

# 南海北部东沙海区海洋氧同位素 3 期以来沉积 有机碳记录及其古气候/环境信息

刘 畅<sup>1,3</sup>, 廖伟森<sup>1,3</sup>, 胡建芳<sup>1\*</sup>, 付少英<sup>2</sup>, 向 荣<sup>4</sup>, 李永祥<sup>5</sup>

(1. 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, 广东 广州 510640; 2. 广州海洋地质调查局, 广东 广州 510760; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国科学院 南海海洋研究所, 广东 广州 510301; 5. 南京大学 地球科学与工程学院, 江苏 南京 210046)

**摘 要:** 通过对南海东沙海区沉积柱 DH-CL13 的总有机碳(TOC)及其稳定碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ )和正构烷烃的分析, 恢复了海洋氧同位素 3 期(MIS3)以来东沙海区有机碳的沉积记录, 探讨了 MIS3 时期以来本地区古气候古环境的可能变化。沉积柱 TOC 含量为 0.26%~0.73%, 表现出全新世高、冰期低的特征。从 MIS3 至 MIS2 时期, 沉积柱的 TOC 保持相对稳定状态, 自全新世以来, TOC 经历了先升高后降低的过程。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  值为 -24.5‰~-21.5‰, 反映出沉积有机碳具有海洋与陆地双重来源。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  值在 MIS3 至 MIS2 时期相对偏负, 在全新世相对偏正, 表明全新世沉积柱 TOC 的升高是由于海洋有机碳输入增多导致。推测是由于海平面的上升, 本海区受到黑潮营养盐输入的影响, 使得海洋初级生产力升高。正构烷烃的分子组成表明其主要来源于海洋藻类、海洋动物、微生物、海洋大型藻类和陆源高等植物。在从 MIS3 时期向全新世转变的过程中, 南海东北部存在草本植物占比逐渐降低的趋势。沉积柱记录了千年尺度的 Heinrich 冷事件, 表明南海东沙海区与高纬度地区存在着古气候的遥相关。

**关键词:** 沉积记录; 稳定碳同位素; 正构烷烃; 古气候

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)05-0483-10

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.05.005

## Organic carbon records since the Marine Isotope Stage3 (MIS3) in Dongsha, the northern South China Sea: Implications for paleoclimate and paleoenvironmental changes

LIU Chang<sup>1,3</sup>, LIAO Wei-sen<sup>1,3</sup>, HU Jian-fang<sup>1\*</sup>, FU Shao-ying<sup>2</sup>, XIANG Rong<sup>4</sup> and LI Yong-xiang<sup>5</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, China;

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

4. South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China;

5. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210046, China

**Abstract:** The total organic carbon (TOC), stable carbon isotope of bulk sediment organic matter ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) and *n*-alkanes in the DH-CL13 core collected from the Dongsha area in the northern South China Sea were analyzed to reveal the composition of sedimentary organic carbon and the paleoenvironmental changes since the Marine Isotope Stage3 (MIS3). The TOC values ranged from 0.26% to 0.73%; were higher in the Holocene than in the glacial time; and remained stable from the MIS3 to MIS2. However, the TOC increased and then decreased during the Holocene. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  values ranged between -24.5‰ and -21.5‰, indicating that the sedimentary organic matter was derived from both marine and terrigenous. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  values were relatively depleted during the MIS3 and MIS2, then increased in the Holocene, suggesting that the increased TOC in the Holocene was due to the enhancement of the marine organic carbon input. The increase in marine primary productivity could be attributed

收稿日期(Received): 2018-05-31; 改回日期(Revised): 2018-07-12; 接受日期(Accepted): 2018-07-13

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFA0601204); 国家自然科学基金(41576053); 有机地球化学国家重点实验室自主课题(SKLOGA201603B)

作者简介: 刘畅(1990-), 男, 硕士研究生, 海洋地质专业。E-mail: 1179495900@qq.com

\* 通讯作者(Corresponding author): HU Jian-fang, E-mail: hujf@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290163

to the increased nutrient input associated with the strengthened Kuroshio Current due to the sea level rise. The molecular composition indicated that the *n*-alkanes were mainly derived from algae, marine animals, microbes and macroscopic algae as well as terrestrial higher plants. The composition of *n*-alkanes suggests that the percentage of herbaceous plants decreased in the northeast South China Sea from the MIS3 to the Holocene. All the results showed that the core sediments recorded the millennial scale climate cycles such as Heinrich cold events, suggesting climatic tele-connections between Dongsha area in the South China Sea and the high latitude.

**Key words:** sedimentary records; stable carbon isotope; *n*-alkane; paleoclimate

## 0 引言

南海是距今 35~17 Ma 前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陆块之间。南海北部以及西南部为宽广的陆架区, 中部及东部以深海海盆为主。其北部通过台湾海峡与东海和冲绳海槽相连, 东侧通过巴士海峡与开放的太平洋相连, 东南部通过巴拉巴克海峡与苏禄海相连。这些通道中, 除巴士海峡较深(2200 m)以外, 其他深度均未超过 500 m, 因此在晚第四纪冰期及间冰期循环中, 海平面的升降, 对其陆架出露与否、水文环境和陆源物质供应量的变化等都有巨大影响<sup>[1]</sup>。由于南海处于东亚季风带, 其沉积物蕴含了丰富的海、陆环境信息, 是研究地质历史时期海陆交互带古气候/环境的理想场所。自 20 世纪 80 年代以来, 各国学者对南海晚第四纪古海洋、古气候/环境开展了多方面的研究, 取得了丰硕的成果<sup>[2-5]</sup>。但这些研究的时段主要都集中于末次冰期以来, 对 MIS3(海洋同位素 3 期)以来的研究, 特别是东沙海区的研究较少, 不利于全面了解南海晚第四纪以来的古海洋环境。因此, 对该地区进行古气候/环境重建工作仍有重要的科学意义。

前人已经利用总有机碳(TOC)及其稳定碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ )、正构烷烃等指标对南海北部和南部末次冰期以来的沉积有机质组成及相关的古气候/环境信息进行了探讨, 认为冰期南海由于冬季风的增强, 海洋初级生产力升高, 其沉积 TOC 要高于间冰期; 冰期由于相对冷干的气候以及低海平面导致陆架广阔出露, 草本植物对 TOC 的相对贡献比间冰期高<sup>[6-8]</sup>。南海北部东沙海区由于受东亚季风季节性影响, 其水文状况复杂, 它不仅受一系列表层环流的影响, 还受黑潮南海分支及南海暖流的共同影响, 其东北方向的暖流由黑潮南海分支隔离形成<sup>[9]</sup>。但关于南海北部东沙海区 MIS3 以来有机质组成特征、来源和保存条件及其所揭示的古气候/环境演化信

息还鲜有报道。本研究以南海北部东沙海区沉积柱 DH-CL13 为研究对象, 对沉积物样品进行有机地球化学分析, 通过 TOC、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  及正构烷烃组成记录, 对南海东沙海区沉积有机碳的来源及其相应的古气候/环境信息进行探讨, 以期对南海古环境及古气候研究做有益的补充。

## 1 样品与实验分析

### 1.1 样品和定年测试

本次研究的样品是由广州海洋地质调查局于 2012 年 5 月在东沙海区用重力活塞取芯器取得的沉积柱 DH-CL13(图 1)。沉积柱 DH-CL13 柱长 9.4 m, 水深 850 m, 本次研究以 2 cm 间隔取样。

