

东海和黄海沉积物中海洋自生来源 对支链四醚类化合物的贡献

王先绪^{1,3}, 贾国东^{2*}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 同济大学 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 近些年, 支链甘油二烷基甘油四醚类脂物(brGDGTs)被广泛应用于陆地古气候、古环境重建研究中, 并取得了一系列的进展。brGDGTs 在海洋沉积物中普遍存在, 起初被认为是陆源输入的结果, 但越来越受到质疑。在中国东海和黄海区域, brGDGTs 的相关研究还相对较少。本文分析了位于南黄海和东海北部的 4 个站位年龄跨度近百年的柱状岩芯, 讨论了 brGDGTs 相关参数的特点, 在此基础上探讨了 brGDGTs 的来源。结果显示, 岩芯沉积物中 brGDGTs 分布样式与已发表的黄河和长江流域土壤中 brGDGTs 分布样式存在显著差别, 暗示了海洋微生物自生 brGDGTs 的存在。在假设岩芯沉积物中 brGDGTs 主要由长江和黄河流域土壤输入和海洋微生物自生三端元贡献的情况下, 用四甲基 brGDGTs 百分含量(%tetra)和四甲基环化指数(#Ring_{tetra})参数计算了三个端元的相对贡献和绝对变化情况。结果表明海洋自生是沉积物中 brGDGTs 的主要贡献者, 在南黄海中北部可达 70%以上。从百余年来的沉积序列来看, 海洋自生 brGDGTs 的含量有增加的趋势, 这种趋势可能与海水的富营养化增强有关, 也可能是随沉积深度增加降解加强的结果。

关键词: 海洋沉积物; 支链 GDGT; 来源; 海洋自生; 陆地土壤

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)01-0079-09

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.01.007

Contribution of endogenous brGDGTs to marine sediments in the East China and Yellow seas

WANG Xian-xu^{1,3} and JIA Guo-dong^{2*}

1. CAS Key Laboratory of Ocean and Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Guangzhou 510640, China;

2. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Recently, brGDGTs were widely applied in terrestrial paleo-climatic and paleo-environmental reconstructions. brGDGTs are ubiquitous in marine sediments and are typically considered to be derived from soils, though this assumption is increasingly in doubt. In this work, we analyzed brGDGTs in four sediment cores from the East China and Yellow seas. These cores covered a history of approximately 100 years. BrGDGT compound distributions from these marine sediments are discussed to elucidate their sources. We found that the brGDGT distribution in the studied marine sediments greatly differed from that in the soils from the catchments of the Changjiang and the Yellow rivers, suggesting considerable endogenous production of brGDGTs. Given that brGDGTs in core sediments are derived from three end members, i.e. soils from the Changjiang and Yellow rivers, and in-situ marine production, the relative contributions of the three were calculated based on %tetra and #Ring_{tetra} parameters. The calculated results show that marine in-situ production was the dominant source of the sedimentary

收稿日期(Received): 2018-01-16; 改回日期(Revised): 2018-03-10; 接受日期(Accepted): 2018-03-28

基金项目: 国家自然科学基金(41276072)

作者简介: 王先绪(1992-), 男, 硕士研究生, 地球化学专业。E-mail: xianxuwang1992@sina.com

* 通讯作者(Corresponding author): JIA Guo-dong, E-mail: jiagd@gig.ac.cn; Tel: +86-21-65982215

brGDGTs, accounting for up to > 70% in the two cores in the central and northern part of the southern Yellow Sea. There is a consistent increasing trend in marine in-situ production over the past 100 years in the four sediment cores, which could have been caused by eutrophication in the marginal seas, or alternatively, associated with enhanced degradation of brGDGTs with sediment depth.

Key words: ocean sediments; brGDGTs; source; oceanic *in situ* production; terrestrial soils

0 引言

支链甘油二烷基甘油四醚类脂物(brGDGTs)广泛存在于海洋和湖泊沉积物、土壤、泥炭以及石笋等沉积环境中^[1],其产生于目前尚不十分明确的细菌微生物,这种微生物被认为是厌氧异养型的酸杆菌门微生物^[2]。

brGDGTs 被广泛应用于古气候古环境研究中。Weijers *et al.*^[3]采集了全球分布的 134 个表层土壤样品,在分析其不同化合物的分布与环境因子的关系后,首次提出了 MBT 和 CBT 指标。其中,MBT 被认为与大气年均温度和土壤 pH 值相关,而 CBT 则主要与土壤 pH 值相关,在此基础上构建了 MBT/CBT-大气温度公式。该公式此后经过了多次的校正和校验^[4-8],被广泛应用于陆地古气候和古环境重建中。如黄土-古土壤的温度重建^[6,9-13]、非洲刚果河流域温度重建^[14]、中国黄河流域温度重建^[15]和长江流域温度重建^[16]等。虽然 brGDGTs 在边缘海重建古气候和古温度过程中取得了一定成果和进展,然而也存在一些问题。如 Bendle *et al.*^[17]在亚马孙入海口沉积物中重建亚马孙流域末次冰期以来的温度时,发现末次冰期温度高,而全新世温度低,进一步分析认为末次冰期重建的是低海拔的亚马孙中下游流域温度,而全新世重建的是安第斯山高海拔区域温度,表明不同物质来源影响了温度重建;Dong *et al.*^[18]用 MBT/CBT 比值指标重建了南海氧同位素 6 期以来的温度,结果也显示冰期温度高,而间冰期温度低。作者认为冰期 brGDGTs 来源于陆地,记录的是陆地温度信号,而间冰期来源于海洋本身,记录的是海洋温度信号。因此,在边缘海区域,基于 brGDGTs 重建古温度和古环境时,首先得评估 brGDGT 的来源。

brGDGTs 在黄海和东海沉积物中的分布及其环境意义也有了初步的研究。如 Zhu *et al.*^[19]发现 MBT/CBT 比值重建的温度接近长江上游温度,可能来源于长江上游;Zhou *et al.*^[20]发现黄海表层沉积物与黄河下游流域土壤 brGDGTs 分布接近,推测其来源于

