中国科学: 地球科学 2016 年 第 46 卷 第 6 期: 799 ~ 808
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文 生物有机指标在气候和环境变化研究中的应用进展专题

运用生物标志物研究全新世南黄海泥质区陆源有机质输入的变化

吴鹏[①②], 肖晓彤[①*], 陶舒琴[①③], 杨作升[④], 张海龙[①], 李莉[①], 赵美训[①†]

① 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100;
② 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 青岛 266071;
③ 国家海洋局第三海洋研究所, 厦门 361005;
④ 中国海洋大学海洋地质学院, 青岛 266100
* 通讯作者, E-mail: xtxiao@ouc.edu.cn
† 通讯作者, E-mail: maxzhao@ouc.edu.cn

收稿日期: 2015-11-08; 接受日期: 2016-01-21; 网络版发表日期: 2016-05-23
国家自然科学基金项目(批准号: 41221004)、国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室项目(编号: MRE201301)、国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2010CB428901)和高等学校学科创新引智计划项目(编号: B13030)资助

摘要 分析南黄海中部泥质区柱状样 ZY1 和 ZY3 中的生物标志物, 来研究全新世沉积有机质的来源和运输过程的变化. 根据海源生物标志物(菜子甾醇、甲藻甾醇和长链烯酮含量的总和(ΣPB, Phytoplankton Biomarker)和泉古醇(crenarchaeol))、陆源生物标志物(烷醇(Σ*n*-alkanols)和土壤厌氧细菌生物标志物(brGDGTs))以及 TMBR′和 BIT 指标, 重建了全新世黄海海源有机质(marine organic matter, MOM)和陆源有机质(terrestrial organic matter, TOM)的沉积历史. 结果表明海源有机质和陆源有机质的变化与陆地植被丰度、海洋浮游植物生产力和海洋环流系统的输运过程有关. 受海洋环流系统不断增强的影响, 全新世南黄海海源生物标志物含量呈增加趋势, 指示了海源有机质输入的增多. 陆源生物标志物含量变化波动较大, 揭示了影响黄海陆源有机质埋藏的因素可能更复杂: 早全新世(7200~6000cal a BP)陆源有机质输入量适中, 由于环流系统还未形成, 输运黄海陆源有机质有限, 但仍存在河流输运的陆源有机质. 中全新世(6000~3000cal a BP)陆源有机质含量较低, 陆源有机质供应的减少和环流系统输运的增强共同导致陆源生物标志物含量减少, 但是变化趋势比较稳定. 晚全新世(3000cal a BP 至今)南黄海陆源有机质增加, 原因是尽管陆地有机质的供应减少, 但由于环流系统增强, 输运较多陆源有机质至南黄海中部.

关键词 南黄海, 全新世, 生物标志物, 海源有机质, 陆源有机质

中文引用格式: 吴鹏, 肖晓彤, 陶舒琴, 杨作升, 张海龙, 李莉, 赵美训. 2016. 运用生物标志物研究全新世南黄海泥质区陆源有机质输入的变化. 中国科学: 地球科学, 46: 799–808, doi: 10.1360/07SCES-2015-0124
英文引用格式: Wu P, Xiao X T, Tao S Q, Yang Z S, Zhang H L, Li L, Zhao M X. 2016. Biomarker evidence for changes in terrestrial organic matter input into the Yellow Sea mud area during the Holocene. Science China Earth Sciences, 59: 1216–1224, doi: 10.1007/s11430-016-5283-y

© 2016《中国科学》杂志社

1 前言

研究海洋中有机质(organic matter)的变迁对理解海洋沉积物的陆源输入和全球碳循环具有重要意义(Pancost和Boot, 2004; Zhu等, 2013). 超过85%的沉积有机质埋藏在陆架区和三角洲区域(Hedges和Keil, 1995; Schlünz和Schneider, 2000), 剩余部分埋藏在高生产力区、远洋区和盆地中. 海洋沉积物中的有机质有海源和陆源两种类型, 其中, 在边缘海中陆源有机质尤为重要.

黄海是一个典型的半封闭型陆架海, 位于中国大陆与朝鲜半岛之间, 盛行东亚季风. 从温暖的早全新世至冷干的晚全新世, 东亚冬季风(East Asian Winter Monsoon)强度不断增强, 而东亚夏季风(East Asian Summer Monsoon)不断减弱(Wang等, 2005; Yancheva等, 2007). 黄海物理环境和生态系统受海洋流系的影响显著, 例如黄海暖流(Yellow Sea Warm Current)、黄海沿岸流(Yellow Sea Costal Current)、长江冲淡水(Changjiang Diluted Water)和朝鲜沿岸流(Korean Coastal Current)(图1). 黄海现代环流体系主要由黄海暖流和黄海沿岸流组成, 高温高盐的黄海暖流是黑潮(Kuroshio Current)的分支, 约6000cal a BP入侵黄海, 与黄海沿岸流共同组成现代环流系统(Kim和Kennett, 1998; Li等, 2009; Wang等, 2011; Xing等, 2012). 黄海沿岸流是风生表层流, 北风加强, 其强度增强; 黄海暖流是深层补偿流, 同样受北风强度的影响, 北风强度增加, 黄海暖流也增强, 进一步向北延伸(Naimie等, 2001; Yuan和Hsueh, 2010), 因此, 黄海现代环流体系受东亚冬季风(西北风向)影响(Wang等, 2011). 研究表明黄海现代环流体系自中晚全新世形成以来, 受东亚冬季风影响, 其强度不断增加. 水动力条件和气候的变化会影响黄海有机质的埋藏及来源(Xing等, 2012; Zhao等, 2013), 这些变化均记录在海洋沉积物中(Hu等, 2013).

