南海南部近百万年来钙质超微化石氧、碳同位素记录

刘传联① 成鑫荣① 祝幼华② 田 军① 夏佩芬①

(①同济大学海洋地质教育部重点实验室, 上海 200092; ②中国科学院南京地质古生物研究所, 南京 210008.
E-mail: clliu@online.sh.cn)

摘要 对南海南部 ODP1143 站近百万年来钙质超微化石进行了氧、碳同位素分析, 结果表明, 超微化石δ^{18}O 比值与浮游有孔虫和底栖有孔虫δ^{18}O 比值呈同步变化, 但超微化石δ^{18}O 值较浮游有孔虫δ^{18}O 值平均高 1.869‰, 比底栖有孔虫δ^{18}O 值平均低 3.855‰. 超微化石δ^{13}C 值与浮游有孔虫和底栖有孔虫δ^{13}C 值之间相关性不明显, 三者存在系统差异. 超微化石δ^{13}C 值要比底栖有孔虫δ^{13}C 值平均高 0.756‰, 比浮游有孔虫δ^{13}C 值低 0.460‰. 在氧同位素 14~8 期之间, 超微化石δ^{13}C 值有一明显的高值段. 另外, 本次研究还发现超微化石δ^{13}C 值变化与 *Florisphaera profunda* 百分含量有很好的对应关系, 指示超微化石δ^{13}C 值可以作为表层海水古生产力变化的标志.

关键词 氧、碳同位素 钙质超微化石 南海

氧、碳稳定同位素分析是古海洋学研究的基本手段之一, 但分析的材料多以有孔虫为主[1]. 钙质超微化石是深海沉积中另一类重要的微体化石, 它较之有孔虫数量更多、分布更广、演化更迅速, 而且钙质超微浮游植物主要生活在海水透光层, 更能反映表层海水的温度、生产力等特征. 因此, 20 多年来, 不断有学者探索超微化石氧、碳同位素组分的古海洋学应用意义, 并且取得了显著的成果. 这些成果表现在两个方面: 一是通过对第四纪深海沉积中超微化石氧、碳同位素的分析, 发现超微化石氧、碳同位素比值与有孔虫氧、碳同位素比值之间有很好的对应关系[2~5]; 二是通过对室内饲养现代颗石藻(钙质超微浮游植物的一类)个体同位素的测试, 对其同位素的分馏机理、组成特征有了进一步的理解[6]. 这些研究还表明, 钙质超微化石氧、碳同位素分析确实具有极大的古海洋学应用潜力, 可以作为有孔虫稳定同位素分析的一种重要补充[7]. 本文以南海南部 ODP1143 站岩芯样品为材料, 对其近百万年来沉积中的钙质超微化石进行了氧、碳同位素分析, 并初步探讨了同位素成分特征所反映的古海洋学意义.

1 材料与方法

南海大洋钻探 1143 站位于南沙群岛的西北部(9°21.72′N, 113°17.11′E), 水深 2772 m, 共钻 A, B, C 3 个孔, 合成深度 512.4 m[8]. 本次只对上部 51.26 m 岩芯中的超微化石进行同位素分析. 该段岩芯已进行高分辨率有孔虫同位素分析, 样品平均间距 10 cm[9]. 超微化石氧、碳同位素分析采用与此相同的一套样品, 但样品平均间距为 30 cm (即 3 个有孔虫同位素分析样品中选一个), 共分析样品 164 个. 据有孔虫氧同位素地层学研究结果[9], 最老样品(51.26 m)的绝对年龄约为 1 Ma.

该段岩芯样品超微化石含量极为丰富, 平均每克沉积物中含 16×10^6 枚, 最高可达 53×10^6 枚, 最低也有 0.5×10^6 枚[10]. 但由于超微化石个体太小, 无法挑出单独的个体进行分析, 所以参考国外同行的做法[11,12], 选用粒径 4~25 μm 之间的颗粒作为超微化石组分来进行分析. 样品处理方法和步骤如下: 首先取一小块样品(约 5 mg)放在 100 mL 的烧杯中, 加入 pH 值为 9.4 的缓冲液 50 mL 浸泡 24 h; 之后把烧杯放在超声波仪中震荡 10 s, 用孔径 25 μm 的网筛和 pH 值为 9.4 的缓冲液冲洗过滤样品, 把小于 25 μm 沉积悬浮液冲洗到另一烧杯中; 接着把烧杯中的悬浮液沉淀 48 h, 把上面的清澈液体(小于 4 μm 的部分)用吸管吸掉剩下 4 ~ 25 μm 的部分; 最后把剩下的沉积物在 40° 温度下烘干供同位素分析.

