}}$ ($\delta^{13}\text{C}_{27-33}$) (a), weighted mean average $\delta^{13}\text{C}_{\text{long chain } n\text{-alkanes}}$ (Wmean $\delta^{13}\text{C}_{27-33}$) (b), C_4 plants content ($\text{C}_4\%$) (c) and herb pollen content (Herb%) (d) in the core ZSQD289

源贡献为主(图 4a 和 4b)。这与该沉积柱状样的 C、N 元素及其稳定同位素的分析结果基本一致^[21]。

高碳数正构烷烃主要来源于陆源高等植物叶蜡^[25]。但海洋浮游藻类和细菌也可以产生长链正构烷烃,而此类长链正构烷烃并不具有奇偶优势特征^[2]。ZSQD289 沉积柱中的长链正构烷烃具有明显的奇偶优势特征(图 3 和图 4c),由此可判断其主要来自于陆源高等植物。因此,可利用烷烃分布特征参数(L_{22-}/H_{23+} 、 C_{31}/C_{17})以及长链烷烃含量指标来反映地质历史时期陆源有机质输入强度变化特征。这些参数在整个柱状样中表现出明显的冰期/间冰期旋回特征,冰期与全新世间冰期相比, L_{22-}/H_{23+} 比值明显降低(平均值降低约 0.12), C_{31}/C_{17} 比值增大(平均值增高约 0.3),代表陆源高等植物输入的长链烷烃含量($n\text{C}_{25} \sim n\text{C}_{33}$)明显增高(平均值增高约 0.17 $\mu\text{g/g}$)。

以上现象表明,ZSQD289 站位在冰期时陆源有机质输入明显强于全新世间冰期。其他学者在南海北部的工作都无一例外地反映了这一规律,认为南海北部陆架和陆坡沉积物中烷烃含量变化主要受控于海平面的变化,即冰期时海平面较低,陆架大面积出露,陆源物质向海搬运距离缩短,此外冰期强盛的冬季风也有利于陆源物质被风力搬运至海洋中沉积^[3, 14, 16-19];另外,该站位冰期陆源有机质输入增强的同时,TOC 也明显高于全新世(平均高出约 0.3%)^[21],可见冰期时陆源有机质输入对 TOC 具

有明显的贡献。

Liu 等^[20]利用表层沉积物粘土矿物分析结果,对南海东北部海域表层沉积物的物源进行了系统研究,认为南海东北部的可能沉积物源有三:珠江流域、台湾岛南部以及吕宋岛弧,其分别具有不同的粘土矿物组成特征。就 ZSQD289 站位所处的地理位置而言,正好位于台湾岛南部物源波及范围之内,并且该站位粘土矿物组成上也具有伊利石和绿泥石占优势的特点(伊利石+绿泥石含量为 51%~78%),与台湾南部河流流域的粘土矿物组成具有极大的相似性(珠江物源的粘土矿物以高岭石为主,吕宋岛来源则以蒙脱石为主)^[20]。另外,Hsu 等^[26]对台湾西南部海域陆源有机碳源-汇的研究表明,台湾西南部海域陆架-陆坡区的陆源有机质大多由台湾西南部河流输送,但这些河流输送的颗粒有机碳只有约 12% 沉积在了这一狭窄的陆架-陆坡区,绝大部分陆源有机质则通过陆架-陆坡区发育的海底峡谷系统(如高屏峡谷)直接输送到了深海平原区。此外,ZSQD289 站位所处的南海东北部深水处于各类洋流共同作用区域,洋流对该区物质的搬运应该具有显著影响。已有研究表明^[20],吕宋岛物源的沉积物的分布主要受到表层流和黑潮的影响,而台湾陆源物质的搬运则受西太平洋深水流的影响较大(图 1)。综合以上分析,推测 ZSQD289 站位陆源有机质应该主要来源于台湾岛南部;其输入强度主要受控于物源区的供给(包括物源区植被