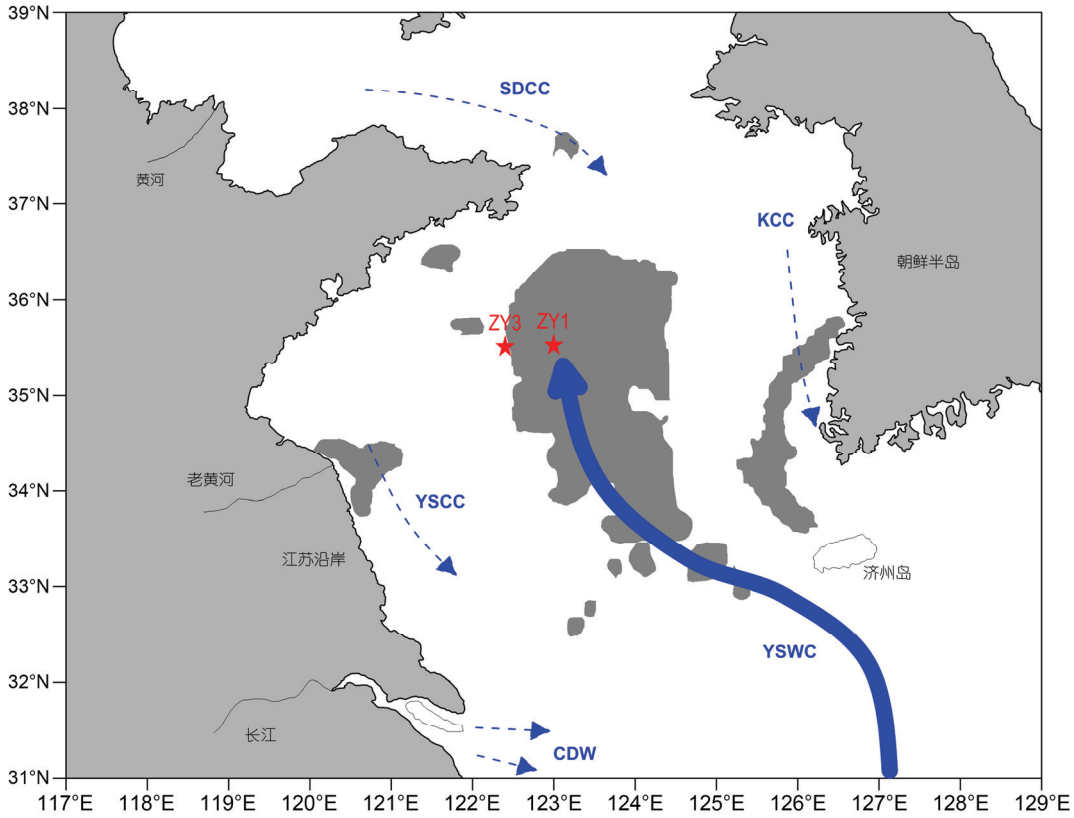

图 1 ZY1 和 ZY3 站位(★)及东黄海冬季表层环流图(改自 Zhao 等, 2013)