黄河下游流域土壤;Ge *et al.*^[15]研究黄海岩芯沉积物中的 brGDGTs 发现,基于 MBT/CBT 比值重建的温度变化为 10~19 °C,推测其记录的是黄河中下游流域温度信息,因而来源于黄河中下游土壤;而对东海岩芯沉积物的研究则发现,基于 MBT/CBT 比值重建的温度与长江中下游区域温度接近,并且与古洪水事件有明显的响应^[16]。这些研究都认为 brGDGTs 来源于陆地河流输入,而海洋自生来源的贡献和影响则未予以考虑。

基于此,本研究拟对位于南黄海中北部和东海北部不同位置的 4 个柱状岩芯进行 brGDGTs 分析,通过与陆地土壤 brGDGTs 数据的对比,探讨海洋沉积物中 brGDGTs 的来源,以期为在黄海和东海区域应用 brGDGTs 重建古气候、古环境研究提供新的参考。

1 材料和方法

1.1 样品采集与处理

本文分析的 4 个柱状岩芯用箱式采样器于 2009 年 8 月搭乘东方红 2 号考察船采集,采样点位置见图 1。其中 DH04 岩芯位于东海北部;HH11、HH12 和 HH14 岩芯位于南黄海,由北向南依次展布。岩芯柱状样使用 10 cm 直径塑料管在箱式采样器采集的沉积物中进行插管获得。获得的岩芯长约数十厘米,在现场以 2 cm 间隔分样,分好的样品放入准备好的干净自封袋中于 -20 °C 冷冻保存直到实验室分析处理。在实验室,使用冷冻干燥器干燥样品 48 h 以上,使之完全干燥,然后使用玛瑙研钵磨成粉末,留作实验分析。

1.2 年代测定

4 个岩芯均采用 ²¹⁰Pb 法定年,同时辅以 ¹³⁷Cs 数据,分析测试在台湾中研院地球科学研究所完成。测试前对样品进行含水量分析,计算每个样品的干容重,然后装入专用的测试样盒密封,用 γ 分析方法直接测定其中核素。分析仪器为美国 ORTEC

生产的高纯锗探测器(Ortec HPGe GEM/Lo-Ax/GMX)。各探测器均以国际标准参考品(Standard Reference Materials, 如 NBS-4353、IAEA-133A、

IAEA-327、IAEA-375 等)进行能量、效率及质量(或体积)校正。各柱状岩芯的含水量、 ^{210}Pb 、 ^{137}Cs 剖面变化见图 2。

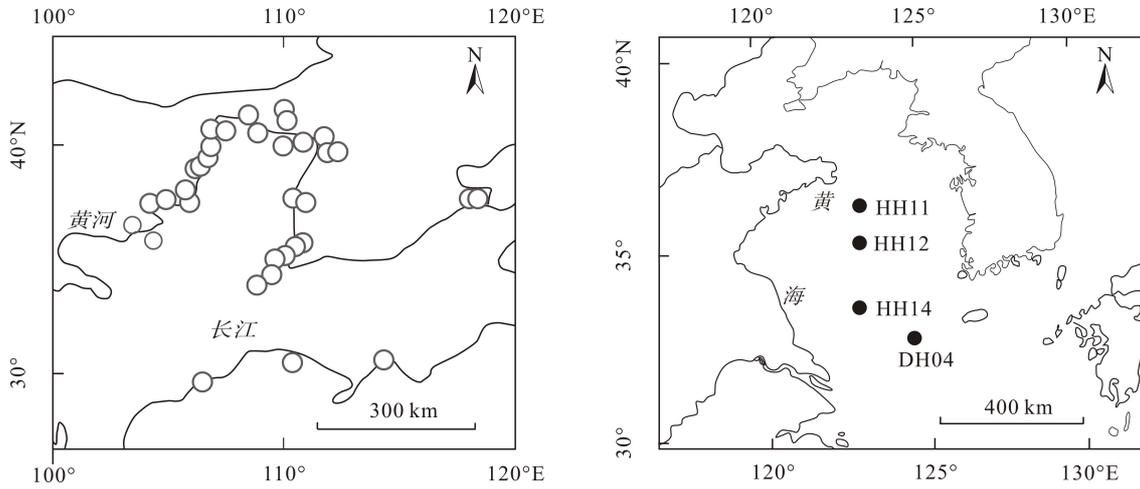


图 1 柱状沉积物站点位置(黑色圆点)以及长江流域和黄河流域土壤 brGDGT 分布位置(空心圆点)

Fig.1 Study cores (black dots) from the Yellow and East China seas. Circles indicate the distribution of the soils, in which brGDGTs are cited in this paper, in the Yellow River and Yangtze River catchments