对部分样品的扫描电子显微镜观察表明, 4~25 μm 组分中碳酸盐颗粒几乎全由钙质超微化石组成, 而且这些超微化石保存较好, 未发生明显的成岩作用. 其他仅有极微量的有孔虫碎片. 非碳酸盐颗粒含量也不高, 主要有石英、绿泥石、高岭石和云母组

成. 由于非超微化石组分含量极少, 不足以影响同位素的组成.

稳定同位素分析在同济大学海洋地质教育部重点实验室 Finnigan 公司 MAT252 质谱仪上进行. 取烘干样品 1 mg 左右(视样品碳酸盐含量不同略有差异)放入样品瓶中, 在 70℃温度下经磷酸溶解后放出 CO_2, 在稳定同位素比质谱仪上分析其中的氧、碳同位素比值($\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$). 分析精度用中国国家标准标样 GBW04405 检测, 标准偏差是: $\delta^{13}C$ 为 0.04‰, $\delta^{18}O$ 为 0.07‰, 与国际 PDB 尺度的衔接通过国际标样 NBS19 和 NBS18 进行.

2 分析结果

ODP1143 站 1 Ma 以来钙质超微化石氧、碳同位素记录及与浮游有孔虫、底栖有孔虫同位素的对比如图 1, 2 和表 1 所示. 氧、碳同位素具有不同的变化特征, 兹分别描述如下.

2.1 氧同位素特征

1143 站 1 Ma 以来钙质超微化石 $\delta^{18}O$ 值变化的最大特征就是与浮游有孔虫和底栖有孔虫 $\delta^{18}O$ 值变化趋势一致, 三者呈明显的正相关关系(图 1). 钙质超微化石 $\delta^{18}O$ 值高时, 浮游有孔虫和底栖有孔虫