南黄海中部灰色区域指中心泥质区. YSWC, 黄海暖流; YSCC, 黄海沿岸流; KCC, 朝鲜沿岸流; SDCC, 山东沿岸流; CDW, 长江冲淡水

总有机质法和生物标志物法可以用于鉴定有机质的来源(Killops和Killops, 2005; Xing等, 2014). 例如, 在我国边缘海, 总有机质的C/N和δ^{13}C值已经成功用于分析海源有机质和陆源有机质在沉积物中所占比例(Yu等, 2010; Hu等, 2013). 而生物标志物来源专一, 可以区分海源有机质和陆源有机质(Pancost和Boot, 2004; Kim等, 2006; Weijers等, 2009; Xing等, 2011a, 2011b; Smith等, 2012). 烷醇(Σ*n*-alkanols)来源于陆地高等植物, 用作陆源生物标志物(Eglinton和Hamilton, 1967), 可以辨别海洋沉积物中的陆源输入(Zhao等, 2006; Xing等, 2011a, 2011b). 菜子甾醇、甲藻甾醇和长链烯酮分别由硅藻、甲藻和颗石藻产生, 用作浮游植物生物标志物, 来指示海源有机质(Volkman等, 1998; 丁玲等, 2010). TMBR′指数是基于生物标志物烷醇(Σ(C_{28}+C_{30}+C_{32}) *n*-alkanols)和海洋浮游植物生物标志物ΣPB (Phytoplankton Biomarker, 菜子甾醇、甲藻甾醇和长链烯酮总和)的比值提出的, 可以定量区分陆源和海源有机质的相对贡献(例如, Xing等, 2011a, 2011b, 2014). GDGTs是古菌和细菌细胞膜类脂, 前者为类异戊二烯GDGTs (isoprenoid GDGTs, iGDGTs), 后者为支链GDGTs (branched GDGTs, brGDGTs). 两者都已经广泛应用于有机质的来源研究(Schouten等, 2002, 2009, 2013; Zhao等, 2006; 赵美训等, 2011; Ge等, 2014). iGDGTs和brGDGTs之间的比值得到BIT指标(图2), 可以定量区分河流输入的土壤有机质对总有机质的相对贡献(Damsté等, 2002; Hopmans等, 2004; Weijers等, 2006). 老黄河口附近表层沉积物中BIT值较高, 黄海BIT值较低, 进一步验证了BIT值是区分土壤有机质对总有机质相对贡献的可靠指标(Xing等, 2014). TMBR′值和BIT值已经成功用于估算海洋沉积物中陆源有机质的输入, 例如东海(Xing等, 2011b; Fan等, 2014), 而关于两指标在黄海的应用鲜有报道.

前人关于黄海有机质来源和输运过程的研究主要集中在时空变化方面, 例如南黄海表层沉积物中有机质的来源和时空变化(Xing等, 2011a, 2014). Zhao等(2013)研究报道了中晚全新世南黄海泥质区海洋浮游植物生物量的变化. 然而, 更多长时间尺度(例如全新世时期)和高分辨率的记录还有待于进一步补充, 来完善黄海有机质来源的研究. 本文通过呈现南黄海中部泥质区两个高分辨率的柱状样记录, 研究全新世以来有机质的来源和变化特征. 我们旨在探讨有机质的来源, 尤其是黄海环流系统对有机物的搬运和沉积的影响, 为更好地理解地质时间尺度上海陆间的相互作用提供依据(Li等, 2009; Xing等, 2012; Yuan等, 2013; Ge等, 2014).

2　材料和方法

2.1　材料

活塞柱ZY1(35°31′N, 123°E; 水深70.3m)和ZY3(35°31′N, 122°24′E; 水深56.0m)(图1)于2006年由中国海洋大学“东方红2号”海洋调查船取自南黄海中部泥质区. 在实验室中, ZY1柱状样(长度395cm)按1cm间隔进行分样; ZY3柱状样(长度380cm)前6cm按2cm间隔分样, 6~180cm之间按1cm间隔分样, 从180cm至底部按4cm间隔分样.

2.2　生物标志物分析

本文生物标志物的分析和数据处理均在中国海洋大学有机地球化学实验室完成. 取2g冷冻样品加入二氯甲烷和甲醇萃取液(*v*/*v*=3∶1)和内标19醇和C_{46} GDGT, 超声萃取4次. 萃取液经KOH甲醇溶液水解后, 过硅胶柱分离, 由正己烷洗脱得到非极性组分