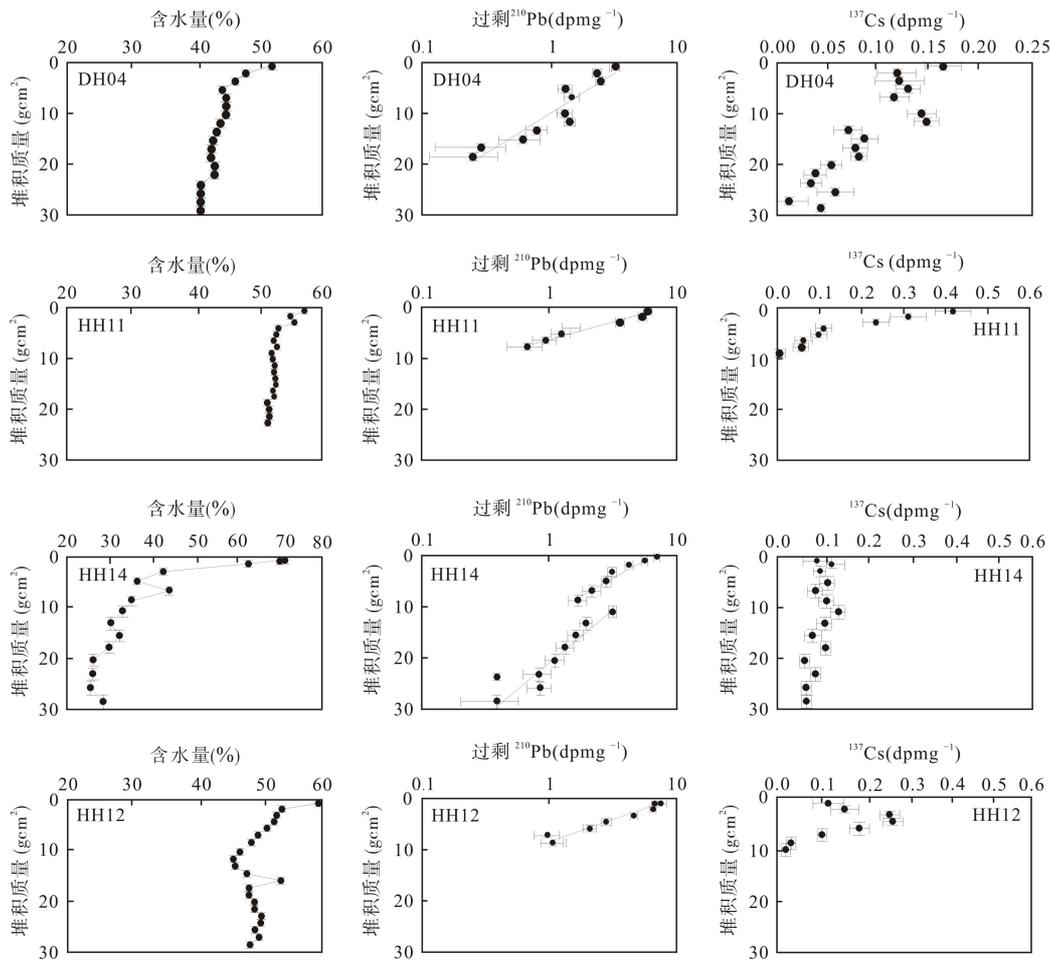


图 2 4 个岩芯含水量、过剩 ^{210}Pb 和 ^{137}Cs 的剖面变化

Fig.2 Profiles of water content, residual ^{210}Pb , and ^{137}Cs in the four sediment cores

1.3 脂类萃取和分离测试

称取已干燥和研磨的样品约 40 g (个别样品由于量较少, 取了 5~10 g), 分装入 50 mL Teflon 离心管内。然后向管内加有机溶剂(溶剂/沉积物体积比为 1 : 1~2 : 1)进行 6 次超声抽提。抽提溶剂依次为: 甲醇 2 次, 甲醇/二氯甲烷(体积比 1 : 1) 2 次, 二氯甲烷 2 次。对合并至梨形瓶内的抽提液旋转蒸发至近干后转移至 2 mL 玻璃瓶内, 用 6% 的氢氧化钾甲醇溶液进行碱水解。碱水解结束后, 用正己烷萃取中性物质。该萃取物中含 GDGT 化合物。向其中加入 C₄₆ 标样^[21], 然后进行氧化铝柱分离。用正己烷洗脱出烷烃类化合物后, 再用二氯甲烷/甲醇(体积比 1 : 1)洗脱出含 GDGT 的组分。该组分在氮气下吹干, 重新溶解在正己烷/异丙醇(体积比 99 : 1)中, 经 0.45 μm 有机相滤膜进行过滤, 过滤后的溶液装入细胞瓶内, 再在氮气下吹至 200 μg 左右留作仪器分析。本次实验中, HH14 岩芯上部的几个样品处理失误, 未能进一步得出数据。

对 GDGT 进行分析测试的仪器为高效液相色谱-大气压化学离子源质谱(HPLC-APCI-MS), 配备氰基柱(150 mm × 2.1 mm, 3 μm; Grace, USA)。测试分析程序与 Schouten *et al.*^[22]方法类似。首先色谱柱保持在 30 °C, GDGTs 被 1% 的异丙醇和 99% 的正己烷洗脱 5 min, 随后在 45 min 内, 异丙醇线性增加到 1.8%, 流速为 0.2 mL/s。目标物通过大气压化学电离离子化, 检测器模式为选择性离子扫描, 选择离子荷质比为 1302、1300、1298、1296、1294、1292、1050、1048、1046、1036、1034、1032、1022、1020、1018 和 744, 积分离子峰面积, 通过 C₄₆ 内标对荷质比不同分子的 brGDGTs 进行定量计算。

最近, 对 GDGT 的仪器分析得到很大改进, 很多学者使用二根硅胶柱发现 brGDGTs 的一些新型异构体存在。由于本研究在实验测试过程中尚未建立新的分析流程, 故仍使用单根氰基柱。不过, 这样得出的数据也便于与已发表数据进行对比分析。

1.4 brGDGT 相关指标计算

brGDGT 分析得出 9 种不同化合物, 分别用 I、II、III 表示烷基链上带 4、5、6 个甲基支链, 再用 a、b、c 表示烷基链上含 0、1、2 个五元环, 这样就组合出 9 个化合物的简单表示方法。以下是本文讨论

中用到的基于这些化合物得出的参数:

(1) CBT = $-\lg((Ib+IIb)/(Ia+IIa))$, 来源于 Weijers *et al.*^[3]

(2) #Ring_{tetra} = $(Ia \times 0 + Ib \times 1 + Ic \times 2)/(Ia + Ib + Ic)$

(3) %tetra = $(Ia + Ib + Ic)/(Ia + Ib + Ic + IIa + IIb + IIc + IIIa + IIIb + IIIc) \times 100$

(4) %Penta = $(IIa + IIb + IIc)/(Ia + Ib + Ic + IIa + IIb + IIc + IIIa + IIIb + IIIc) \times 100$

(5) %Hexa = $(IIIa + IIIb + IIIc)/(Ia + Ib + Ic + IIa + IIb + IIc + IIIa + IIIb + IIIc) \times 100$

表达式(2)~(5)参考了文献 Sinninghe Damsté *et al.*^[23]。

在该文献原公式中包含了新分析方法中检测出的 6-甲基异构体, 本研究由于未作检测, 故表达式(4)和(5)是其简化形式, 但从后文可以看出, 我们的数据仍然具有物源分辨能力。