DH-CL13 整个岩芯从上到下存在明显的颜色变化, 具体描述如下。

10~295 cm 段: 为灰绿色软泥, 可见有孔虫砂, 但含量极低, 沉积物相对较硬, 在 295 cm 处, 岩芯色调渐变为褐灰色, 沉积物总体上为均一构造, 无明显刺激气味。

295~562 cm 段: 岩性总体无明显变化, 在色调上为褐灰色黏土, 基本无有孔虫砂级组分; 沉积物致密较硬, 无明显构造和刺激气味; 在底部岩芯颜色由褐灰色渐变为青灰色。

562~800 cm 段: 岩性总体无明显变化, 在色调上为青灰色黏土, 基本无有孔虫砂级组分; 沉积物致密较硬, 无明显构造和刺激气味; 在底部岩芯颜色由青灰色渐变过渡为褐灰色黏土。

800~940 cm 段: 岩性总体无明显变化, 在色调上为褐灰色黏土, 无有孔虫砂级组分; 沉积物致密较硬, 无明显构造和气味。

沉积柱的年代框架是基于浮游有孔虫的  $^{14}\text{C}$ -AMS 测定而建立的, 利用的是混合浮游有孔虫, 测年工作在美国 Beta 实验室完成, 具体测年结果见表 1。

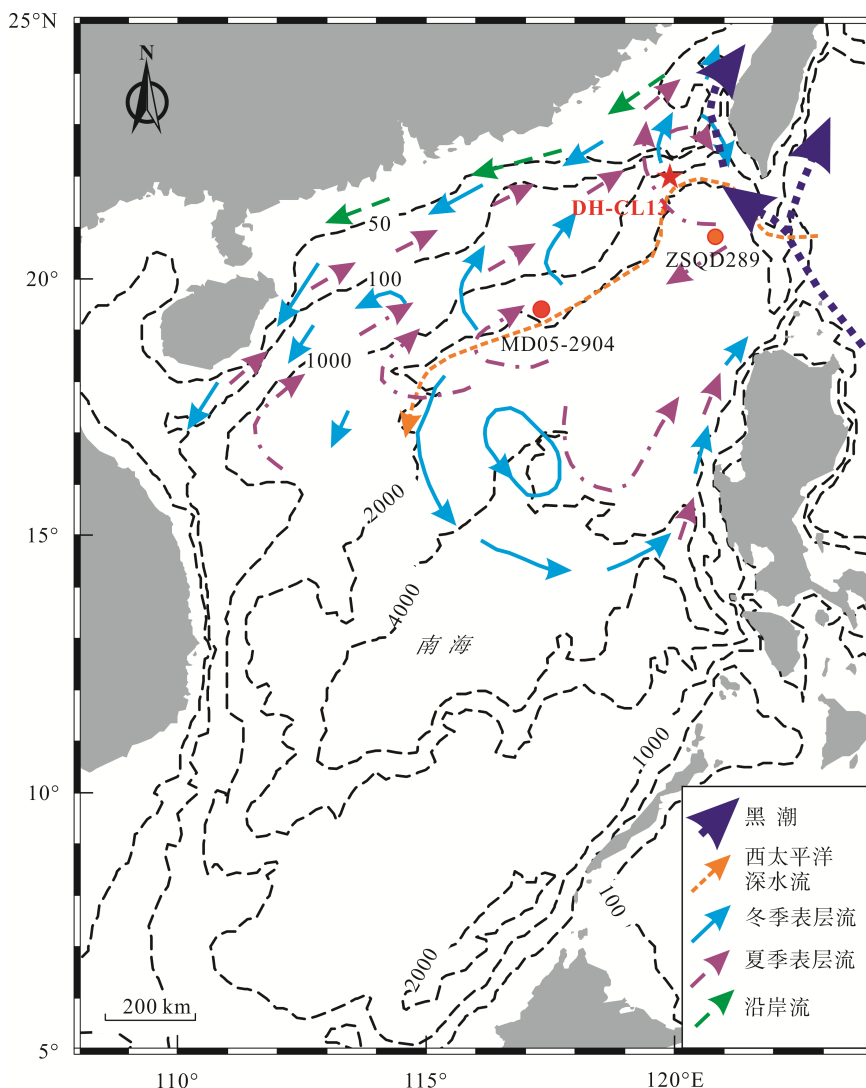


图 1 DH-CL13 柱样及附近相关钻孔(MD05-2904、ZSQD289)地理位置

Fig.1 The locations of DH-CL13, MD05-2904 and ZSQD289 cores

图中数字表示水深, 单位 m

表 1 沉积柱 DH-CL13 AMS<sup>14</sup>C 测年数据

Table 1 <sup>14</sup>C-AMS ages from DH-CL13 core

编号	深度 (cm)	<sup>14</sup> C 测定年龄 (a BP)	校正年龄 (a BP)
436014	11	1820±30	1280
436015	41	2180±30	1674
436016	121	6580±30	7007.5
436017	193	6950±30	7370
436018	273	9800±40	10623
436019	324	17530±60	20544
436020	449	18020±70	21179.5
448050	610	27500±40	31049
448051	809	39330±30	42871.5

### 1.2 TOC 和 δ<sup>13</sup>C<sub>org</sub> 分析

样品经冷冻干燥后研磨均匀。称取适量研磨均匀的样品于聚四氟乙烯离心管中, 加入过量 6 mol/L

盐酸, 反应 24 h, 后用去离子水冲洗多次以除去碳酸盐。取每个样品的一部分做元素分析。元素分析在 Vario El-III elemental analyzer 元素分析仪上进行。数据结果表示为 TOC (干重, %)。每个样品均测定平行样, 最终结果取其平均值。对某一样品重复测试(5 次), 其标准偏差 σ 为: ±0.02 (干重, %)。样品的 δ<sup>13</sup>C<sub>org</sub> 在 CE Flash EA1112-Finnigan Delta<sup>plus</sup> XL 元素分析仪-同位素质谱联用仪上完成, 每个样品测试 2~3 次, 最终结果取其平均值, 数据结果表述为千分数(VPDB 标准), 分析误差小于±0.5‰。

### 1.3 烷烃的提取与分析

称取适量冷冻干燥后的样品并加入定量的 nC<sub>24</sub>D<sub>50</sub> 内标, 以二氯甲烷和甲醇混合溶液(体积比, 9 : 1)为溶剂索氏抽提 72 h, 得到总类脂抽提物。为

除去样品中可能存在的硫元素,抽提前在平底烧瓶底部加入适量经活化处理的铜片。总抽提液经浓缩后,加入5%的氢氧化钾/甲醇溶液在60℃条件下水解反应2h,后静置过夜。以正己烷萃取中性组分后,再经硅胶层析柱分离烷烃组分和极性组分。获得的各组分浓缩后于样品瓶中低温储存。烷烃组分采用气相色谱(GC)分析。

GC分析条件:气相色谱仪型号为Agilent7890B, FID检测器。色谱进样口温度为290℃,检测器温度为300℃。色谱柱为DB-5硅熔融毛细色谱柱(60m×0.25mm×0.25μm)。不分流进样。升温程序为:初始温度80℃,保留3min,以3℃/min升至315℃,保留40min。单个化合物的含量通过与内标化合物积分峰面积比值计算得到。