发育、降水量)以及输送路径(海底峡谷的发育和海平面的升降),并在输送过程中可能受到西太平洋底流和黑潮的影响(图1)。

4.2 冰期/间冰期旋回中源区植被的变迁以及对古气候环境的指示

除了进行有机质来源辨识以外,长链正构烷烃分布具有一定的植物分类学意义^[27],一般而言,禾本科植物以 nC_{31} 占优势,而落叶植物则以 nC_{27} 、 nC_{29} 占优势, C_{31}/C_{27} 比值的变化可代表木本和草本植物相对输入比例的变化^[28,29]。ZSQD289 沉积柱中 C_{31}/C_{27} 比值具有冰期旋回特征,反映出冰期向间冰期过渡时草本植物占比逐渐降低的趋势(图4d)。平均链长指数(ACL_{25-33})所指示的陆源植被种类的变化也表现出以上趋势(图4e)。孢粉鉴定结果也充分证明了这一结论,如图5d所示,草本植物花粉含量从冰期向全新世有明显的降低,平均含量从冰期的 $18.04\% \pm 8.85\%$ 降低到间冰期的 $3.04\% \pm 3.36\%$ 。同样的植物类型的变化趋势也表现在南海北部陆架区和上陆坡区的沉积柱状样中^[3,16,17]。但从相同时期 ACL_{25-33} 指标横向对比来看,ZSQD289 站位 30ka 以来的平均链长在 27.6~29.7 之间,源区植被中木本植物更占优势,而其西侧上陆坡区的 MD05-2905 站位 28ka 以来的平均链长则为 28.8~30.2^[3],源区则草本植物更占优势。这可能是由于 ZSQD289 站位与 MD05-2905 站位的陆源输入来源于不同地区。本研究的站位陆源输入可能主要来自于台湾岛南部,MD05-2905 站位的陆源输入则可能主要来自于华南大陆。

ZSQD289 柱状样的长链正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值的分析结果表明,在 30ka 以来的冰期/间冰期旋回中长链正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值(图5a和5b)较正构烷烃分布参数(如 C_{31}/C_{27} 、 ACL_{25-33})具有更为明显的变化趋势。前人的研究同样表明,沉积物中长链正构烷烃分子分布特征与来源植被之间的对应关系十分复杂,干扰因素较多^[30],而不同光合作用类型植物(C_3 和 C_4 植物)的碳同位素组成差异明显,且在不同的生态环境下具有不同的生长优势^[31]。利用长链正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值来进行源区植物类型以及生态环境的辨识具有特殊优势^[2]。对现代植物叶片脂类化合物 $\delta^{13}C$ 值的分析表明, C_3 和 C_4 植物所产生的长链正构烷烃具有截然不同的 $\delta^{13}C$ 值, C_3 植物长链正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值在 $-32\% \sim -39\%$ 之间,而 C_4 植物则为

$-18\% \sim -25\%$ ^[32,33]。利用长链正构烷烃稳定碳同位素加权平均值($\delta^{13}C_{27-33}$)可以对源区 C_3 、 C_4 植物的相对丰度进行重建^[1,3,19,34,35]。参考前人的研究,此次依然沿用基于 Collister 等^[33] 的研究所选取的 -36% (C_3 植物长链正构烷烃 $\delta^{13}C$ 端元值)和 -21% (C_4 植物的端元值)作为端元值进行 C_3 和 C_4 植物相对丰度的计算,计算公式如下:

$$W_{\text{mean}} \delta^{13}C_{27-33} = -21\% \times C_4\% + -36\% \times (1 - C_4\%)$$

$C_4\%$ 为 C_4 植物的相对丰度, $W_{\text{mean}} \delta^{13}C_{27-33}$ 为 nC_{27} 、 nC_{29} 、 nC_{31} 和 nC_{33} 的稳定碳同位素加权平均值。