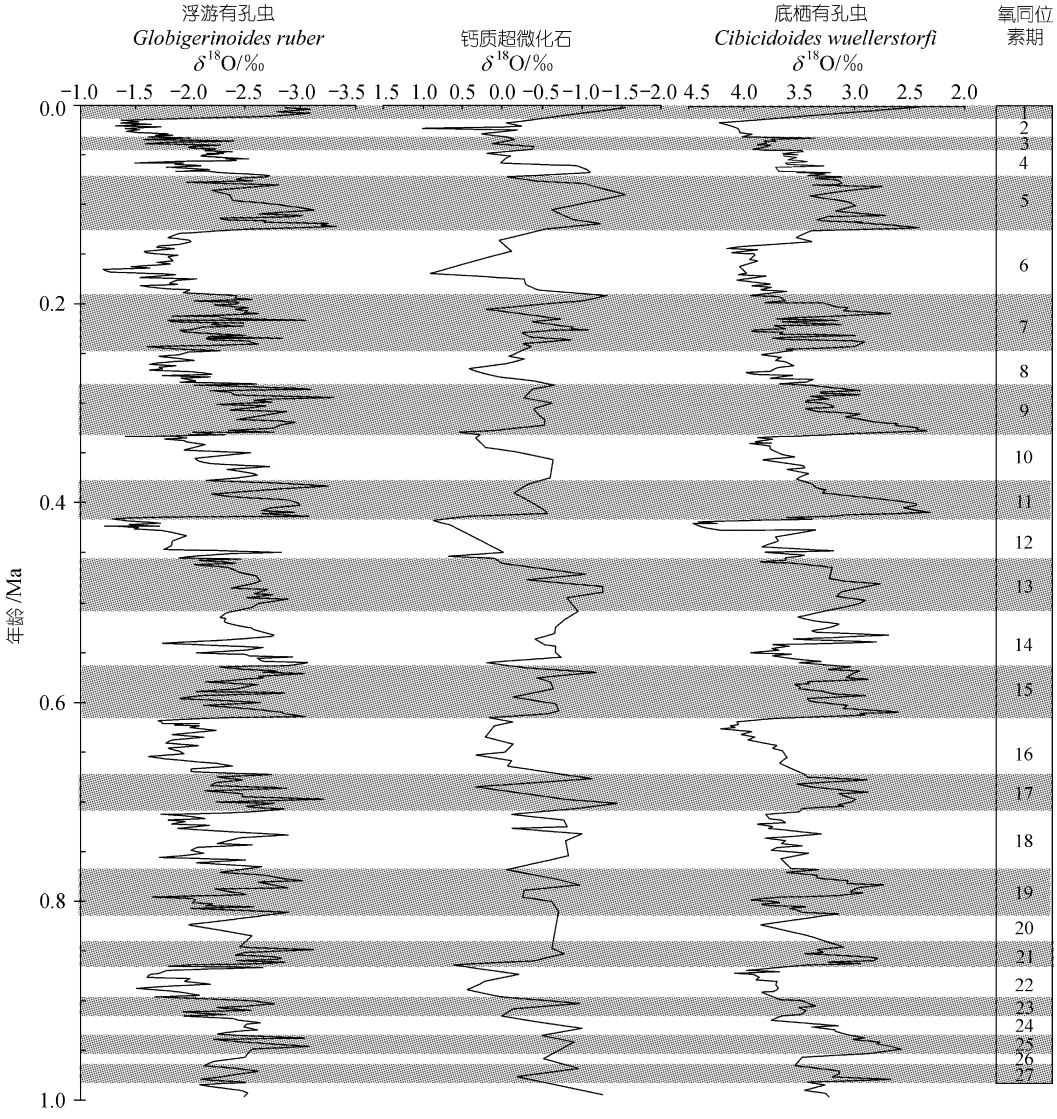


图 1 ODP1143 站 1 Ma 以来超微化石、浮游有孔虫和底栖有孔虫氧同位素变化对比图

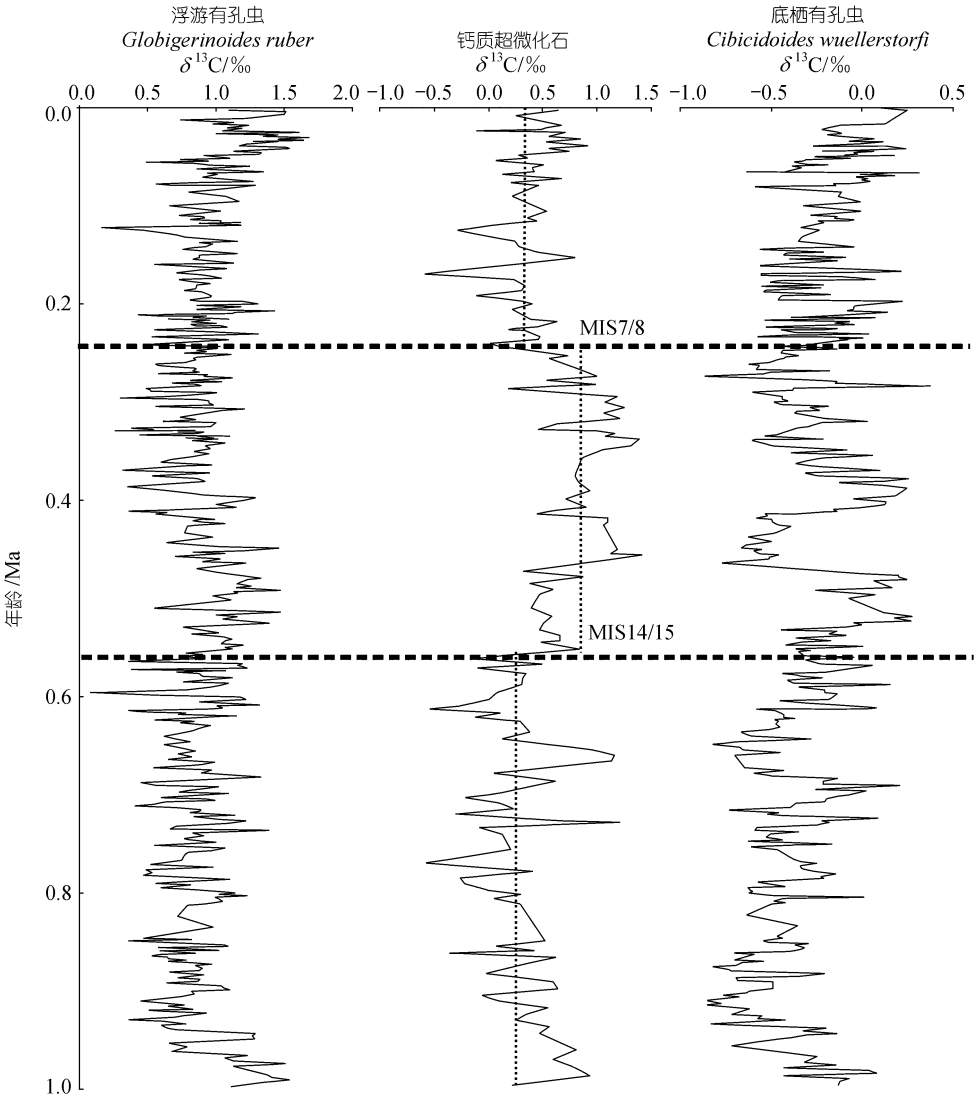


图 2 ODP1143 站 1 Ma 以来超微化石、浮游有孔虫和底栖有孔虫碳同位素变化对比图

δ^{18}O 值也高. 因此, 钙质超微化石δ^{18}O 值曲线也可以清晰地反映冰期-间冰期的气候波动. 1 Ma 以来, 同样可以划分出 27 个氧同位素期(MIS), 这与浮游有孔虫和底栖有孔虫氧同位素期的划分是一致的. 除了大的变化趋势一致以外, 在曲线形状与δ^{18}O 值变化幅度上, 钙质超微化石δ^{18}O 值也与浮游有孔虫和底栖有孔虫δ^{18}O 值相似. 如钙质超微化石δ^{18}O 值曲线也为“锯齿状”(冰期向间冰期的过渡为快速变化, 间冰期向冰期则为逐渐过渡), 在几个大的冰期如 MIS 2, 6 和 12, 钙质超微化石δ^{18}O 值同样偏正幅度大.

虽然超微化石、浮游有孔虫和底栖有孔虫δ^{18}O 值在变化趋势上一致, 但各自比值却有显著不同(表 1). 三者中以底栖有孔虫δ^{18}O 值最高, 从 2.308‰ ~ 4.459‰, 平均 3.467‰; 其次为超微化石, δ^{18}O 值为 −1.552‰~0.903‰, 平均 −0.388‰; 浮游有孔虫δ^{18}O 值最小, 为−3.322‰ ~ −1.202‰, 平均 − 2.258‰. 即超微化石氧同位素比浮游有孔虫氧同位素高 0.814‰ ~ 3.211‰, 平均高 1.869‰, 比底栖有孔虫低 5.001‰ ~ 2.789‰, 平均低 3.855‰.

2.2 碳同位素特征