## 2 结果

### 2.1 沉积柱的年代框架

沉积柱DH-CL13一共获得9个有效的<sup>14</sup>C-AMS测年数据,利用校正的日历年龄进行线性内插,建立沉积柱DH-CL13的年代标尺(图2)。其顶部校正年龄为1.1ka BP,由线性内插法获得沉积柱底部校正年龄为49.7ka BP,涵盖了MIS3时期。

### 2.2 TOC和 $\delta^{13}C_{org}$

沉积柱DH-CL13 TOC范围为0.26%~0.73%,最高值0.73%出现在约6ka BP(校正年龄),最低值0.26%出现在21ka BP(校正年龄)。整体上MIS3时期(50~29ka BP,校正年龄)TOC为0.43%~0.62%,从早期到晚期,TOC表现出缓慢升高,但升高的幅度有限;MIS2期(29~12ka BP,校正年龄)TOC为0.26%~0.60%,全新世(12ka BP以来,校正年龄)TOC为0.32%~0.73%(图3)。可以看出,从MIS3至MIS2时期,整个沉积柱的TOC保持相对稳定状态,但自全新世以来,TOC经历了先升高后降低的过程,整个沉积柱TOC并没有表现出南海北部常见的冰期高、间冰期低的特点。

沉积柱 $\delta^{13}C_{org}$ 值范围为-24.5‰~-21.5‰。MIS3时期 $\delta^{13}C_{org}$ 值为-24.5‰~-21.8‰,MIS2时期 $\delta^{13}C_{org}$ 值为-24.1‰~-22.6‰,全新世以来 $\delta^{13}C_{org}$ 变化范围为-23.6‰~-21.5‰(图3)。可以看出沉积柱DH-CL13的 $\delta^{13}C_{org}$ 值在MIS3至MIS2时期相对偏负,而在全新世相对偏正。

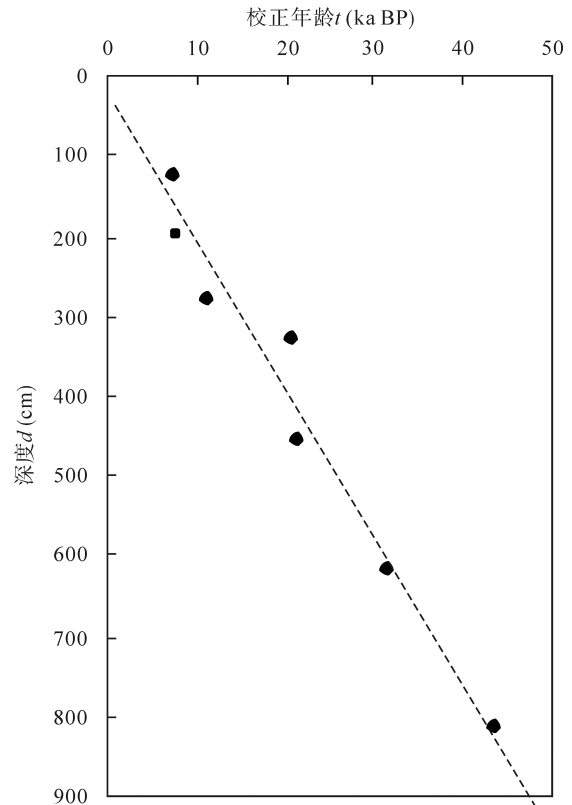


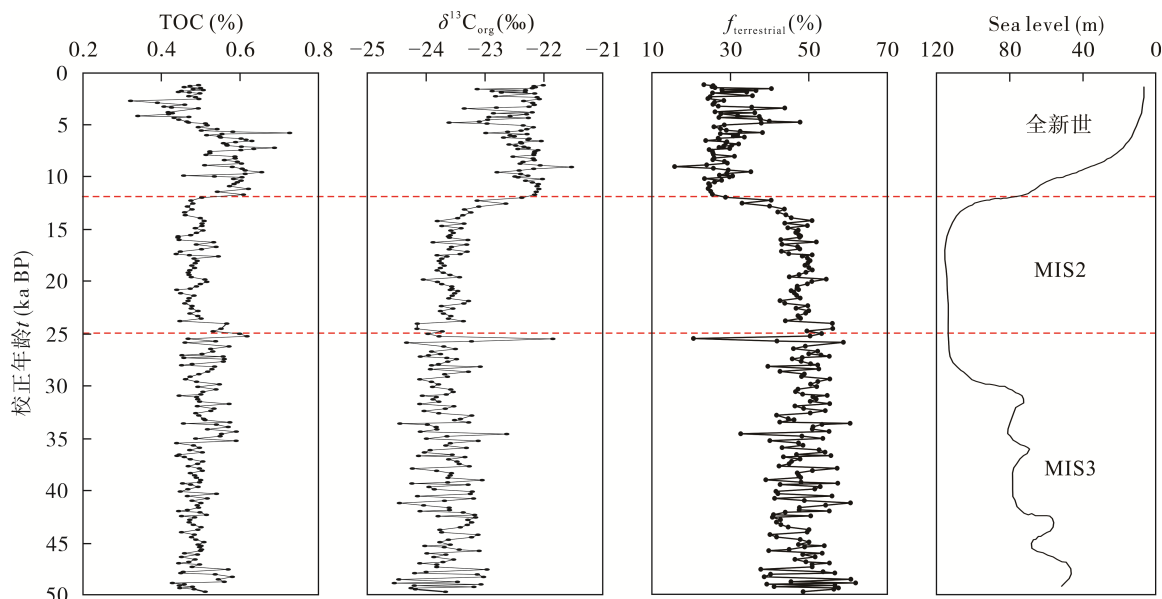
图2 沉积柱DH-CL13基于9个<sup>14</sup>C-AMS校正年龄建立的深度-年龄模式

Fig.2 The model of depth-age based on 9 calibrated <sup>14</sup>C-AMS ages for DH-CL13 core

### 2.3 正构烷烃分布及其指标

沉积柱DH-CL13中正构烷烃碳数分布范围为 $nC_{14}$ ~ $nC_{33}$ 。沉积柱正构烷烃分布模式大致分为3种:(1)前峰型,以 $C_{16}$ 、 $C_{18}$ 为主峰碳,如图4a所示;(2)双峰型,低碳部分以 $C_{16}$ 、 $C_{18}$ 为主峰碳,高碳数部分以 $C_{29}$ 、 $C_{31}$ 为主峰碳,如图4b所示;(3)后峰型,以 $C_{31}$ 为主峰碳,如图4c所示。

沉积柱短链正烷烃/长链正烷烃( $L_{22-}/H_{23+}$ )的比值为0.10~8.62,其中在全新世该比值较高,为0.41~8.62(平均值为3.40);在MIS3时期该比值最低,为0.10~3.40(平均值为0.99);MIS2时期为0.15~3.73(平均值为1.24),反映出低碳数正构烷烃的贡献相对较高。沉积柱中 $nC_{31}/nC_{27}$ 比值为0.21~2.56,最低值和最高值分别出现在全新世和MIS3时期,其中全新世该比值为0.21~1.49,为整个沉积柱低值阶段;MIS2时期为0.61~2.01;MIS3时期最高,为0.69~2.56。沉积柱正构烷烃的平均碳链长度(ACL<sub>25-33</sub>, average carbon length)为27.5~29.9,全新世为27.5~29.3, MIS2和MIS3时期ACL<sub>25-33</sub>值分别