2 结果与讨论

2.1 岩芯沉积物中 brGDGTs 组成分布特点与来源探讨

DH04、HH14、HH12 和 HH11 四个岩芯的沉积物中四甲基 brGDGTs 所占百分比(%tetra)分别为(44.0±3.2)%、(42.0±1.5)%、(34.8±1.0)%和(37.9±1.2)%; 五甲基 brGDGTs 百分比(%Penta)分别为(39.4±2.3)%、(40.2±0.6)%、(38.0±1.8)%和(37.7±1.9)%; 剩余百分比则为六甲基 brGDGTs 百分比(%Hexa)。相对靠近长江口的 DH04 和 HH14 岩芯中 %tetra 较高, 而离陆源河口较远的 HH12 和 HH11 岩芯中 %Hexa 较高, 这在由上述百分比构成的三角图中得到很好显示(图 3)。在该图中, 还展示了前人发表的长江流域和黄河流域土壤样品 brGDGTs 数据(土壤分布见图 1)。可以看出, 岩芯沉积物样品的 brGDGTs 成分特点与长江、黄河流域土壤样品的分布有较大不同。东海北部和黄海南部 2 个岩芯沉积物的数据点比较接近长江流域与黄河流域土壤数据的过渡位置, 暗示了一定程度的土壤贡献, 但南黄海中南部的 HH11 和 HH12 岩芯沉积物数据点偏离土壤数据较大。Sinninghe Damsté^[23]首先发现了 brGDGTs 在海洋沉积物与陆地土壤之间成分分布上的差异, 认为这种差异是由海洋沉积物中海洋自生 brGDGTs 所导致。此外, Sinninghe Damsté^[23]还发现, 四甲基环化指数(#Ring_{tetra})数值也可以用来指示 brGDGTs 的来源, #Ring_{tetra} > 0.7 表示海域沉积物中有水生的 brGDGTs 存在。本研究 DH04、HH14、HH11 和 HH12 岩芯沉积物中 #Ring_{tetra} 的数值分别为

0.79±0.07、0.72±0.04、0.95±0.05 和 1.03±0.02, 均显著高于上述阈值 0.7。上述特征表明, 本研究中 4 个岩芯沉积物的 brGDGTs 存在可观的海洋微生物贡献, 来自长江或者黄河流域土壤 brGDGTs 只是其中的一部分, 甚至少部分。因此, 运用海洋沉积物中 brGDGTs 重建陆地环境变化需要十分谨慎, 否则有可能导致错误结论。

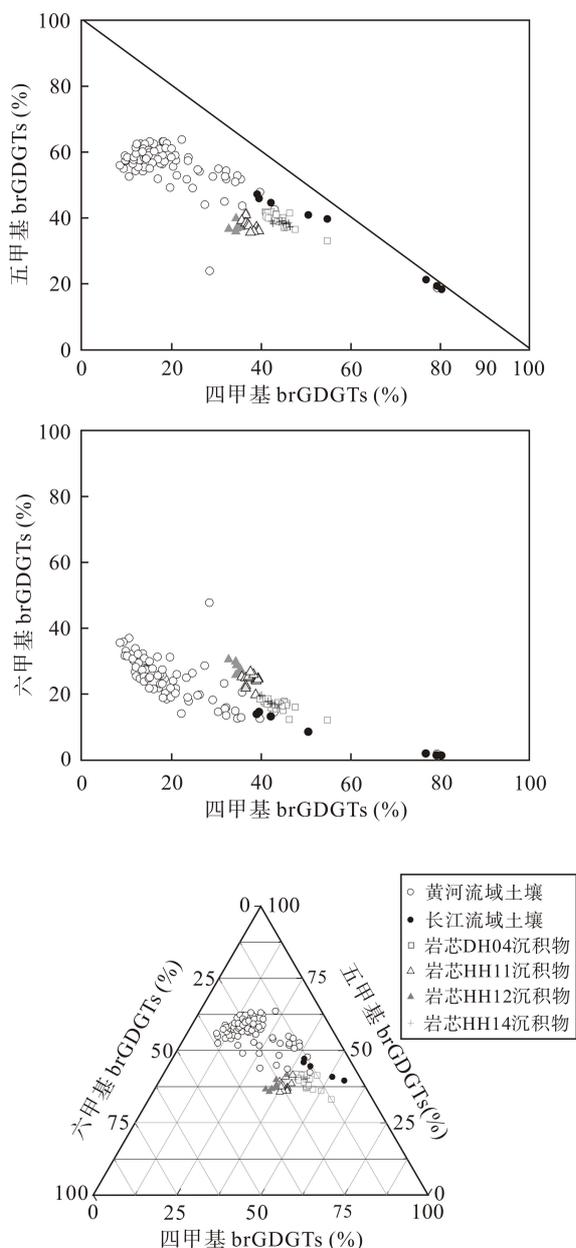


图 3 岩芯样品、长江和黄河流域表层土壤四甲基、五甲基和六甲基 brGDGTs 的分布(长江和黄河流域数据来源于文献[3,4,6,24-28])

Fig. 3 Distribution of tetramethyl brGDGTs%, pentamethyl brGDGTs %, and hexamethyl brGDGTs% in the core sediments, as well as in the soils in the Yangtze River and the Yellow River catchments (Soil data are from references [3,4,6,24-28])

下面具体比较一下黄河和长江流域土壤 brGDGTs 与本研究中沉积物数据的差异。从图 3 和图 4a 可以看出, 黄河流域土壤 %tetra 相对较低, 平均为(19.8±10.4) %, 显著小于柱状沉积物的值(41.0±4.2) %和长江流域的平均值(57.7±18.2) %。这与黄河流域平均温度整体较低, 而土壤 %tetra 随温度降低有关。单以 %tetra 来看, 似乎沉积物 brGDGTs 是黄河和长江流域土壤 brGDGTs 混合的结果。但是, 海洋沉积物 brGDGTs 区别于土壤 brGDGTs 的一个关键参数是 #Ring_{tetra}^[23], 本研究中钻孔沉积物所有样品的 #Ring_{tetra} 平均值为 0.87±0.13, 显著高于黄河和长江流域土壤的相应值(分别为 0.28±0.15 和 0.42±0.29) (图 4a)。这显然不能用两个流域土壤的贡献来解释, 必须有一个高 #Ring_{tetra} 值的物源, 这个物源应该就是海洋自生微生物。#Ring_{tetra} 指标在本质上与 CBT 指标是一致的, 都表示 brGDGTs 的环化程度, 两者成负相关关系(图 4b), 即高的 #Ring_{tetra} 值对应低的 CBT 值。本研究中沉积物 CBT 平均值为 0.07±0.18, 按土壤 CBT-pH 关系, 相当于 pH 值为 8.57±0.48, 海水 pH 处于这个范围内。但实际上黄河下游偏向碱性土壤的 pH 值也在这个范围。另外, 不能用基于土壤 CBT-pH 的经验公式计算 pH 来简单地判定物源, 这是因为水体微生物产生的 brGDGTs 对 pH 的响应可能会显著不同于土壤环境。例如, 至少在湖泊研究中已经发现, 湖泊自生 brGDGTs 的 CBT 与湖水 pH 的关系式不同于土壤^[29]。虽然缺乏边缘海 CBT-pH 校正关系, 但是 Weijers *et al.*^[28]统计全球海洋沉积物和土壤样品时发现, 海洋沉积物自生 brGDGTs 的 CBT 数值非常低, 而土壤 CBT 数值较高。