计算结果表明,在 ZSQD289 沉积柱中 C_4 植物的相对丰度在 29.78%~52.58% 之间,平均 $40.5\% \pm 4.8\%$ 。冰期与间冰期相比,冰期时 C_4 植物相对发育,其 $C_4\%$ 平均值为 $42.59\% \pm 3.73\%$,而至全新世时 $C_4\%$ 平均值降低至 $36.66\% \pm 4.22\%$ 。从该结果不难看出,在 30ka 以来的冰期向全新世间冰期过渡过程中存在 C_3 和 C_4 植物互为消长的局面,但在整个 30ka 以来都以 C_3 植物相对占优势,即便是在 LGM 时 $C_4\%$ 的平均值也并未超过 50%。该沉积柱的花粉鉴定结果也能说明这一趋势,其整体上草本(主要为 C_4 植物)花粉含量在 0~39.3% 之间,平均值为 $13.03\% \pm 10.48\%$,虽然冰期时草本花粉的含量相对偏高,但最高也未超过 40%(冰期草本花粉平均含量 $18.04\% \pm 8.85\%$)。

而利用相同方法在南海北部上陆坡的 MD05-2905 站位所计算的结果表明^[3,19],28ka 以来 C_4 植物平均相对丰度为 51%,在 LGM 时期的平均值甚至达到了 58%。另外,华南陆缘湖光岩玛珉湖的研究也表明,末次冰期时以 C_4 植物分布为主^[35]。这些结果均说明,末次冰期时南海北部气候寒冷干燥,更有利于 C_4 植物的生长。并且南海北部的 17940 钻孔的孢粉资料也表明末次冰期其孢粉主要来自半干旱草本植物群落(主要为 C_4 植物),反映出南海北部周边出现了干旱气候^[12]。而此次研究的 ZSQD289 沉积柱中,与间冰期相比,虽然冰期 C_4 植物相对繁盛,但在整个末次冰期时 C_4 植物并未占据优势生长地位。这一现象与南海南部的情况较为相似,Hu 等^[15] 在南海南部 17962 钻孔的研究认为,30ka 以来源区均以 C_3 植物为主,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。

根据以上分析,我们推测在末次冰期时(包括

LGM) ZSQD289 沉积柱所代表的陆源有机质输入源区(台湾南部)为温度较低但较为湿润的气候条件。这一气候现象的驱动机制推测可能是末次冰期时强劲冬季风将太平洋上空的湿气带到了台湾—吕宋岛链,造成了更多的降水。

5 结论

(1) 30ka 以来,南海东北部深海陆坡坡底的沉积有机质以洋/陆混源为特征,且以海洋自生生产力贡献为主。其生源贡献存在明显的冰期/间冰期旋回变化特征,冰期时陆源有机质输入明显强于全新世冰期时。其陆源有机质应该主要由台湾南部河流输入,在低海平面时通过海底峡谷搬运至此,其过程中可能受到西太平洋底流和黑潮的影响。

(2) 末次冰期以来, ZSQD289 站位所代表的源区古植被演化经历了 C_3/C_4 植物互为消长的变化过程,冰期向间冰期过渡中 C_3 植物生长更加繁盛而 C_4 植物不断萎缩,但整体而言均以 C_3 植物占优势。由此推测末次冰期时源区(台湾南部)为低温湿润气候,其可能是末次冰期时强劲的冬季风为源区带来了较多降水的缘故。

致谢 感谢审稿专家和编辑部老师具有建设性的修改意见。

参考文献 (References)

- Zhang Zhaohui, Zhao Meixun, Lu Huayu *et al.* Lower temperature as the main cause of C_4 plant declines during the glacial periods on the Chinese Loess Plateau. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, **214**(3~4): 467~481
- Castañeda Isla S, Schouten Stefan. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments. *Quaternary Science Reviews*, 2011, **30**(21~22): 2851~2891
- Zhou Bin, Zheng Hongbo, Yang Wenguang *et al.* Climate and vegetation variations since the LGM recorded by biomarkers from a sediment core in the northern South China Sea. *Journal of Quaternary Science*, 2012, **27**(9): 948~955
- Li Li, Li Qianyu, Tian Jun *et al.* Low latitude hydro-climatic changes during the Plio-Pleistocene: Evidence from high resolution alkane records in the Southern South China Sea. *Quaternary Science Reviews*, 2013, **78**(20): 209~224
- Garcin Yannick, Schefuß Ennob, SchwabValérie F *et al.* Reconstructing C_3 and C_4 vegetation cover using n -alkane carbon isotope ratios in recent lake sediments from Cameroon, western Central Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, **142**(19): 482~500
- 赵泉鸿, 汪品先. 南海第四纪古海洋学研究进展. 第四纪研究,