图3 沉积柱 DH-CL13 总体有机质的剖面变化和海平面变化<sup>[10]</sup>Fig.3 Profiles of bulk organic matter of DH-CL13 core and sea level change<sup>[10]</sup>

为 28.2~29.7 和 28.3~29.9, 其中  $ACL = (25 \times C_{25} + 27 \times C_{27} + 29 \times C_{29} + 31 \times C_{31} + 33 \times C_{33}) / (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})$ 。CPI 为碳优势指数, CPI 值越大, 表明奇偶优势越明显, 其计算公式为  $CPI_{24-34} = 1/2((nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}) / (nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32}) + (nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}) / (nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32} + nC_{34}))$ 。沉积柱 DH-CL13 的  $CPI_{24-34}$  值为 1.4~5.7, 都显著大于 1, 其中全新世的值稍低, 为 1.4~3.3, MIS2 和 MIS3 时段分别为 2.6~5.4 和 2.7~5.7。Pr/Ph 比值在 MIS2 时期和 MIS3 时期都明显小于 1, 但在全新世该比值显著升高, 达 0.9~3.8 (平均值为 1.8)。

### 3 讨论

#### 3.1 $\delta^{13}C_{org}$ 与有机质来源

有机质的碳稳定同位素( $\delta^{13}C_{org}$ )可以用来识别其来源, 这已被越来越多的学者应用在海洋研究中。典型的陆源有机质的  $\delta^{13}C_{org}$  值为  $-26\text{‰} \sim -28\text{‰}$ <sup>[11]</sup>, 海洋有机质的  $\delta^{13}C_{org}$  值相对偏重, 为  $-19\text{‰} \sim -22\text{‰}$ <sup>[12]</sup>。沉积柱 DH-CL13 的  $\delta^{13}C_{org}$  值为  $-24.5\text{‰} \sim -21.5\text{‰}$ , 反映了其有机质的混合来源(图 3)。但在不同阶段, 有机质的相对组成是不同的。在 MIS3 时期  $\delta^{13}C_{org}$  值为  $-24.5\text{‰} \sim -21.8\text{‰}$ (平均值为  $-23.7\text{‰}$ ), C/N 比值为 10.4~19.8; MIS2 时期,  $\delta^{13}C_{org}$  值为  $-24.1\text{‰} \sim -22.6\text{‰}$ , C/N 比值为 10.5~23.7; 而全新世则相对偏正,  $\delta^{13}C_{org}$  值为  $-23.6\text{‰} \sim -21.5\text{‰}$ , C/N 比值

也相对偏低, 为 8.2~13.9 ( $\delta^{13}C_{org}$  值见图 3)。考虑到海洋沉积物中 C/N 比值受成岩作用影响较大, 且受矿物吸附无机氮的影响<sup>[8]</sup>, 本文不将其作为计算各有机碳来源的参数。根据经典的二元模式, 海洋沉积有机碳主要来源于陆地和海洋, 其中陆源有机碳的贡献百分比( $f_{terrestrial}$ , 图 3)计算经验公式为:

$$f_{terrestrial} = \frac{\delta^{13}C_{marine} - \delta^{13}C_{sediment}}{\delta^{13}C_{marine} - \delta^{13}C_{terrestrial}}$$

百分比  $f_{marine} = 1 - f_{terrestrial}$ 。前人的研究认为南海东北部自末次冰期以来其陆地植被仍然以  $C_3$  植物占优势<sup>[13]</sup>, 因此分别选取陆源、海洋有机质的  $\delta^{13}C_{org}$  平均值  $-27.0\text{‰}$ 、 $-20.5\text{‰}$ <sup>[14]</sup>为计算的端元值, 计算出沉积柱 DH-CL13 中海洋有机碳的贡献百分比为 38.0%~84.2%。其中 MIS3 时期, 此百分比最低, 为 38.0%~67.3%; MIS2 时期则为 41.2%~79.4%, 全新世最高, 为 52.2%~84.2%。由于沉积柱 DH-CL13 位于南海北部偏东方向, 在全新世高海平面时会受到来自于冲绳海槽的黑潮影响<sup>[15]</sup>, 黑潮带来了含有高比例磷(P)营养元素的海水<sup>[16]</sup>, 大大促进了该海区初级生产力的提高, 使得此阶段海洋有机碳的贡献比例大幅增高。在末次冰期, 由于冬季风的增强, 大陆物理风化加强, 向海洋输送的风尘沉积增加, 同时携带有大量的营养元素, 导致冰期海洋生产力提高, 但同时由于海平面的降低, 南海北部陆架出露, 导致陆源有机碳的输入也增加, 因此, 此阶段海洋有机碳的贡献比例并不是最高的。

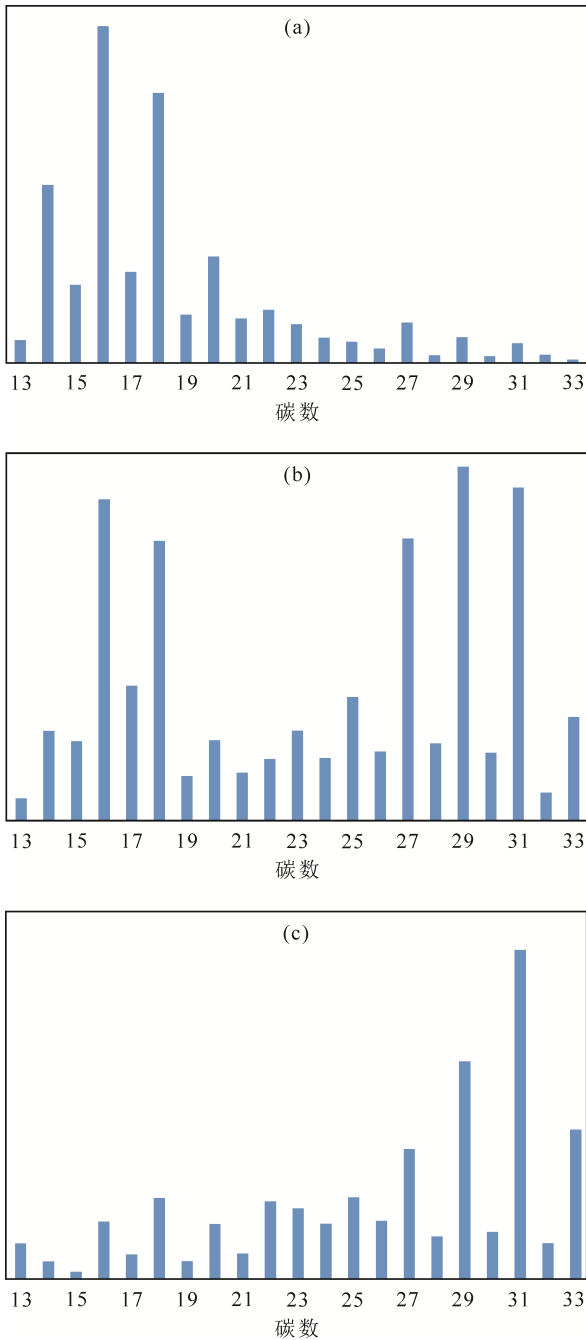


图4 沉积柱 DH-CL13 中全新世(a)、MIS2 时期(b)和 MIS3 时期(c)正构烷烃的典型碳数分布型式

Fig.4 Typical carbon distribution models of *n*-alkanes in Holecene (a), MIS2 (b) and MIS3 (c) from DH-CL13 core