与氧同位素相比, 1143 站 1 Ma 以来钙质超微化

石δ^{13}C 值与浮游有孔虫和底栖有孔虫δ^{13}C 值之间没有明显的相关性, 但三者在比值上也存在系统差异(图 2). 总体而言, 浮游有孔虫δ^{13}C 值最高, 其次是钙质超微化石, 底栖有孔虫δ^{13}C 值最低. 浮游有孔虫δ^{13}C 值变化范围为 0.296‰~1.541‰, 平均 0.919‰; 钙质超微化石δ^{13}C 值变化范围为–0.589‰ ~1.413‰, 平均 0.460‰; 底栖有孔虫δ^{13}C 值变化范围为 –0.818‰ ~ 0.372‰, 平均–0.297‰. 钙质超微化石δ^{13}C 值要比底栖有孔虫δ^{13}C 值平均高 0.756‰, 比浮游有孔虫δ^{13}C 值低 0.460‰.

除了和浮游有孔虫、底栖有孔虫碳同位素的系统差异外, 1143 站钙质超微化石δ^{13}C 值在垂向上也有明显的变化. 最突出的是在氧同位素 8~14 期之间, 超微化石δ^{13}C 值有一明显的高值段, 其平均值为 0.831‰, 而在这之上超微化石δ^{13}C 平均值为 0.366‰, 之下超微化石δ^{13}C 平均值为 0.274‰. 在氧同位素 14/15 期界限附近, 超微化石δ^{13}C 值突然升高, 从 –0.112‰ ~ 0.835‰, 升幅达 0.947‰; 而后超微化石δ^{13}C 值保持较高值, 直到氧同位素 7/8 期界限附近, 超微化石δ^{13}C 值又突然降低, 从 0.734‰ ~ 0.022‰, 下降 0.712‰. 超微化石碳同位素的这一特征在浮游有孔虫和底栖有孔虫δ^{13}C 值曲线上都不明显, 但就像下面将要讨论的那样, 氧同位素 8~14 期之间超微化石δ^{13}C 值明显增高, 也是世界其他海区超微化石碳同位素剖面所共有的特征.