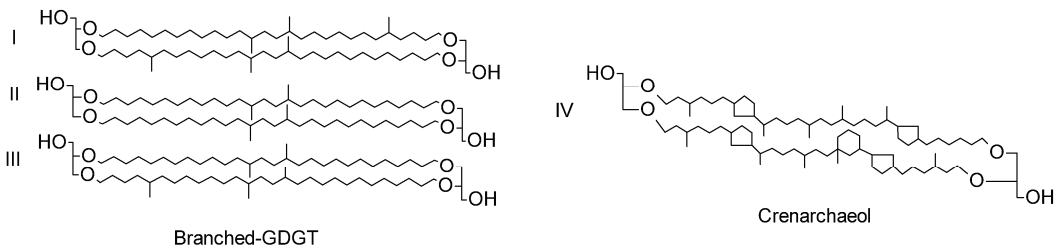

图 2　BrGDGTs 和 crenarchaeol 的分子结构

(含烷烃). 剩余部分由甲醇和二氯甲烷混合液洗脱(v/v=95∶5), 得到中性组分(含甾醇和直链醇类)后, 分成两部分进行处理. 中性组分(包括烷醇、烯酮、菜子甾醇和甲藻甾醇)经氮吹富集和N, O-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA)衍生化处理后上机分析. 对处理好的样品用气相色谱-质谱仪(GC-MS)定性分析, 所用载气为氦气; 用气相色谱定量(Agilent 6890N), 所用载气为氢气. 所用色谱柱为HP-1 (50m×0.32μm×0.17μm). 柱箱初始炉温为80℃保持1min, 以25℃/min至200℃, 再以4℃/min至250℃, 以1.7℃/min至300℃, 然后在该温度上维持10min, 最后以5℃/min至310℃维持8min. 载气流速设定为1.3mL/min. 生物标志物含量通过目标峰面积与内标19醇浓度和峰面积进行计算后得到. TMBR′(陆源和海源生物标志物的比值)是基于烷醇($\Sigma(C_{28}+C_{30}+C_{32})$ *n*-alkanols)和浮游植物生物标志物(菜子甾醇、甲藻甾醇和长链烯酮总和)之间的比值提出的参数(式(1)).

$$TMBR'=\Sigma(C_{28}+C_{30}+C_{32})n\text{-alkanols}/(\Sigma(C_{28}+C_{30}+C_{32})\ n\text{-alkanols}+\Sigma(A+B+D)), \quad (1)$$

式中, A、B和D分别代表长链烯酮、菜子甾醇和甲藻甾醇.

另一中性组分用于GDGTs的测定. 氮吹吹干后, 加入正己烷/异丙醇(v/v=95∶5)溶液定容, 通过PTFE膜过滤(0.45μm). GDGTs分析应用高效液相色谱-质谱联用仪(Agilent1200/Waters-Quattro Ultima Pt)大气压化学电离源(APCI). GTGDs洗脱所用色谱柱为正相键合相色谱柱(prevail cyano, 150mm×2.1mm). 流动相的梯度洗脱程序如下: 起始为正己烷和异丙醇(v/v=99∶1), 流速设置为0.2mL/min, 维持5min, 然后45min内流动相异丙醇含量逐渐增加到1.8%. 质谱仪设定条件如下: 雾化器(MS) 60psi, 汽化器400℃, 氮气流速600L/h, 锥孔气80L/h, APCI温度550℃. 由于选择性离子扫描模式(SIR)具有较好的重现性和较低的信噪比, 使用选择性离子扫描模式(SIR)扫描分子离子峰. SIM扫描离子峰$[M+H]^+$: crenarchaeol (GDGT IV) (m/z 1292), brGDGTs (GDGT I+GDGT II+GDGT III) (m/z 1050、1036和1022), 每个离子峰的滞留时间为100ms. GDGTs浓度计算时采用内标法定量计算, 通过目标峰面积与内标C_{46} GDGT浓度和峰面积计算(Huguet等, 2006). 本实验的相对标准偏差小于10%. 所测定的brGDGTs和crenarchaeol结构如图2所示. BIT值定义(Hopmans等, 2004)为

$$BIT=(I+II+III)/(I+II+III+IV). \quad (2)$$

3 结果

3.1 测年

ZY1和ZY3使用底栖有孔虫进行AMS ^{14}C年代测试(表1; Hu等, 2012).

3.2 ZY3 柱状样中生物标志物

根据ZY3柱状样中生物标志物及指标的变化, 将过去7200年以来ZY3柱状样的结果分成三个时间段进行比较描述.

7200~6000cal a BP期间, 陆源生物标志物烷醇总量变化范围是986~1392ng/g(沉积物干重ng/g, 下文中均使用ng/g), 整体变化不大; ΣPB含量较低(414~1106ng/g), 呈不断增加趋势; 因此TMBR′值呈逐渐

表 1 南黄海中部泥质区 ZY-1、ZY-2 和 ZY-3 孔测年数据(混合底栖有孔虫)[a)]

钻孔号	实验室编号	深度(cm)	^{14}C年龄(a BP)	日历年龄(cal a BP)	2δ
ZY-1	271482	45	1500±40	1049	948~1159
	271483	155	2750±40	2466	2337~2614
	271484	275	3820±40	3768	3643~3883
	271485	375	5270±50	5632	5518~5750
ZY-3	271486	26	2670±40	2364	2270~2502
	271487	65	3480±40	3364	3253~3458
	271488	168	4860±40	5166	5029~5286
	271489	259	6500±50	7010	6875~7149

a) 在两柱状样中, 分别利用4个AMS ^{14}C年龄获得连续的沉积速率. ZY1柱状样底部年龄约6000a, 沉积速率变化范围43~92cm/ka (平均值为67cm/ka); ZY3柱状样底部年龄约7000a, 沉积速率变化范围11~104cm/ka(平均值为51cm/ka)

降低趋势, 但是整体比中晚全新世都高(0.54~0.71, 图3a~c). BrGDGT含量略有增加(22~96ng/g; 图3e), 最低值(平滑后数据)出现在7000cal a BP. Crenarchaeol含量较低, 但在6025cal a BP急剧增加, 最大值至903ng/g(图3f). BIT值(0.07~0.16; 图3g)略有增加, 最低值为0.07, 出现在6025cal a BP; SST值(5.7~17.8℃)在7200~6000cal a BP期间较高.