前人的研究发现,全新世在不同时间段黑潮对南海北部的影响是不同的<sup>[17]</sup>。沉积柱 DH-CL13 的 TOC 在 11.9~4.8 ka BP (校正年龄)期间显著升高,此时对应的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  为  $-22.3\%$ ,表明受来自于冲绳海槽的黑潮影响增大<sup>[18]</sup>,本海区海洋初级生产力显著升高。自 4.8 ka BP (校正年龄)之后,沉积柱 TOC 开始下降,对应的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  值负偏至  $-22.7\%$  (图 3),表明此时黑潮对本海区的影响减弱<sup>[17]</sup>,海洋初级生产力

相对降低。如此看来,沉积柱 DH-CL13 的 TOC 没有表现出南海北部其他沉积柱(如 17937<sup>[19]</sup>和 MD05-2904<sup>[10]</sup>沉积柱等)常见的冰期高、间冰期低的特点,推测是由于该沉积柱所在的海区受到了黑潮分支的影响。

### 3.2 正构烷烃的生物来源以及陆源贡献的变化

正构烷烃是一类分子结构最简单的脂类化合物,广泛存在于生物体内,对气候、环境变化较敏感<sup>[20-23]</sup>。因其具有较强的抗生物降解能力,沉积记录的正构烷烃研究得到了广泛的应用<sup>[24-27]</sup>。前人的研究表明:短链正构烷烃( $n\text{C}_{14-21}$ )主要来自于水生低等菌藻类,中碳链正构烷烃( $n\text{C}_{21-25}$ )主要来源于宏观藻类<sup>[27]</sup>,长链正构烷烃( $n\text{C}_{27-35}$ )则主要来自于陆源高等植物叶蜡<sup>[28]</sup>。因此短链正烷烃/长链正烷烃( $L_{22-}/H_{23+}$ )的比值可以反映海洋内生源与陆源的相对贡献,一般认为  $L_{22-}/H_{23+}$  比值大于 1 就说明海洋内源贡献占优势<sup>[29]</sup>。沉积柱 DH-CL13 的  $L_{22-}/H_{23+}$  比值在全新世最高,为 0.41~8.62 (平均值为 3.40),表明此阶段海洋内源贡献最高;该比值在 MIS2 时期为 0.15~3.73 (平均值为 1.24),表明海洋内源贡献相对较高;而在 MIS3 时期该比值最低,为 0.10~3.40 (平均值为 0.99),海洋内源的贡献最低,这与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  值所揭示的有机质来源组成特征一致。

沉积柱 DH-CL13 中正构烷烃的干重总含量为 0.77~4.53  $\mu\text{g/g}$ ,其中低碳奇数烷烃( $\sum n\text{C}_{13+15+17+19}$ )的干重含量为 0.02~1.46  $\mu\text{g/g}$ ,中碳奇数烷烃( $\sum n\text{C}_{21+23+25}$ )的干重含量为 0.10~0.36  $\mu\text{g/g}$ ,高碳奇数烷烃( $\sum n\text{C}_{27+29+31+33}$ )的干重含量为 0.09~1.34  $\mu\text{g/g}$  (图 5)。高碳数正构烷烃主要来源于陆地高等植物叶蜡<sup>[27]</sup>,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一般不具有奇偶优势特征<sup>[30]</sup>。沉积柱 DH-CL13 中长链正构烷烃具有明显的奇偶优势(图 4),CPI 值都显著大于 1.0,反映出其长链正构烷烃主要来自陆源高等植物叶蜡。一般认为海洋沉积物中短链含奇数碳的正构烷烃( $n\text{C}_{15}$ ,  $n\text{C}_{17}$ )主要来自于海洋藻类、海洋动物等<sup>[31-32]</sup>,而沉积柱 DH-CL13 中短链正构烷烃却以  $n\text{C}_{16}$ ,  $n\text{C}_{18}$  为主峰碳(图 4),推测微生物对此类正构烷烃有一定的贡献<sup>[33]</sup>。而中链正构烷烃( $n\text{C}_{21-25}$ )则主要来源于大型藻类。因此,沉积柱 DH-CL13 中的正构烷烃主要来源于海洋藻类、海洋动物、微生物、海洋大型藻类和陆源高等植物。

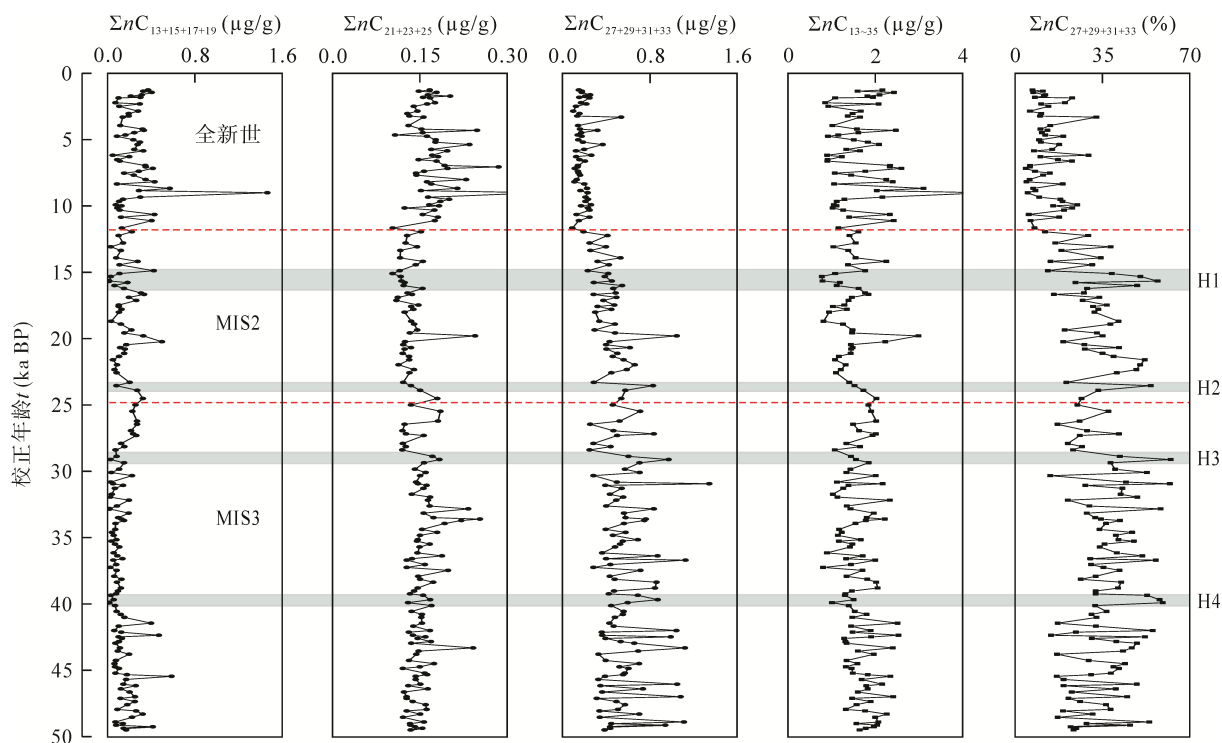


图5 沉积柱 DH-CL13 正构烷烃含量变化曲线(H1~H4 为北大西洋冰筏事件, Heinrich 冷事件)