表 1 1143 站 1 Ma 以来超微化石和有孔虫氧、碳同位素比值简表

		范围 /‰	平均值/‰
钙质超微化石(NNF)	δ^{18}O	–1.552 ~ 0.903	–0.388
	δ^{13}C	–0.589 ~ 1.413	0.460
底栖有孔虫(BF)	δ^{18}O	2.308 ~ 4.459	3.467
	δ^{13}C	–0.818 ~ 0.372	–0.297
浮游有孔虫(PF)	δ^{18}O	–3.322 ~ –1.202	–2.258
	δ^{13}C	0.296 ~ 1.541	0.919
$\Delta\delta^{18}$O	NNF-BF	–5.001 ~– 2.789	–3.855
	NNF-PF	0.814 ~ 3.211	1.869
$\Delta\delta^{13}$C	NNF-BF	–0.498 ~1.893	0.756
	NNF-PF	–1.437 ~ 0.884	–0.460

3 讨论

钙质超微化石氧同位素与同一样品浮游有孔虫和底栖有孔虫氧同位素的相关性并不是南海独有的特征, 在世界其他海区早有报道. 如 Anderson 等人[2]对加勒比海和东太平洋更新世钻孔钙质超微化石的氧同位素分析, 表明它们都与同一样品有孔虫氧同位素呈极强的相关关系. 加勒比海钻孔超微化石氧同位素与浮游有孔虫氧同位素之间的相关系数为 0.91, 东太平洋 DSDP82 站中为 0.79[2]. 再如 Margolis 等人[3]对整个新生代剖面钙质超微化石氧同位素的分析也表明它们与有孔虫氧同位素曲线平行. 类似的工作还有 Dudley 等人[12]对塔斯曼海南部 DSDP593 站第四纪钙质超微化石同位素的分析等等. 众所周知, 深海沉积中有孔虫与海水呈同位素平衡, 那么超微化石氧同位素与有孔虫氧同位素的相关是否意味着钙质超微化石也与海水呈同位素平衡? Dudley 等人[4,13,14]通过对 8 个现代常见颗石藻种的室内饲养试验, 发现颗石藻与其生活海水之间同位素并不平衡, 不同属种个体之间生命效应的影响极大. 他们首先从海水中分离出藻种, 然后放在不同的温度下(12, 16, 20, 24 和 28℃)批量培养. 培养液为盐度 33‰的海水, 营养水平为 f/2, 光线强度为 0.0.23 ly/min. 最后用离心器把颗石藻分离出, 烘干后进行同位素测试. 试验结果表明, 相对于平衡条件下沉淀的 $CaCO_3$ 的氧同位素值, 8 种颗石藻可以分成氧同位素“较高”和“较低”两组: 较高的种有 *Reticulofenestra sessilis*, *Emiliania huxleyi* 和 *Gephynocapsa oceanica*, 它们要比平衡条件下沉淀的 $CaCO_3$ 的δ^{18}O 高 1‰左右; 较低的有 *Calcidiscus leptoporus*, *Cricosphaera carterae*, *Syracosphaera pulchra*, *Umbilicosphaera hulburtiana* 和 *U.sibogae*, 平均低 2.5‰.

一般地, 由于底栖有孔虫生活在下部较冷水体中, 其δ^{18}O 值应该最高, 大多数颗石藻生活的水体比浮游有孔虫生活的水深更浅, 颗石藻的δ^{18}O 值应该比浮游有孔虫低. 但 1143 站超微化石氧同位素却比浮游有孔虫氧同位素平均高 1.869‰, 这可能是上述生命效应影响的结果. 扫描电子显微镜观察表明, 1143 站近百万年来沉积中的超微化石主要为 *Gephynocapsa*, *E. huxleyi* 和 *Florisphaera profunda*. 正如上述, *Gephynocapsa* 和 *E. huxleyi* 都是氧同位素较高的种, 所以超微化石氧同位素比同一样品浮游有孔虫氧同位素高. 在世界其他海区也有类似的情况, 如加勒比海第四纪钻孔中超微化石氧同位素比浮游有孔虫高 1.9‰ ~ 3.0‰(平均 2.4‰)[3]. Anderson 等人[2]在解释这一现象时也认为生命效应是造成这一现象的主要原因. 此外, 应该指出的是, 1143 站沉积中, *F. profunda* 百分含量相当高, 近百万年来, *F.*

profunda 平均含量约为 70%. 该种主要生活在水深 60~180m 的下透光带[15], 比浮游有孔虫生活水体要深, 温度要低, 这也可能是造成超微化石组分氧同位素高的一个原因.