6000~3000cal a BP期间, Σ*n*-alkanols和ΣPB的沉积记录分成两段. 6000~3800cal a BP, Σ*n*-alkanols和ΣPB变化范围分别是204~1019和757~1574ng/g(图3a和b), 整体看两者均未表现出明显的变化趋势. TMBR′值变化范围是0.3~0.72, 在6000~3800cal a BP期间呈现降低趋势. 3800~3000cal a BP期间, 三个参数变化较大. 3800~3500cal a BP, Σ*n*-alkanols和ΣPB含量较低, 在3617cal a BP达到高值, 在3500 cal a BP出现低值. 整体来看, 在6000~3000cal a BP期间, brGDGTs值和crenarchaeol含量均呈减小趋势, 而BIT值呈略微增加趋势. Crenarchaeol有一个例外的高值点, 即在3565cal a BP达到高值(3278ng/g). SST值在13.6~17.4℃范围内大幅度波动, 在约4100cal a BP出现最低值(13.6℃).

过去3000年以来, Σ*n*-alkanols (895~1704ng/g)、ΣPB (744~2121ng/g)、brGDGTs(18~104ng/g)和crenarchaeol (166~903ng/g)含量均呈增加趋势(图3). TMBR′和BIT值变化范围分别是0.40~0.67和0.09~0.19, 呈减少趋势, 波动幅度较小. 3000年以来, SST值变化较小.

3.3　ZY1 柱状样中生物标志物

6000~2700cal a BP期间, Σ*n*-alkanols(684~1505 ng/g)和ΣPB(286~718ng/g)相比过去2700年期间含量较低, 变化趋势不明显. 从2700cal a BP至今, 两者变化相似, 均呈上升趋势. 6000~2700cal a BP期间, TMBR′值(0.43~0.55)较高, 之后呈明显降低趋势. SST平均值在6000~2700cal a BP期间较低(15.6℃), 从2700cal a BP至今其平均值较高(16.4℃), 在2700 cal a BP处急剧增加(图4d).