Fig.5 Vertical variation of *n*-alkane concentration from DH-CL13 core

沉积柱 DH-CL13 中正构烷烃的含量在不同时间阶段也存在明显的不同, 如短链正构烷烃 ( $\Sigma nC_{13+15+17+19}$ ) 的含量在全新世最高, 为 0.05~1.46  $\mu\text{g/g}$  (平均为 0.26  $\mu\text{g/g}$ ), 在 MIS2 时期为 0.02~0.50  $\mu\text{g/g}$  (平均为 0.17  $\mu\text{g/g}$ ), 至 MIS3 时期则最低, 为 0.02~0.59  $\mu\text{g/g}$  (平均为 0.13  $\mu\text{g/g}$ )。而长链正构烷烃 ( $\Sigma nC_{27+29+31+33}$ ) 则表现出相反的变化趋势, 在全新世最低, 为 0.09~0.54  $\mu\text{g/g}$  (平均为 0.19  $\mu\text{g/g}$ ), 在 MIS2 时期为 0.23~1.05  $\mu\text{g/g}$  (平均为 0.46  $\mu\text{g/g}$ ), 到 MIS3 时期最高, 达 0.28~1.34  $\mu\text{g/g}$  (平均为 0.59  $\mu\text{g/g}$ )。短链与长链正构烷烃的剖面变化表明, 冰期时, 由于海平面降低, 陆架大面积出露, 陆源物质向海搬运距离缩短, 同时冰期冬季风的强盛也有利于风成陆源物质被搬运至海洋中沉积, 因此, 此阶段来源于陆源高等植物叶蜡的长链正构烷烃含量相对升高, 但 TOC 并没有表现出同南海北部其他钻孔所表现出的冰期高、间冰期低的特点, 推测是由于在全新世该海区受到了黑潮的影响, 黑潮带来了丰富的 P 营养元素<sup>[16]</sup>, 使得海洋初级生产力升高的幅度较大。

沉积柱中来源于陆源高等植物叶蜡的长链奇数正构烷烃占总正构烷烃的百分比 ( $\Sigma nC_{27+29+31+33}$ ) 为 4.4%~62.4% (图 5), 其中全新世为 4.4%~32.6% (平均值为 12.9%), 末次冰期为 13.2%~57.1% (平均值为 32.1%), MIS3 时期为 14.1%~62.4% (平均值为

36.8%)。反映出在全新世来自陆源高等植物叶蜡的正构烷烃贡献最低, 由于海平面的上升, 黑潮带来丰富的 P 营养元素<sup>[16]</sup>, 海洋初级生产力提高, 短链正构烷烃含量明显升高(图 5)。长链正构烷烃占总正构烷烃的百分比在 MIS3 时期最高, 末次冰期次之, 这与  $L_{22}/H_{23+}$  比值以及  $\delta^{13}C_{org}$  值所反映的有机质来源特征一致。可以看出, 海平面的变化及黑潮的输入都对本海区的正构烷烃组成产生了一定的影响。

### 3.3 MIS3 时期以来源区植被的变迁以及对古气候/环境的指示

现代分子有机地球化学的研究表明, 木本植物来源的正构烷烃多以  $nC_{27}$ 、 $nC_{29}$  为主峰, 而草本植物来源的正构烷烃则以  $nC_{31}$  为主峰<sup>[34]</sup>。因此,  $nC_{31}/nC_{27}$  比值可以用来指示草本植物和木本植物输入比例的变化<sup>[35-36]</sup>: 较高的  $nC_{31}/nC_{27}$  比值, 指示草本植物占据优势; 而较小的  $nC_{31}/nC_{27}$  比值, 指示木本植物占据优势<sup>[34]</sup>。另外, 长链正构烷烃的平均链长  $ACL_{25-33}$  也可以用来指示草本植物和木本植物相对含量的变化。 $ACL_{25-33}$  值越大, 指示草本植物所占比例越大<sup>[34-36]</sup>。沉积柱 DH-CL13 正构烷烃的  $nC_{31}/nC_{27}$  比值为 0.21~2.56, 其中全新世  $nC_{31}/nC_{27}$  比值为 0.21~1.49, MIS2 时期该比值为 0.61~2.01, MIS3 时期  $nC_{31}/nC_{27}$  比值为 0.69~2.56 (图 6), 表明从

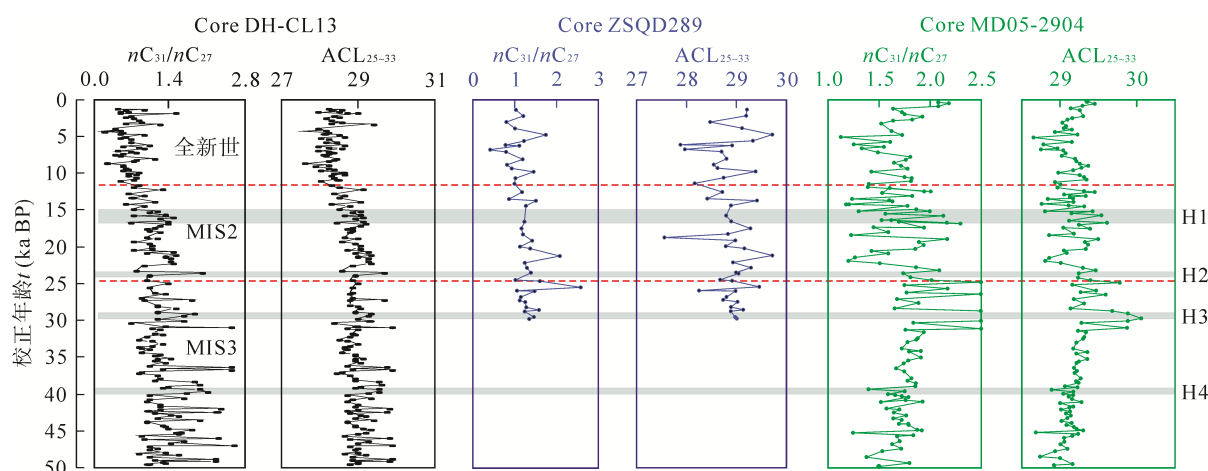


图6 沉积柱 DH-CL13、ZSQD289<sup>[13]</sup>和 MD05-2904<sup>[10]</sup>中  $nC_{31}/nC_{27}$ 、 $ACL_{25-33}$  的变化曲线

Fig.6 The vertical variation of  $nC_{31}/nC_{27}$  and  $ACL_{25-33}$  in DH-CL13, ZSQD289<sup>[13]</sup> and MD05-2904 cores<sup>[10]</sup>