如图 4a 所示, 假设沉积物中 brGDGTs 有长江流域、黄河流域土壤和海洋自生三个端元来源, 可以运用 *terta*%和 #Ring_{tetra} 这两个参数构成以下三元一次方程组来估算三者的相对贡献。

$$f_H + f_C + f_S = 1$$

$$\#R_H \times f_H + \#R_C \times f_C + \#R_S \times f_S = \#R_M$$

$$\%tetra_H \times f_H + \%tetra_C \times f_C + \%tetra_S \times f_S = \%tetra_M$$

式中: *f* 代表某一单元的贡献分数; #R 代表 #Ring_{tetra}; 下标 C、H 和 S 分别代表长江流域土壤、黄河流域土壤和海洋自生的端元值; 下标 M 代表样品测量值。本研究中, 长江和黄河流域土壤端元值分别取平均值, 海洋端元值只能从现有数据进行适当外推。沉积物所有样品中 #Ring_{tetra} 数据的最大值为 1.05, 故海洋端元值至少要大于此值。经过演算, 取 1.12

为所用钻孔位置海洋端元的 $\#R_{ingtetra}$ 值,这是因为低于此值计算结果会出现负的贡献分数。 $\%tetra$ 的海洋端元值介于黄河和长江流域土壤之间,难以很好界定,本研究则取每个钻孔样品中 $\#R_{ingtetra}$ 的最高值(近似代表海洋端元)所对应的 $\%tetra$ 值来代表该钻孔位置的海洋端元值。运用上述方法得出 DH04、HH14、HH12 和 HH11 中 brGDGTs 来自长江输入的贡献分别为 0.31 ± 0.14 、 0.28 ± 0.03 、 0.08 ± 0.04 和 0.08 ± 0.03 ; 黄河输入的贡献分别为 0.13 ± 0.06 、 0.24 ± 0.05 、

0.15 ± 0.05 和 0.04 ± 0.03 。而海洋自生的贡献则是主要贡献者,分别为 0.56 ± 0.11 、 0.48 ± 0.05 、 0.78 ± 0.06 和 0.87 ± 0.03 。显然,南黄海中部北部的 2 个岩芯中陆源输入的 brGDGT 只占很少一部分。但从绝对量来看,北部 2 个岩芯中陆源 brGDGTs 含量并不低,与南部 2 个岩芯相当(见图 5)。结果显示,长江贡献略大于黄河贡献,这并不意味着黄河物质输入对本海区影响较小,这可能与黄河流域土壤相对贫瘠,brGDGTs 含量相对于长江流域土壤较低或本文端元值代表性较差等有关。

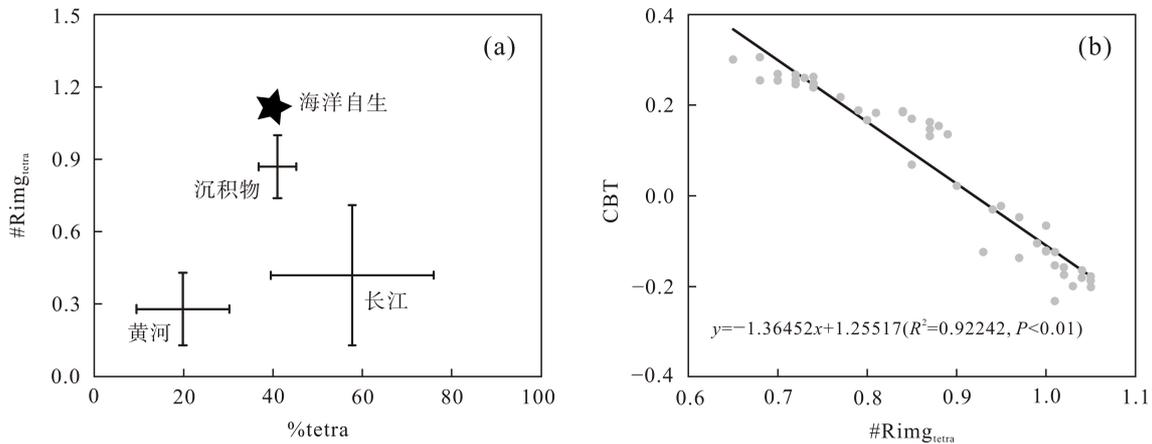


图 4 参数 $\%tetra$ 和 $\#R_{ingtetra}$ 三个端元(长江、黄河、海洋自生)值及沉积物品平均值(a)、CBT 参数与 $\#R_{ingtetra}$ 参数的相关性(b)

Fig.4 Mean values of $\%tetra$ and $\#R_{ingtetra}$ for the three end members (soils from the Changjiang and Huanghe rivers and *in situ* marine production) and marine sediments (a) and relationship between CBT and $\#R_{ingtetra}$