4　讨论

由于南黄海复杂的自然环境, 中心泥质区有机质来源不同. 海源有机质主要来自水体中浮游植物初级生产力(Xing等, 2011a). 陆源有机质主要来源为

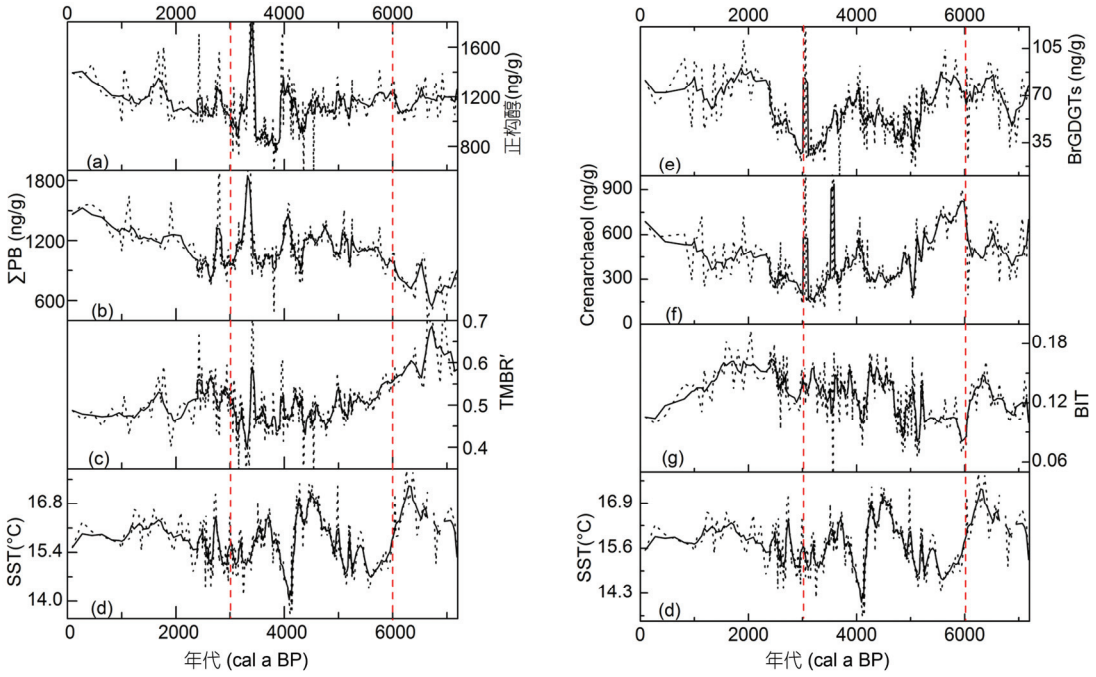

图 3　7200 年来 ZY3 站位生物标志物及相关指数的沉积记录

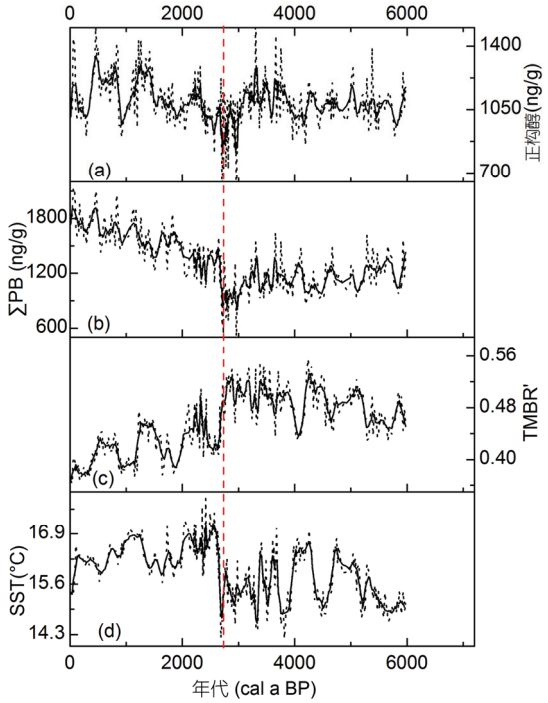

图 4　6000 年来 ZY1 站位生物标志物及相关指数的沉积记录

黄海附近河流, 主要是来自老黄河、现代黄河和长江. 然后, 通过黄海水动力过程(主要包括黄海暖流和黄海沿岸流)搬运至沉积中心(Yang等, 2003; Yang和Liu, 2007; Dong等, 2011; Zhou等, 2015). 另外, 黄海暖流和黄海沿岸流相互作用, 为有机质提供一个稳定的低能沉积环境, 有利于细颗粒的幅聚(申顺喜等, 1993; Yang和Liu, 2007; Li等, 2012). 作为现代环流系统的驱动因素, 东亚冬季风相对早全新世在中晚全新世逐渐增强(Yancheva等, 2007), 黄海暖流和黄海沿岸流也随之加强. 研究表明, 自中全新世以来, 不断加强的现代环流体系, 对海洋初级生产力和陆源物质的输运有重要作用(Zhang等, 2009).

4.1　早全新世(7200~6000cal a BP)

早全新世, ZY3中的ΣPB和crenarchaeol沉积记录指示出南黄海沉积物中海源有机质含量较低(图3), 这与相邻站位YE-2的浮游植物生物标志物重建结果一致(Xing等, 2012). 海源有机质作为初级生产力的指标, 主要受控于黄海暖流和黄海沿岸流的变化(Zhao等, 2013). 黄海暖流向北流, 黄海沿岸流向南流, 两者相遇形成明显的温盐峰(Yang等, 2003; Xiang等, 2008; Xing等, 2012), 在峰区处存在上升流和营养盐的聚集, 有利于浮游植物的生长, 促进初级生产力提高(Savidge, 1976; Zhang等, 2009). 但是, 在早全新世期间, 黄海暖流还未进入黄海(Xiang等, 2008), 现代环流体系还未形成, 初级生产力较低, 致使海源有机质含量较低.

与中全新世低含量和晚全新世高含量相比, 早全新世ZY3中Σ*n*-alkanols和brGDGTs的记录指示出, 早全新世陆源有机质含量适中(图3a和e). 这是由几个原因造成的: 首先, 该时期中国气候温暖湿润(王绍武, 2009; Li, 2013), 适合高等陆地植物生长, 提供足够供给的陆源有机质. 第二, 环境条件有利于陆源有机质搬运至南黄海中部. 该时期南黄海海平面较低(刘健等, 1999), 研究站位离河口较近, 有利于河流输入较多陆源有机质沉积至南黄海中部. 前人研究结果显示, 早全新世南黄海盐度较低, 正是由于淡水输入增加所致, 该结果与本文一致(Xiang等, 2008; 王昊寅等, 2013). 另一方面, 直至大约6000 cal a BP, 黄海暖流还未进入黄海, 现代环流体系并未形成, 对陆源有机质搬运过程影响不大(Xiang等, 2008). 相似地, Wang等(2014)报道指出, 早全新世黄海暖流并不能控制南黄海中心泥质区的形成. 综上所述, 考虑到早全新世环流体系还未形成, 不利于陆源有机质的搬运, 海洋沉积物中陆源有机质适中含量是由于较高的陆源供应和河流的直接搬运共同作用的结果.