MIS3 向全新世转变的过程中,南海东北部存在草本植物占比逐渐降低的趋势,这与  $ACL_{25-33}$  指示的植被变化类型相一致(图6)。

沉积柱 DH-CL13 的  $ACL_{25-33}$  为 27.5~29.3, 与相同时期其南侧偏东方向沉积柱 ZSQD289 的  $ACL_{25-33}$  值 (27.6~29.7) 相似<sup>[13]</sup>, 但比其西南方向的沉积柱 MD5-2904 中的  $ACL_{25-33}$  值(28.7~30.1)低<sup>[10]</sup>, 说明源区植被中木本植物相对草本植物占优势。出现这一差异的可能原因是由于它们陆源物质输入源不同<sup>[13]</sup>。沉积柱 DH-CL13 也受黑潮的影响, 其陆源输入与沉积柱 ZSQD289 类似, 可能主要来自台湾岛南部<sup>[13]</sup>, 而沉积柱 MD05-2904 的陆源物质输入则可能主要来源于华南大陆<sup>[10,24]</sup>。冰期(MIS2)时, 海平面下降, 南海北部大面积陆架出露, 由于温度下降, 出露的北部陆架上覆盖以蒿属、乔木科和莎草科为主的草原植被<sup>[37]</sup>, 因此沉积柱 MD05-2904 中  $ACL_{25-33}$  值反映出源区植被中草本植物相对木本植物占优势。

从图5和图6可以看出, DH-CL13 孔沉积柱记录了千年尺度的 Heinrich 冷事件(H1~H4), Heinrich 冷事件发生时, 长链正构烷烃占总正构烷烃的百分比( $\sum nC_{27+29+31+33}$ )显著升高, 反映出在极端冷事件时, 由于冬季风增强, 有利于风成陆源物质被搬运至海洋中沉积, 同时,  $nC_{31}/nC_{27}$  比值和  $ACL_{27-33}$  也相对升高, 说明在极端冷事件时, 沉积柱 DH-CL13 源区植被类型也发生了相应的变化, 此时草本植物相对木本植物比例有所增加。南海的 MIS3 被认为是一个气候不稳定、含有千年尺度的气候快速变化事件(如 Heinrich 事件)的弱暖期<sup>[38]</sup>, 可以看出 DH-CL13 孔沉积柱记录了 H3 和 H4 事件, 这与前人的研究结果基本一致<sup>[38]</sup>, 表明南海东沙海区与高纬度地区存在着

古气候的遥相关。

## 4 结 论

(1) MIS3 时期以来, 东沙海区沉积有机质具有海洋和陆地混合来源的特征, 以二端元模式计算的海洋有机碳的贡献百分比为 38.0%~84.2%。

(2) 全新世时期, 东沙海区由于受冲绳海槽黑潮分支的影响, 海洋初级生产力升高导致其沉积 TOC 为 MIS3 时期以来的最高值, 因此, 沉积柱 DH-CL13 的 TOC 没有表现出南海北部其他沉积柱常见的冰期高、间冰期低的特点。

(3) 正构烷烃的分子组成表明从 MIS3 时期向全新世转变的过程中, 南海东北部存在草本植物占比逐渐降低的趋势。沉积柱记录了千年尺度的 Heinrich 冷事件, 表明南海东沙海区与高纬度地区存在着古气候的遥相关。

## 参考文献(References):

- [1] Wang L J, Wang P X. Late Quaternary paleoceanography of the South China Sea: Glacial-interglacial contrast in an enclosed basin[J]. *Paleoceanography*, 1990, 5(1): 77-90.
- [2] Broecker W S, Andress M, Klas M, Bonani G, Wolfli W, Oeschger H. New evidence from the South China Sea for an abrupt termination of the last palacial period[J]. *Nature*, 1988, 333(6169): 156-158.
- [3] Thunell R C, Miao Q, Calvert S E, Pedersen T F. Glacial-Holocene biogenic sedimentation patterns in the South China Sea: Productivity variations and surface water  $pCO_2$ [J]. *Paleoceanography*, 1992, 7(2): 143-162.
- [4] Li D W, Zhao M X, Tian J, Li L. Comparison and implication of  $TEX_{86}$  and  $U_{37}^K$  temperature records over the last 356 kyr of ODP Site 1147 from the northern South China Sea[J].



- Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 2013, 376: 213–223.
- [5] Wang P X, Li Q Y, Tian J. Pleistocene paleoceanography of the South China Sea: Progress over the past 20 years[J]. Mar Geol, 2014, 352: 381–396.
- [6] 常晓红, 杨楚鹏, 刘芳, 廖泽文. 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[J]. 地球化学, 2014, 43(5): 538–546.  
Chang Xiao-hong, Yang Chu-peng, Liu Fang, Liao Ze-wen. Geochemical characteristics of sedimentary organic matter from the lower slope facies of northern South China Sea since the last glacial and significance[J]. Geochimica, 2014, 43(5): 538–546 (in Chinese with English abstract).
- [7] 周斌, 郑洪波, 杨文光, 韦刚健, 李丽, 王慧. 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[J]. 第四纪研究, 2011, 31(3): 498–505.  
Zhou Bin, Zheng Hong-bo, Yang Wen-guang, Wei Gang-jian, Li Li, Wang Hui. Organic carbon records since the last glacial period in the northern South China Sea sediments: Implications for vegetation and environmental changes[J]. Quatern Sci, 2011, 31(3): 498–505 (in Chinese with English abstract).
- [8] Jia G D, Peng P A. Burial of different types of organic carbon in Core 17962 from South China Sea since the last glacial period[J]. Quatern Res, 2002, 58(1): 93–100.
- [9] Liu Z F, Colin C, Li X J, Zhao Y L, Tuo S T, Chen Z, Siringan F P, Liu J T, Huang C Y, You C F, Huang K F. Clay mineral distribution in surface sediments of the northeastern South China Sea and surrounding fluvial drainage basins: Source and transport[J]. Mar Geol, 2010, 277(1–4): 48–60.
- [10] He J, Zhao M X, Li L, Wang P X, Ge H M. Sea surface temperature and terrestrial biomarker records of the last 260 ka of the core MD05-2904 from the northern South China Sea[J]. Chinese Sci Bull, 2008, 53(15): 2376–2384.
- [11] Emerson S, Hedges J I. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments[J]. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 1988, 3(5): 621–634.
- [12] Fontugne M R, Jouanneau J M. Modulation of the particulate organic carbon flux to the ocean by macrotidal estuary evidence from measurements of carbon isotopes in organic matter from the Gironde system[J]. Estuar Coast Shelf Sci, 1987, 24(3): 377–387.
- [13] 杨楚鹏, 刘芳, 常晓红, 廖泽文, 胡建芳, 李顺, 李学杰, 姚永坚. 30 ka 以来南海东北部陆坡底沉积有机质的长链正构烷烃特征及其古植被意义[J]. 第四纪研究, 2015, 35(4): 881–889.  
Yang Chu-peng, Liu Fang, Chang Xiao-hong, Liao Ze-wen, Hu Jian-fang, Li Shun, Li Xue-jie, Yao Yong-jian. 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 30 ka: Implication for paleovegetation[J]. Quatern Sci, 2015, 35(4): 881–889 (in Chinese with English abstract).
- [14] Jia G D, Peng P A. Temporal and spatial variations in signatures of sedimented organic matter in Lingding Bay (Pearl estuary), southern China[J]. Mar Chem, 2003, 82(1/2): 47–54.
- [15] Dou Y G, Yang S Y, Liu Z X, Shi X F, Li J, Yu H, Berne S. Sr-Nd isotopic constraints on terrigenous sediment provenances and Kuroshio Current variability in the Okinawa Trough during the late Quaternary[J]. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 2012, 356/366: 38–47.
- [16] Wang W T, Yu Z M, Song X X, Yuan Y Q, Wu Z X, Zhou P, Cao X H. Intrusion pattern of the offshore Kuroshio branch current and its effects on nutrient contributions in the East China Sea[J]. J Geophys Res Oceans, 2018, 123: 2116–2128.
- [17] Jian Z M, Wang P X, Saito Y, Wang J L, Pfaumann U, Oba T, Cheng X R. Holocene variability of the Kuroshio Current in the Okinawa Trough, northwestern Pacific Ocean[J]. Earth Planet Sci Lett, 2000, 184(1): 305–319.
- [18] Dou Y G, Yang S Y, Shi X F, Clift P D, Liu S F, Liu J H, Li C, Bi L, Zhao Y. Provenance weathering and erosion records in southern Okinawa Trough sediments since 28 ka: Geochemical and Sr-Nd-Pb isotopic evidences[J]. Chem Geol, 2016, 425: 93–109.
- [19] 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 Buchiren, He Juan. The characterizations and paleoceanographic significances of organic and inorganic carbon in northern south china sea during past 40 ka[J]. Mar Geol Quatern Geol, 2008, 28(6): 79–85 (in Chinese with English abstract).
- [20] Huang Y, Street-Perrott F A, Metcalfe S E, Brenner M, Moreland M, Freeman K H. Climate change as the dominant control on glacial-interglacial variation in C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> plant abundance[J]. Science, 2001, 293(5535): 1647–1651.
- [21] Hughen K A, Eglinton T I, Xu L, Makou M. Abrupt tropical vegetation response to rapid climate changes[J]. Science, 2004, 304(5679): 1955–1959.
- [22] Zhang Z H, Zhao M X, Lu H Y, Faiia A M. Lower temperature as the main cause of C<sub>4</sub> plant declines during the glacial periods on the Chinese Loess Plateau[J]. Earth Planet Sci Lett, 2003, 214(3/4): 467–481.
- [23] Ratnayake N P, Suzuki N, Okada M, Takagi M. The variations of stable carbon isotope ratio of land plant-derived *n*-alkanes in deep-sea sediments from the Bering Sea and the North Pacific Ocean during the last 250000 years[J]. Chem Geol, 2006, 228(4): 197–208.
- [24] 匡欢传, 周浩达, 胡建芳, 杨小强, 彭平安, 杨浩. 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[J]. 第四纪研究, 2013, 33(6): 1222–1233.  
Kuang Huan-chuan, Zhou Hao-da, Hu Jian-fang, Yang Xiao-qiang, Peng Ping-an, Yang Hao. Variations of *n*-alkanes and compound-specific carbon isotopes in sediment from Huguangyan Maar Lake during the last Glacial Maximum and Holocene optimum: Implications for paleovegetation[J]. Quatern Sci, 2013, 33(6): 1222–1233 (in Chinese with English abstract).
- [25] 郭金春, 刘清浩, 马海州, 胡建芳. 察尔汗盐湖正构烷烃和单体碳同位素分布特征及其古植被意义[J]. 地球化学, 2010, 39(6): 566–573.  
Guo Jin-chun, Liu Qing-hao, Ma Hai-zhou, Hu Jian-fang.