虽然钙质超微化石与海水之间存在同位素不平衡, 但超微化石氧同位素与浮游有孔虫和底栖有孔虫氧同位素同步变化却是不争的事实. 这可能反映除了属种生命效应的系统影响之外, 环境仍然是控制超微化石氧同位素成分的另一主导因素, 从而导致超微化石氧同位素曲线也像有孔虫一样呈现有规律的变化. 因此, 超微化石氧同位素成分同样可以反映古气候变化的信息, 即也反映了第四纪冰期-间冰期的气候波动规律. 这也显示了钙质超微化石氧同位素在深海地层学上有极大的应用潜力. 如本次分析, 虽然超微化石同位素分析样品分辨率要低于有孔虫同位素分析样品分辨率, 但超微化石氧同位素曲线仍能清晰地显示冰期和间冰期的变化规律, 可以详细划分出氧同位素期.

相对于氧同位素研究, 对超微化石碳同位素的讨论较少. Margolis 等人[3]对新生代超微化石 δ^{13}C 值剖面的研究表明: 底栖有孔虫 δ^{13}C 值最低, 浮游有孔虫 δ^{13}C 值最高, 超微化石 δ^{13}C 值在两者之间. 这与 1143 站近百万年来超微化石 δ^{13}C 值的变化特征是一致的. 此外, 1143 站超微化石 δ^{13}C 值在氧同位素 8~ 14 期突然升高这一现象在世界其他海区也普遍存在. 如塔斯曼海南部 DSDP593 站 超微化石 δ^{13}C 值在氧同位素 8 期突然低 1.5‰, 而在氧同位素 14/15 期界限附近高 1.2‰[12]. Anderson 等人[16]在加勒比海钻孔中发现超微化石 δ^{13}C 值在氧同位素 8 期偏移了 –0.9‰, 在氧同位素 14 期偏移了+1.0‰. Schiffelbein 等人[17] 在西太平洋钻孔中也发现超微化石 δ^{13}C 值在氧同位素 8 和 14 期有同样的变化规律. 这些数据说明在全球范围内超微化石 δ^{13}C 值在氧同位素 14 期附近开始向高的方向偏移, 一直持续到氧同位素 8 期突然向低的方向偏移. 对这一现象的解释还有不同看法, 如 Dudley 等人[12]认为塔斯曼海南部 DSDP593 站超微化石 δ^{13}C 值与桥石类的丰度呈极好的相关关系(相关系数 r = 0.77), 于是得出 DSDP593 站超微化石 δ^{13}C 值大幅度的偏移(从–1.5‰ ~ –0.9‰), 至少部分是由于该类超微化石的生命效应影响的结果. 而 Anderson 等人[16]在加勒比海钻孔中发现超微化石 δ^{13}C 值偏移和桥石类丰度的变化没有明显的关系, 因此, 对这一解释持否定态度.

值得注意的是, 本次研究发现南海 ODP1143 站超微化石碳同位素变化与 *F. profunda* 百分含量有很好的对应关系. 如图 3 所示, *F. profunda* 百分含量高时, 超微化石 δ^{13}C 值低, *F. profunda* 百分含量低时, 超微化石 δ^{13}C 值高. 这一规律在氧同位素 8~14 期超微化石 δ^{13}C 高值段表现得最明显, 这一段是 1143 站 1 Ma 以来 *F. profunda* 百分含量最低的时期. *F. profunda* 百分含量是海水营养跃层变迁、表层海水生产力高、低的标志[18,19]. *F. profunda* 百分含量高, 说明海水营养跃层深, 表层生产力低; 而 *F. profunda* 百分含量低, 说明营养跃层浅, 表层高. 根据超微化石 δ^{13}C 值与 *F. profunda* 百分含量的这一关系, 可以初步推测超微化石 δ^{13}C 值可以作为表层海水古生产力变化的标志. 这也与 Goodney 等人[20]对印度洋表层沉积中颗石藻碳同位素的分析结果相一致. 他们认