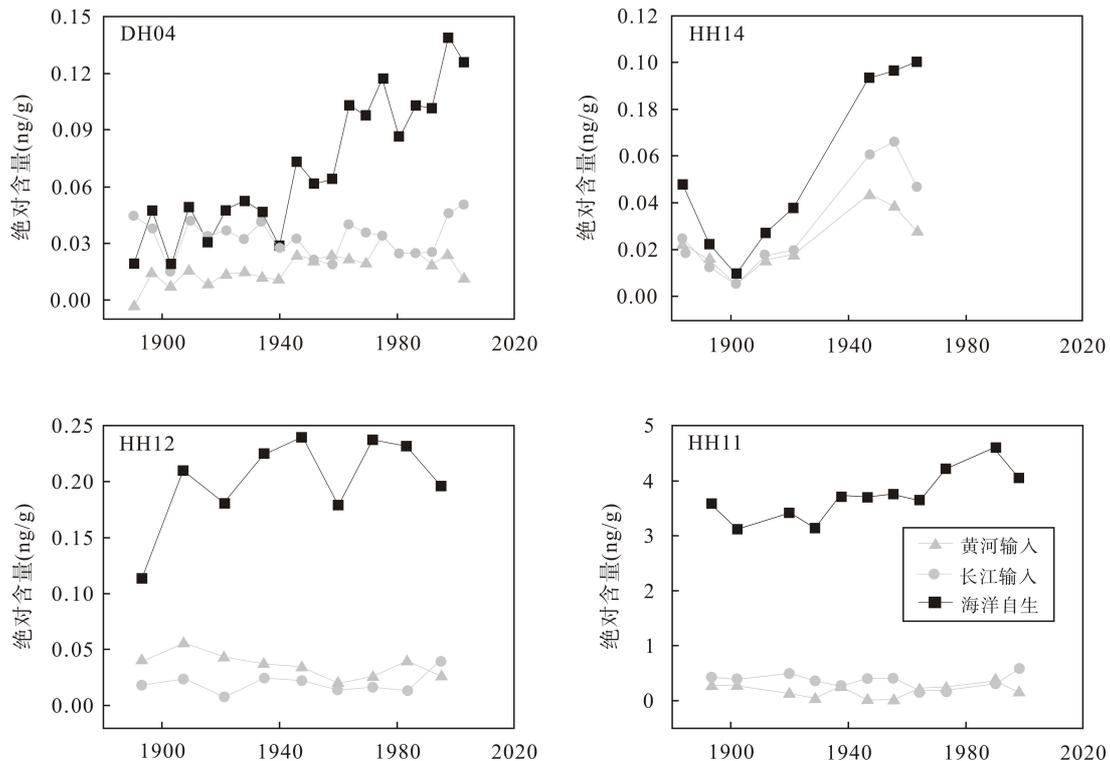


图 5 4 个岩芯中 brGDGTs 不同来源 brGDGTs 绝对含量变化

Fig.5 Changes in brGDGTs concentrations from the three end members

应该指出的是, 本研究的计算值只能作为粗略的参考, 因为三个端元值的代表性还存在很大不确定性。比如, 两个河流域的土壤样品都集中于中上游位置, 缺乏下游位置样品(图 1), 而下游位置的土壤对海洋的贡献显然不能低估。而且长江流域土壤的端元值变化范围偏大, 特别是 $\#Ring_{tetra}$ 值与黄河流域差别不显著。因此未来需要通过对流域下游土壤进行进一步采样分析, 以更好地确定陆源输入的端元值。同样地, 海洋端元值是外推或假定的, 随着数据的丰富, 还有修正的空间。但无论如何本研究现有数据表明东海和黄海沉积物中 brGDGTs 的主要贡献者是海洋自生的微生物, 而不是陆地土壤的输入。

2.2 沉积序列中 brGDGTs 的物源变化

在本研究的 4 个岩芯沉积物序列中, $\%tetra$ 无显著变化趋势, 但 $\#Ring_{tetra}$ 指标则呈现了大体升高的趋势(图 6)。由上节讨论的结果可推测, $\#Ring_{tetra}$ 升高可能反映了海洋自生贡献的增大。由图 7 可见, 计算得到的海洋自生贡献确有升高的趋势, 尤其在靠近长江口的 DH04 孔, 这在绝对含量的变化上更明显一些(图 5)。而除 HH14 孔外, 陆源输入的贡献在绝对量上变化趋势不明显。海洋自生增加的趋势可能有两种解释: 一是沉积剖面从上到下存在 brGDGTs 随时间降解程度增加的趋势, 使得相对年轻的沉积物中 brGDGTs 降解程度低, 含量较高。这种降解趋势可能对海洋自生 brGDGTs 来讲更显著, 因为它相对“新鲜”, 而陆源土壤 brGDGTs 由于经过陆地滞留和后期搬运, 其实际赋存状态可能更抗降解。应该指出的是, 即使有降解作用, 对于这类化学性质相近的同系物, 差异性降解并不显著, 不会导致相关参数的明显变化, 因此不影响前文对有关参数和物源的讨论。另一种原因则可能在某种程度上反映了海水富营养化加剧的趋势。从长江输入来看, 自有历

史资料的 1950 年以来, 营养盐的输入呈现持续增加的趋势, 与之相关的东海初级生产力也呈增加趋势^[29]。增加的初级生产力能够为海洋异氧生物, 包括产 brGDGTs 的微生物提供进一步的食物来源, 从而导致 brGDGTs 在沉积物中含量随时间而逐渐增加。目前的数据资料尚无法对这两种原因进行有效的区分和检验, 还有待后续进一步的研究。此外, 本研究不同钻孔的陆源贡献差异和变化特点可能与站点位置、不同海流的影响, 以及如前所述物源计算的不确定性有关, 需在后续工作中进一步深入研究。

3 结 论

本文通过分析位于黄海和东海 4 个有近百年历史的岩芯中 brGDGTs 相关参数的特点, 探讨了 brGDGTs 的来源及其历史变化。结果显示:

(1) 岩芯沉积物中 brGDGTs 分布样式与已发表的黄河和长江流域土壤中 brGDGTs 分布样式存在明显差别, 暗示了海洋微生物自生 brGDGTs 的存在。

(2) 在假设岩芯沉积物中 brGDGTs 主要由长江和黄河流域陆源土壤输入和海洋自生三端元贡献的情况下, 用 $\%tetra$ 和 $\#Ring_{tetra}$ 两个参数建立了三元一次方程组, 分别计算了三端元的相对贡献和绝对变化情况。发现海洋自生微生物是沉积物中 brGDGTs 的主要贡献者。