早全新世TMBR′值(0.60; 表2)比中晚全新世高, 反映出早全新世陆源有机质对总有机质的贡献较高, 这与相近站位YE-2的结果一致(Xing等, 2012). 早全新世BIT值(0.12)比TMBR′值低(表2), 可能是由于二者指示意义的差异造成的. 前人研究显示, 老黄河口附近表层沉积物的TMBR′值和BIT值相当, 但是在远离河口区TMBR′值比BIT大得多(Xing等, 2014). 因此BIT值被用于指示由河流输入的土壤有机质(Xing等, 2014), 而在河口外BIT值小于0.2(Zhu等, 2013). 另外, TMBR′值指示了通过河流和风尘两种途径进入海洋的土壤和植被有机质. 在南黄海中部, TMBR′值明显高于BIT值(Xing等, 2014). 因此, 本文研究结果表明由河流直接输入调查站位的陆源有机质是有限的.

4.2　中全新世(6000~3000cal a BP)

中全新世初期(6000cal a BP), ZY3中的ΣPB和

表 2　不同时间段生物标志物和指数的平均值

钻孔号	时间段	Σ*n*-alkanol (ng/g)	ΣPB (ng/g)	TMBR′	BrGDGTs (ng/g)	Crenarchaeol (ng/g)	BIT	SST (℃)
ZY3	7200~6000cal a BP	486	774	0.60	70	506	0.12	16.5
	6000~3000cal a BP	477	1138	0.49	55	417	0.12	15.7
	3000cal a BP至今	604	1114	0.51	63	390	0.14	15.7
ZY1	6000~2700cal a BP	1071	1118	0.49	–	–	–	15.6
	2700cal a BP至今	1108	1490	0.43	–	–	–	16.4

crenarchaeol含量较高, 表明海洋初级生产力增加(图3b和f). 在接下来的时期, ΣPB值保持较高水平, 而crenarcheaol值呈降低趋势, 反映出这些生物标志物具有不同的来源(Volkman等, 1998; Huguet等, 2009; Schouten等, 2009, 2013). 由于ΣPB主要反映的是浮游植物生产力, 可以用来讨论海源有机质的变化. 该时期ZY1中的ΣPB值与ZY3相当(表2), 指示出该时期海洋浮游植物生产力较高. 中全新世初期, 现代环流体系的初步形成, 海洋初级生产力增加; 在中全新世期间较高的海源有机质是由于现代环流体系受较强的东亚冬季风驱动而保持强度持续所致. 然而在同一柱状样中由粒度数据重建的结果显示整个全新世东亚冬季风不断减弱(Hu等, 2012), 这与本文由生物标志物重建的东亚冬季风演化结果不一致. 但是, 由东海柱状样中粒度沉积记录得出结论为, 7600~5100 cal a BP, 东亚冬季风强度适中; 5100~1700cal a BP, 东亚冬季风不断增强(肖尚斌等, 2005), 这与本文研究结果一致. 自6000~5000cal a BP以来, 与ZY1和ZY3临近站位YE-2中的海洋初级生产力逐渐增加(Xing等, 2012), 与本文ΣPB记录相似.

与早全新世和晚全新世相比, 中全新世Σ*n*-alkanols和brGDGTs沉积记录显示陆源有机质含量较低但是变化趋势稳定, 这是由于气候和水动力条件变化引起的. 中全新世, 中国气候较早全新世干燥(王绍武, 2009), 植被覆盖率低致使陆源有机质供应减少. 另外, 黄河改道对陆源有机质的搬运有重要影响. 报道指出, 大约6000cal a BP以前, 黄河直接输入到黄海, 在约6000cal a BP到1128 AD期间, 黄河口改道至渤海(Liu等, 2004; Xiang等, 2008; Fang等, 2013; Hu等, 2014). 因此, 中全新世期间无河流直接输入黄海, 陆源有机质供应减少. 黄河输入的陆源有机物质沉积至山东半岛北岸, 易于产生再悬浮, 可以被黄海沿岸流输运至南黄海(Yang和Liu, 2007; Zhou等, 2015). 随着全新世东亚冬季风的增强, 黄河沿岸流不断加强(肖尚斌等, 2005; Yancheva等, 2007), 与早全新相比, 中全新世黄河沿岸流会搬运更多黄河源的再悬浮物质沉积至南黄海中部. 因此, ZY3和ZY1中的Σ*n*-alkanols含量较低, 是由减少的陆源有机质供应和增强的黄河沿岸流搬运两者相互作用造成的. 而陆源生物标志物brGDGTs和Σ*n*-alkanols之间的差别可能是由两生物标志物的不同来源引起的.

ZY1和ZY3柱状样的TMBR′值相当, 且ZY3柱状样中全新世TMBR′值较早全新世低. 因此, 这些指标均指示出中全新世陆源有机质对总有机质的贡献减少.