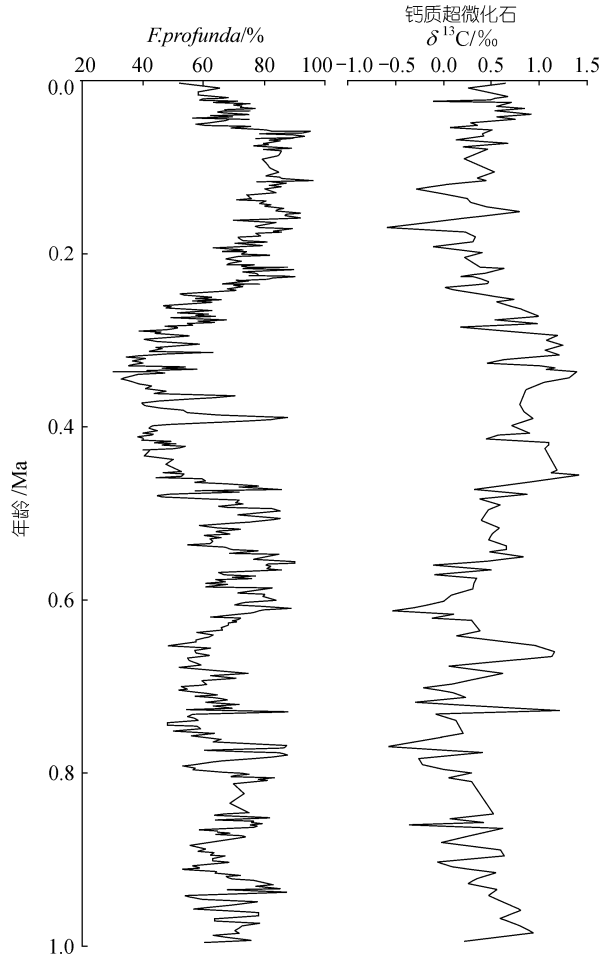


图 3 ODP1143 站超微化石碳同位素与 *F. profunda* 百分含量变化对比图

为虽然超微化石与海水之间碳同位素不平衡, 但超微化石 $\delta^{13}C$ 比值高、低主要受表层海水生产力的控制. 因此, 根据超微化石 $\delta^{13}C$ 值的变化可以得出 1143 站 1 Ma 以来表层海水生产力的相对变化. 在氧同位素 8~14 期之间是南海南部海区营养跃层最浅、表层海水生产力最高的时期. 由于生产力高, 浮游植物光合作用增强, 优先吸收较轻的 ^{12}C, 使得表层海水 ^{13}C 含量相对增高, 海水的 $\delta^{13}C$ 值升高, 所以其中沉淀的碳酸盐物质的 $\delta^{13}C$ 值也升高. 因为钙质超微化石生活在海水的透光层, 所以这一时期超微化石的 $\delta^{13}C$ 值高.

4 结论

南海 ODP1143 站近百万年来钙质超微化石氧、碳同位素分析结果表明: 超微化石氧同位素与浮游有孔虫和底栖有孔虫氧同位素有明显相关性, 超微化石氧同位素同样可以反映第四纪冰期-间冰期的气候变化. 因此可以用来进行古海洋、古气候研究并可用来进行氧同位素地层的划分和对比.

超微化石、浮游有孔虫和底栖有孔虫之间, 无论是 $\delta^{18}O$ 值还是 $\delta^{13}C$ 值又存在着差异性. 就 $\delta^{18}O$ 值而言, 底栖有孔虫最高(平均值为 3.467‰), 其次为超微化石(平均值为 – 0.388‰), 浮游有孔虫最低(平均值为 – 2.258‰); 而对于 $\delta^{13}C$ 值, 则是浮游有孔虫最高(平均值为 0.919‰), 超微化石次之(平均值为 0.460‰), 底栖有孔虫最低(平均值为 –0.297‰). 超微化石与有孔虫同位素之间的这种差异性可能是生命效应影响的结果.