(3) 从百余年来沉积序列来看, 在距离长江口较近的位置, 海洋自生 brGDGTs 的含量增加趋势显著, 在南黄海中北部的岩芯中海洋自生 brGDGTs 占绝对优势, 也呈微弱升高的趋势。海洋自生 brGDGTs 升高的趋势可能与海水的富营养化趋势有关, 也可能是随沉积深度增加降解趋势加强所导致。本研究的物源计算还有进一步细化的空间, 有待后续工作的进一步深入。

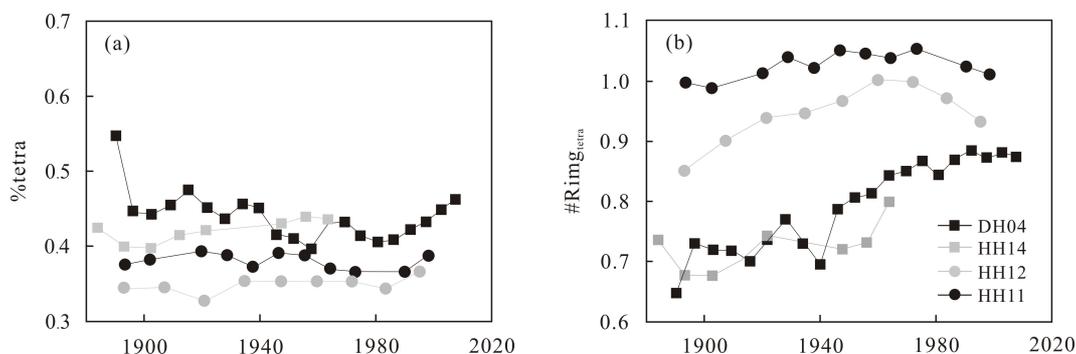


图 6 4 个岩芯的 $\%tetra$ 变化序列(a)和 $\#Ring_{tetra}$ 变化序列(b)

Fig.6 Changes in $\% Tetra$ down the four study cores (a) and changes in $\#Ring_{tetra}$ down the four study cores (b)

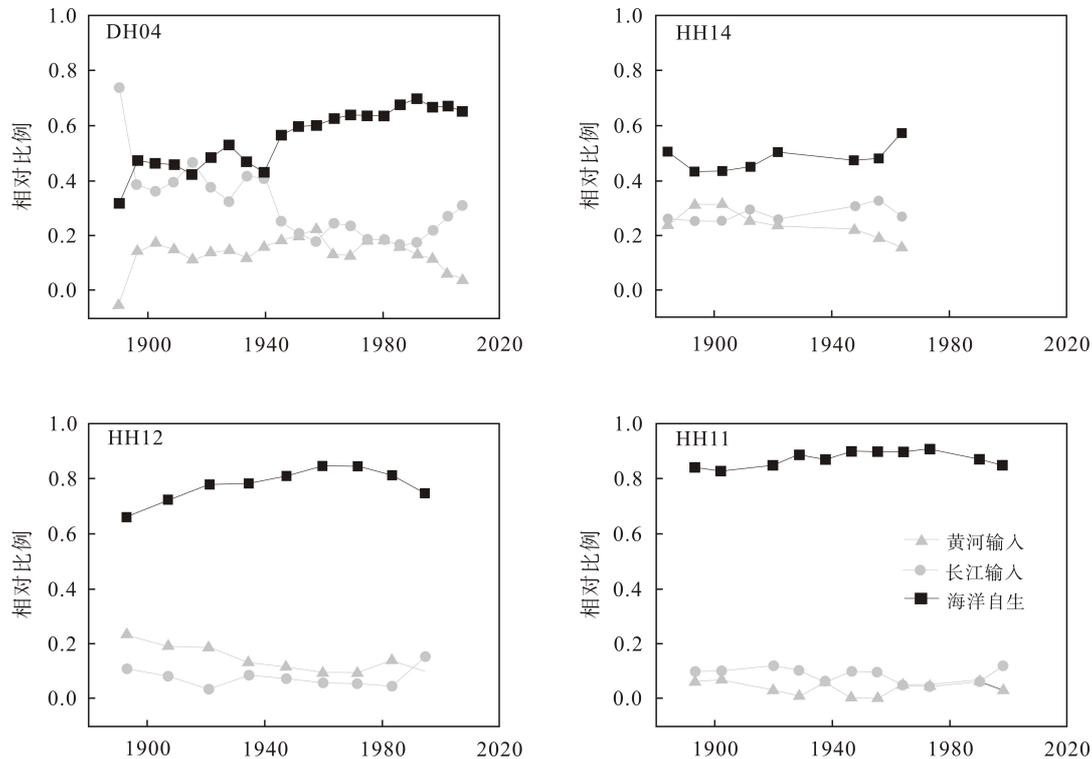


图7 基于%tetra和#Ring_{tetra}参数,4个岩芯中不同物源对brGDGTs贡献比例变化序列

Fig.7 Changes in contribution of the three end members to total brGDGTs in sediments

厦门大学陈蔚芳博士提供了²¹⁰Pb定年数据,两位评审人给出了宝贵意见,在此一并致谢。

参考文献(References):