- 1999, (6): 481~501
- Zhao Quanhong, Wang Pinxian. Progress in Quaternary paleoceanography of the South China Sea: A Review. *Quaternary Sciences*, 1999, (6): 481~501
- 7 金海燕, 翦知潜, 谢昕等. 南海北部晚第四纪高分辨率元素比值反映的东亚季风演变. 第四纪研究, 2011, **31**(2): 207~215
- Jin Haiyan, Jian Zhimin, Xie Xin *et al.* Late Quaternary East Asian monsoonal evolution recorded by high resolution elemental ratios in the northern South China Sea. *Quaternary Sciences*, 2011, **31**(2): 207~215
- 8 刘志飞, 李夏晶. 南海沉积物中蒙脱石的成因探讨. 第四纪研究, 2011, **31**(2): 199~206
- Liu Zhifei, Li Xiajing. Discussion on smectite formation in the South China Sea sediments. *Quaternary Sciences*, 2011, **31**(2): 199~206
- 9 邵磊, 赵梦, 乔培军等. 南海北部沉积物特征及其对珠江演变的响应. 第四纪研究, 2013, **33**(4): 760~770
- Shao Lei, Zhao Meng, Qiao Peijun *et al.* The characteristics of the sediment in northern South China Sea and its response to the evolution of the Pearl River. *Quaternary Sciences*, 2013, **33**(4): 760~770
- 10 王世朋, 李永祥, 付少英等. 南海北部陆坡 GHE24L 柱样沉积物磁性特征及其环境意义. 第四纪研究, 2014, **34**(3): 516~527
- Wang Shipeng, Li Yongxiang, Fu Shaoying *et al.* Environmental changes as recorded by mineral magnetic properties of sediments from the Core GHE24L, South China Sea. *Quaternary Sciences*, 2014, **34**(3): 516~527
- 11 周世文, 刘志飞, 赵玉龙等. 北部湾东北部 2000 年以来高分辨率粘土矿物记录及古环境意义. 第四纪研究, 2014, **34**(3): 600~610
- Zhou Shiwen, Liu Zhifei, Zhao Yulong *et al.* A high-resolution clay mineralogical record and its paleoenvironmental significance in the northeastern Gulf of Tonkin over the past 2000 years. *Quaternary Sciences*, 2014, **34**(3): 600~610
- 12 Sun Xiangjun, Li Xu, Luo Yunli *et al.* The vegetation and climate at the last glaciation on the emerged continental shelf of the South China Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2000, **160**(3~4): 301~316
- 13 Wang Pinxian, Li Qianyu. The South China Sea: Paleoceanography and Sedimentology. New York: Springer, 2009. 485~495
- 14 Pelejero C. Terrigenous n -alkane input in the South China Sea: High-resolution records and surface sediments. *Chemical Geology*, 2003, **200**(1~2): 89~103
- 15 Hu Jianfang, Peng Pingan, Fang Dianyong *et al.* No aridity in Sunda Land during the last glaciation: Evidence from the molecular-isotopic stratigraphy of long-chain n -alkanes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2003, **201**(3~4): 269~281
- 16 He Juan, Zhao Meixun, Li Li *et al.* Sea surface temperature and terrestrial biomarker records of the last 260ka of core MD05~2904 from the northern South China Sea. *Chinese Science Bulletin*, 2008,