1143 站钙质超微化石 $\delta^{13}C$ 值剖面还显示在氧同位素 8 ~ 14 期之间有一明显的高值段, 这与世界其他海区第四纪超微化石碳同位素剖面的特征相似. 此外, 超微化石 $\delta^{13}C$ 值与 *F. profunda* 百分含量之间的对应关系, 指示超微化石 $\delta^{13}C$ 值可以作为表层海水古生产力变化的标志.

致谢 本工作受国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000078502)和国家自然科学基金(批准号: 49999560)资助.

参 考 文 献

1 同济大学海洋地质系. 古海洋学概论. 上海: 同济大学出版社, 1989. 81~104
2 Anderson T F, Cole S A. The stable isotope geochemistry of marine coccoliths: A preliminary comparison with planktonic foraminifera. Journal of Foraminiferal Research, 1975, 5(3): 188 ~ 192
3 Margolis S V, Kroopnick P M, Goodney D E, et al. Oxygen and carbon isotopes from calcareous nannofossils as paleoceanographic indicators. Science, 1975, 189: 555~557
4 Dudley W C, Duplessy J C, Blackwelder P L, et al. Coccoliths in Pleistocene-Holocene nannofossil assemblages. Nature, 1980, 285(5762): 222~223
5 Anderson T F, Steinmetz J C. Isotopic and biostratigraphical records of calcareous nannofossils in a Pleistocene core. Nature, 1981, 294(5843): 741~744
6 Steinmetz J C. Stable isotopes in modern coccolithophores. In: Winter A, Siesser W G, eds. Coccolithophores. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 219~229
7 Ziveri P, Stoll H, Probert I, et al. Is stable isotope composition of coccolith carbonate an effective palaeoceanographic proxy? Journal of Nannoplankton Research, 2000, 22(2): 156~157
8 Wang P, Prell W L, Blum P, et al. Proceedings of the ODP, Initial Reports 184. Ocean Drilling Program. Lubbock: Texas A&M University, College Station, 2000. 1~103
9 汪品先, 田军, 成鑫荣. 第四纪冰期旋回转型在南沙深海的记录. 中国科学, 2001, D 辑, 31(10): 793~799
10 刘传联, 成鑫荣. 从超微化石看南沙海区近二百万年海水上层结构的变化. 中国科学, D 辑, 2001, 31(10): 834~839
11 Nelson C S, Hendy C H, Dudley W C. Quaternary isotope stratigraphy of Hole 593, Challenger Plateau, south Tasman Sea: Preliminary observations based on foraminifers and calcareous nannofossils. In: Kennett J P, von der Borch C C, eds. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washingtong: Volume X C, 1985. 1413~1424
12 Dudley W C, Nelson C S. Quaternary surface-water stable isotope signal from calcareous nannofossils at DSDP Site 593, southern Tasman Sea. Marine Micropaleontology, 1989, 13: 353~373
13 Dudley W C, Goodeny D E. Oxygen isotope content of coccoliths grown in culture. Deep-Sea Research, 1979, 26A: 495~503
14 Dudley W C, Blackwelder P, Brand L, et al. Stable isotopic composition of coccoliths. Marine Micropaleontology, 1986, 10: 1~8
15 Okada H, Honjo S. The distribution of oceanic coccolithophorids in the Pacific. Deep-Sea Res, 1973, 20: 355~374
16 Anderson T F, Steinmetz J C. Stable isotopes in calcareous nannofossils: Potential application to deep-sea paleoenvironmental reconstructions during the Quaternary. In: Meulenkamp J E, ed. Reconstruction of Marine Paleoenvironments. Utrecht Micropal Bull, 1983, 30: 189~204
17 Schiffelbein P A, Thierstein H R. Late Pleistocene coccolith isotope stratigraphy: Effects of floral change. EOS Trans Am Geophys Union, 1981, 62: 938
18 Molfino B, McIntyre A. Precessional forcing of nutricline dynamics in the Equatorial Atlantic. Science, 1990, 249: 766~769
19 Beaufort L, Lancelot Y, Camberlin P, et al. Insolation cycles as a major control of equatorial Indian Ocean primary production. Science, 1997, 278: 1451~1454
20 Goodney D E, Margolis S V, Dudley W C, et al. Oxygen and carbon isotopes of Recent calcareous nannofossils as paleoceanographic indicators. Marine Micropaleontology, 1980, 5: 31 ~ 42

(2001-07-25 收稿, 2001-09-30 收修改稿)