- [1] Schouten S, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S. The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review[J]. *Org Geochem*, 2013, 54: 19–61.
- [2] Sinninghe Damsté J S, Rijpstra W I C, Hopmans E C, Weijers J W H, Foessel B U, Overmann J, Dedysh S N. 13, 16-Dimethyl octacosanedioic acid (iso-diabolic acid): A common membrane-spanning lipid of Acidobacteria subdivisions 1 and 3[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2011, 77(12): 4147–4154.
- [3] Weijers J W H, Schouten S, Van den Donker J C, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71(3): 703–713.
- [4] Peterse F, van der Meer J, Schouten S, Weijers, J W H, Fierer N, Jackson R B, Kim J M, Sinninghe Damsté J S. Revised calibration of the MBT-CBT paleotemperature proxy based on branched tetraether membrane lipids in surface soils[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 96: 215–229.
- [5] De Jonge C, Hopmans E C, Zell C I, Kim J H, Schouten S, Sinninghe Damsté J S. Occurrence and abundance of 6-methyl branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in soils: Implications for palaeoclimate reconstruction[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 141: 97–112.
- [6] Yang H, Pancost R D, Dang X Y, Zhou X Y, Evershed R P, Xiao G Q, Tang C Y, Gao L, Guo Z T, Xie S C. Correlations between microbial tetraether lipids and environmental variables in Chinese soils: Optimizing the paleo-reconstructions in semi-arid and arid regions[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 126: 49–69.
- [7] Zheng F F, Zhang C L, Chen Y F, Li F Y, Ma C L, Pu Y, Zhu Y Q, Wang Y L, Liu W G. Branched tetraether lipids in Chinese soils: Evaluating the fidelity of MBT/CBT proxies as paleoenvironmental proxies[J]. *Sci China Earth Sci*, 2016, 59(7): 1353–1367.
- [8] Naafs B D A, Gallego-Sala A V, Inglis G N, Pancost R D. Refining the global branched glycerol dialkyl glycerol tetraether (brGDGT) soil temperature calibration[J]. *Org Geochem*, 2017, 106: 48–56.
- [9] Peterse F, Prins M A, Beets C J, Troelstra S R, Zheng H B, Gu Z Y, Schouten S, Sinninghe Damsté J S. Decoupled warming and monsoon precipitation in East Asia over the last deglaciation[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2011, 301(1/2): 256–264.
- [10] Gao L, Nie J S, Clemens S, Liu W G, Sun J M, Zech R, Huang Y S. The importance of solar insolation on the temperature variations for the past 110 kyr on the Chinese Loess Plateau[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2012, 317/318: 128–133.
- [11] Jia G D, Rao Z G, Zhang J, Li Z Y, Chen F H. Tetraether biomarker records from a loess-paleosol sequence in the western Chinese Loess Plateau[J]. *Front Microbiol*, 2013, 4: 199.
- [12] Lu H X, Liu W G, Wang H Y, Wang Z. Variation in 6-methyl branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in Lantian loess-paleosol sequence and effect on paleotemperature re-

- construction[J]. *Org Geochem*, 2016, 100: 10–17.
- [13] Tang C Y, Yang H, Dang X Y, Xie S C. Comparison of paleo-temperature reconstructions using microbial tetraether thermometers of the Chinese loess-paleosol sequence for the past 350000 years[J]. *Sci China Earth Sci*, 2017, 60(6): 1159–1170.
- [14] Weijers J W H, Schefuss E, Schouten S, Sinninghe Damsté J S. Coupled thermal and hydrological evolution of tropical Africa over the Last Deglaciation[J]. *Science*, 2007, 315(5819): 1701–1704.
- [15] Ge H M, Zhang C L, Li J, Versteegh G J M, Hu B Q, Zhao J T, Dong L. Tetraether lipids from the southern Yellow Sea of China: Implications for the variability of East Asia Winter Monsoon in the Holocene[J]. *Org Geochem*, 2014, 70: 10–19.
- [16] Ge H M, Zhang C L, Versteegh G J M, Chen L L, Fan D D, Dong L, Liu J J. Evolution of the East China Sea sedimentary environment in the past 14 kyr: Insights from tetraethers-based proxies[J]. *Sci China Earth Sci*, 2016, 59(5): 927–938.
- [17] Bendle J A, Weijers J W H, Maslin M A, Sinninghe Damsté J S, Schouten S, Hopmans E C, Boot C S, Pancost R D. Major changes in glacial and Holocene terrestrial temperatures and sources of organic carbon recorded in the Amazon fan by tetraether lipids[J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2010, 11(12): Q12007.
- [18] Dong L, Li Q Y, Li L, Zhang C L. Glacial-interglacial contrast in MBT/CBT proxies in the South China Sea: Implications for marine production of branched GDGTs and continental teleconnection[J]. *Org Geochem*, 2015, 79: 74–82.
- [19] Zhu C, Weijers J W H, Wagner T, Pan J M, Chen J F, Pancost R D. Sources and distributions of tetraether lipids in surface sediments across a large river-dominated continental margin[J]. *Org Geochem*, 2011, 42(4): 376–386.
- [20] Zhou H D, Hu J F, Spiro B, Peng P A, Tang J H. Glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surficial coastal and open marine sediments around China: Indicators of sea surface temperature and effects of their sources[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2014, 395: 114–121.
- [21] Hugué C, Hopmans E C, Febo-Ayala W, Thompson D H, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. An improved method to determine the absolute abundance of glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids[J]. *Org Geochem*, 2006, 37(9): 1036–1041.
- [22] Schouten S, Hugué C, Hopmans E C, Kienhuis M V M, Sinninghe Damsté J S. Improved analytical methodology of the TEX86 paleothermometry by high performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2007, 79(7): 2940–2944.
- [23] Sinninghe Damsté J S. Spatial heterogeneity of sources of branched tetraethers in shelf systems: The geochemistry of tetraethers in the Berau River delta (Kalimantan, Indonesia)[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2016, 186: 13–31.
- [24] Wang H Y, Liu W G, Zhang C L, Wang Z, Wang J X, Liu Z H, Dong H L. Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surface sediments of Lake Qinghai and surrounding soil[J]. *Org Geochem*, 2012, 47: 78–87.
- [25] Wang H Y, Liu W G, Zhang C L. Dependence of the cyclization of branched tetraethers on soil moisture in alkaline soils from arid-subhumid China: Implications for palaeorainfall reconstructions on the Chinese Loess Plateau[J]. *Biogeosciences*, 2014, 11(23): 6755–6768.
- [26] Cao J T, Rao Z G, Jia G D, Xu Q H, Chen F H. A 15 ka pH record from an alpine lake in north China derived from the cyclization ratio index of aquatic brGDGTs and its paleoclimatic significance[J]. *Org Geochem*, 2017, 109: 31–46.
- [27] Schoon P L, De Kluijver A, Middelburg J J, Downing J A, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. Influence of lake water pH and alkalinity on the distribution of core and intact polar branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs) in lakes[J]. *Org Geochem*, 2013, 60: 72–82.
- [28] Weijers J W H, Schefuß E, Kim J H, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. Constraints on the sources of branched tetraether membrane lipids in distal marine sediments[J]. *Org Geochem*, 2014, 72: 14–22.
- [29] Jiang T, Yu Z M, Song X X, Cao X H, Yuan Y Q. Long-term ecological interactions between nutrient and phytoplankton community in the Changjiang estuary[J]. *Chinese J Oceanol Limnol*, 2010, 28(4): 887–898.