- 53(15): 2376~2384
- 17 李 丽, 王 慧, 汪品先. 南海北部 17937 岩芯四万年来古环境变化的分子有机地球化学记录. 地球科学——中国地质大学学报, 2008, **33**(6): 793~799
Li Li, Wang Hui, Wang Pinxian. Molecular organic geochemical record of paleoenvironmental changes of core 17937 in northern South China Sea since 40ka. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2008, **33**(6): 793~799
- 18 周 斌, 郑洪波, 杨文光等. 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. 第四纪研究, 2008, **28**(3): 407~413
Zhou Bin, Zheng Hongbo, Yang Wenguang *et al.* Provenance and paleoenvironment changes in the northern part of South China Sea since the last glacial period as recorded by organic geochemistry proxies. *Quaternary Sciences*, 2008, **28**(3): 407~413
- 19 周 斌, 郑洪波, 杨文光等. 末次冰期以来南海北部沉积有机碳记录及其古植被环境信息. 第四纪研究, 2011, **31**(3): 498~505
Zhou Bin, Zheng Hongbo, Yang Wenguang *et al.* Organic carbon records since the last glacial period in the northern South China Sea sediments; Implications for vegetation and environmental changes. *Quaternary Sciences*, 2011, **31**(3): 498~505
- 20 Liu Zhifei, Colin Christophe, Li Xiajing *et al.* Clay mineral distribution in surface sediments of the northeastern South China Sea and surrounding fluvial drainage basins; Source and transport. *Marine Geology*, 2010, **277**(1~4): 48~60
- 21 常晓红, 杨楚鹏, 刘 芳等. 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. 地球化学, 2014, **43**(5): 538~546
Chang Xiaohong, Yang Chupeng, Liu Fang *et al.* Geochemical characteristics of sedimentary organic matter from the lower slope facies of northern South China Sea since the last glacial and significance. *Geochimica*, 2014, **43**(5): 538~546
- 22 盛国英, 张 干, 傅家谟等. 生物标志物及其古生物与古环境意义. 见: 杨 群编. 分子古生物学原理与方法. 北京: 科学出版社, 2003. 96~147
Sheng Guoying, Zhang Gan, Fu Jiamo *et al.* Biomarkers and its paleontology and paleoenvironmental significances. In: Yang Qun ed. *Molecular Paleontology Theory and Method*. Beijing: Science Press, 2003. 96~147
- 23 朱 芸, 雷国良, 姜修洋等. 晚全新世以来福建仙山泥炭钻孔的正构烷烃记录. 第四纪研究, 2013, **33**(6): 1211~1221
Zhu Yun, Lei Guoliang, Jiang Xiuyang *et al.* Late Holocene organism records from peat *n*-alkanes of Xianshan in Fujian Province, Southeast China. *Quaternary Sciences*, 2013, **33**(6): 1211~1221
- 24 Ficken K J, Li B, Swain D L, Eglinton G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 2000, **31**(7~8): 745~749
- 25 Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes. *Science*, 1967, **156**(3780): 1322~1335
- 26 Hsu Feng-Hsin, Su Chih-Chieh, Wang Chung-Ho *et al.* Accumulation of terrestrial organic carbon on an active continental margin offshore southwestern Taiwan: Source-to-sink pathways of river-borne organic particles. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, **91**(14): 163~173
- 27 Boom A, Marchant R, Hooghiemstra H *et al.* CO₂ and temperature-controlled altitudinal shifts of C₄ and C₃ dominated grasslands allow reconstruction of palaeoatmospheric pCO₂. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2002, **177**(1~2): 151~168
- 28 Cranwell P A. Chain-length distribution of *n*-alkane from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology*, 1973, **3**(3): 259~265
- 29 Meyers P A, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry: An overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 1993, **20**(7): 867~900
- 30 Rao Zhiguo, Wu Yi, Zhu Zhaoyu *et al.* Is the maximum carbon number of long-chain *n*-alkanes an indicator of grassland or forest?: Evidence from surface soils and modern plants. *Chinese Science Bulletin*, 2011, **56**(16): 1714~1720
- 31 O'Leary M H. Carbon isotopes in photosynthesis: Fractionation techniques may reveal new aspects of carbon dynamics in plants. *Bioscience*, 1988, **38**(5): 328~336
- 32 O'Leary M H. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry*, 1981, **20**(4): 553~567
- 33 Collister J W, Lichfouse E, Hieshima G *et al.* Partial resolution of sources of *n*-alkanes in the saline portion of the Parachute Creek Member, Green River Formation (Piceance Creek Basin, Colorado). *Organic Geochemistry*, 1994, **21**(6~7): 645~659
- 34 Zhao Meixun, Eglinton G, Haslett S K *et al.* Marine and terrestrial biomarker records for the last 35000 years at ODP658C off NW Africa. *Organic Geochemistry*, 2000, **31**(9): 919~930
- 35 匡欢传, 周浩达, 胡建芳等. 末次盛冰期和全新世大暖期湖光岩玛珥湖沉积记录的正构烷烃和单体稳定碳同位素分布特征及其古植被意义. 第四纪研究, 2013, **33**(6): 1222~1233
Kuang Huanchuan, Zhou Haoda, Hu Jianfang *et al.* Variations of *n*-alkane and compound-specific carbon isotopes in sediment from Huguangyan Maar Lake during the last glacial maximum and Holocene optimum; Implications for paleovegetation. *Quaternary Sciences*, 2013, **33**(6): 1222~1233