- Chemical and compound-specific carbon isotopic characteristics of *n*-alkanes in the Qarhan Salt Lake sediments and their paleovegetation significance[J]. *Geochimica*, 2010, 39(6): 566–573 (in Chinese with English abstract).
- [26] Zhang Z H, Zhao M X, Yang X D, Wang S M, Jiang X Z, Oldfield F, Eglinton G. A hydrocarbon biomarker record for the last 40 kyr of plant input to Lake Heqing, southwestern China[J]. *Org Geochem*, 2004, 35(5): 595–613.
- [27] Ficken K J, Li B, Swain D L, Eglinton G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes[J]. *Org Geochem*, 2000, 31(7/8): 745–749.
- [28] Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes[J]. *Science*, 1967, 156(3780): 1322–1335.
- [29] 盛国英, 张干, 傅家谟, 彭平安. 生物标志物及其古生物与古环境意义[M]//杨群. 分子古生物学原理与方法. 北京: 科学出版社, 2003: 96–147.
- Sheng Guo-ying, Zhang Gan, Fu Jia-mo, Peng Ping-an. Biomarkers and its paleontology and paleoenvironmental significances[M]//Yang Qun. *Molecular Paleontology Theory and Method*. Beijing: Science Press, 2003: 96–147 (in Chinese).
- [30] Castañeda I S, Schouten S. A review of molecular organic proxies for examining modern ancient lacustrine environments[J]. *Quatern Sci Rev*, 2011, 30(21/22): 2851–2891.
- [31] Gogou A, Bouloubassi I, Stephanou E G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments[J]. *Mar Chem*, 2000, 68(4): 265–282.
- [32] Mille G, Asia L, Guiliano M, Malleret L, Doumenq P. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France) [J]. *Marine Pollut Bull*, 2007, 54(5): 566–575.
- [33] Aloulou F, Kallel M, Dammak M, Elleuch B, Saliot A. Even-numbered *n*-alkanes/*n*-alkenes predominance in surface sediments of Gabes Gulf in Tunisia[J]. *Environ Earth Sci*, 2010, 61(1): 1–10.
- [34] Huang Y, Street-Perrott F A, Perrott R A, Metzger P, Eglinton G. Glacial-interglacial environmental changes inferred from molecular and compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  analyses of sediments from Sacred Lake, Mt. Kenya[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(9): 1383–1404.
- [35] Cranwell P A. Chain length distribution of *n*-alkane from lake sediments in relation to post glacial environmental change[J]. *Freshwat Biol*, 1973, 3(3): 259–265.
- [36] 刘丰豪, 胡建芳, 王伟铭, 童晓宁, 黄超, 廖伟森. 8.0 ka BP 以来长江中下游南漪湖沉积记录的正构烷烃及其单体碳同位素组成特征和古气候意义[J]. *地球化学*, 2018, 47(1): 89–100.
- Liu Feng-hao, Hu Jian-fang, Wang Wei-ming, Tong Xiao-ning, Huang Chao, Liao Wei-sen. Variations in the distribution and compound-specific stable carbon isotopic compositions of *n*-alkanes recorded in Lake Nanyi sediments from the Middle–Lower Yangtze Region since 8.0 ka BP and implications for the Paleoclimate[J]. *Geochimica*, 2018, 47(1): 89–100 (in Chinese with English abstract).
- [37] Luo Y L, Sun X J. Vegetation evolution and millennial-scale climatic fluctuations since last Glacial Maximum in pollen record from northern South China Sea[J]. *Chinese Sci Bull*, 2005, 50(8): 793–799.
- [38] 郑洪波, 杨文光, 贺娟, 梅西, 陈国成, 谢昕, 黄恩清, 苏翔, 乔培军. 南海的氧同位素 3 期[J]. *第四纪研究*, 2008, 28(1): 68–78.
- Zheng Hong-bo, Yang Wen-guang, He Juan, Mei Xi, Chen Guo-cheng, Xie Xin, Huang En-qing, Su Xiang, Qiao Pei-jun. Marine Isotope Stage3(MIS3) of South China Sea[J]. *Quatern Sci*, 2008, 28(1): 68–78 (in Chinese with English abstract).