THE *n*-ALKANE RECORDS FROM SEDIMENTS IN THE BASE
OF SLOPE (NEAR ABYSSAL PLAIN) OF THE NORTH-EASTERN
SOUTH CHINA SEA (SCS) OVER THE LAST 30ka:
IMPLICATIONS FOR PALEOVEGETATION

Yang Chupeng^{①②} Liu Fang^② Chang Xiaohong^① Liao Zewen^②
Hu Jianfang^② Li Shun^① Li Xuejie^① Yao Yongjian^①

①Key Laboratory of Marine Mineral Resources of Ministry of Land and Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760;

②State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institution of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640

Abstract

To investigate organic sources and paleo-environmental response on geological time scales in the Abyssal Plain of the South China Sea (SCS), we selected the sediment core ZSDQ289 (20°52'N, 119°52.3'E) with length 847cm, collected from the base of slope in the northeastern SCS in 2011. The core has relatively uniform lithology and steady deposition which is composed of gray and dark gray siliceous and calcareous clay with thin sandsilt interbed. Its data frame was established by linear interpolation method according to the oxygen isotope curve of *Globigerinoides ruber* shells and the AMS ¹⁴C data of *G. ruber* shells and organic matters. The top age of the core is about 1ka and its bottom age is about 30ka. The content of *n*-alkanes and their compound-specific stable carbon isotopes were analyzed at a relatively low resolution to trace the glacial-interglacial variations, with 46 samples covering a total of 30ka, which has been investigated concerning their organic matter composition, terrigenous sources contribution and paleo-climatic/environmental change since 30ka.

Alkane proxies of L₂₂₋/H₂₃₊ and C₃₁/C₁₇ ratios indicated that the sediment organics were contributed from mixed marine and terrestrial sources and dominated by the marine contribution over the past 30ka. The L₂₂₋/H₂₃₊ ratios decreased while C₃₁/C₁₇ increased obviously during glacial period. The average total content of long-chain *n*-alkane (nC₂₅ ~ nC₃₃), representing terrestrial high plants contribution, were higher by around 0.17μg/g in glacial period than those in interglacial period. In addition, the past C₃/C₄ plants composition of terrestrial contribution was reconstructed using compound-specific stable carbon isotopes of long-chain *n*-alkanes combined with some other appraisal proxies (eg. C₃₁/C₂₇, ACL, and pollen data). The calculated results from a binary end-member model showed that the C₄% contribution ranges from 29.78% to 52.58%, and the average C₄% in glacial and interglacial period is 42.59% ± 3.73% and 36.66% ± 4.22%, respectively. Obviously the vegetation composition of the provenance (the southern Taiwan Island) of core ZSDQ289 was dominated by C₃ plants throughout the past 30ka, which indicated that the provenance was not dry even during the last glacial period as the temperature was low.

Key words South China Sea, *n*-alkane proxies, stable carbon isotopes of *n*-alkane, paleovegetation