4.3　晚全新世(3000cal a BP 至今)

晚全新世, 两个柱状样ZY1和ZY3中ΣPB和crenarcheaol沉积记录指示出海洋初级生产力和海源有机质的增加. 这是由于南黄海东亚冬季风增强, 湍流混合加强, 真光层营养盐增加, 促进了海洋浮游植物的生长(Yancheva等, 2007; Jin等, 2013; Zhao等, 2013). 自3000 cal a BP以来, 邻近站位ZY2中浮游植物生产力和SST值显著增加, 变化趋势与本文研究结果一致(Zhao等, 2013; Wang等, 2011). 然而, ZY1中ΣPB增加幅度大于ZY3柱状样, 是由两者位置不同引起的. 与ZY3站位相比, ZY1站位更接近海洋峰, 易受到上升流及海洋峰区的影响, 致使ZY1站位浮游植物生产力和海源有机质含量较大(图3和4). 同样, 晚全新世ZY1站位的SST值比ZY3站位高(图3d和4d).

尽管在晚全新世陆源有机质来源供应减少, 但是ZY1和ZY3中Σ*n*-alkanols以及ZY3中brGDGTs含量均指示了晚全新世陆源有机质含量高于中全新世. 原因是, 一方面在该时期气候干冷, 陆地植被减少

(王绍武, 2009; Li, 2013), 导致由河流输入到南黄海中部的陆源有机质供应减少; 另一方面, 3000年以来东亚冬季风增强, 驱动现代环流系统加强(Yancheva等, 2007), 搬运更多的陆源有机质至南黄海中部站位. 另外, 长江口的部分沉积物也能随着增强的环流进入黄海(Yang等, 2003), 导致陆源有机质含量增高. 总体看, 晚全新世陆源有机质增加主要受控于较强的环流体系.

尽管晚全新世陆源有机质增加, 但是ZY3中TMBR′值与中全新世相当, 这是由于Σ*n*-alkanols和ΣPB同时增加引起的. 相反, ZY1站位TMBR′值比中全新世略低. 尽管陆源有机质指标呈增大趋势, 在两柱状样中, TMBR′值在晚全新世均减少, 这是由于海源有机质增加幅度较陆源有机质更大. 与ZY3相比, ZY1站位TMBR′值减少幅度较大, 可能是由于ZY1站位中ΣPB较*n*-alkanols增加幅度更大造成的, 原因是ZY1站位更接近海洋峰, 浮游植物生产力和海源有机质输入较多.

5 结论

在南黄海, 全新世海源有机质的变化主要与受环流体系形成和强度控制的初级生产力有关. 而陆源有机质的变化受控于陆地植被供应、河流的直接搬运和环流体系的再输运三个方面. 因此, 陆源有机质的变化受海-陆间相互作用的影响.

(1) 早全新世(7200~6000cal a BP), 由于控制海源有机质含量的环流体系未形成, 南黄海沉积物中海源有机质含量比中晚全新世低; 而陆源有机质含量适中, 低于中全新世, 高于晚全新世. 该时期由陆地植被供应的陆源有机质量多, 同时由河流输入研究区域的强度大, 补偿了由于环流体系还未形成而缺少的对陆源有机质的搬运.

(2) 中全新世(6000~3000cal a BP), 由于黄海暖流侵入黄海, 现代环流系统建立, 致使初级生产力提高, 海源有机质含量较早全新世有所增加. 而陆源有机质含量较全新世早期减少, 这是陆地供应量减少与受东亚冬季风驱动而加强的环流系统搬运平衡后的结果.

(3) 晚全新世(3000cal a BP至今), 海源有机质含量增加, 这与受东亚冬季风影响的环流系统进一步增强有关. 在该时期即使陆源供应减少, 受黄海沿岸流搬运作用加强的影响, 陆源有机质较早中全新世仍出现增加趋势.

致谢 感谢周立平博士对AMS ^{14}C的测定给予的帮助. 衷心感谢两位审稿专家提出的修改意见和建议.

参考文献

丁玲, 邢磊, 赵美训. 2010. 生物标志物重建浮游植物生产力及群落结构研究进展. 地球科学进展, 25: 981–989

刘健, 李绍全, 王圣洁, 杨子赓, 葛宗诗. 1999. 末次冰消期以来黄海海平面变化与黄海暖流的形成. 海洋地质与第四纪地质, 24: 19–30

申顺喜, 陈丽蓉, 高良, 李安春. 1993. 南黄海冷涡沉积和通道沉积的发现. 海洋与湖沼, 24: 563–570

王绍武. 2009. 全新世气候. 气候变化研究进展, 25: 247–248

王昊寅, 刘东生, 龙海燕. 2013. 南黄海泥质区YS01A孔有孔虫及其环境意义. 海洋湖沼通报, 2: 127–134

肖尚斌, 李安春, 陈木宏, 刘敬圃, 蒋富清, 李铁刚, 谢强, 向荣, 陈忠. 2005. 近8ka东亚冬季风变化的东海内陆架泥质沉积记录. 地球科学, 30: 573–581

赵美训, 高文献, 邢磊, 张玉琢, 李莉, 刘健. 2011. 老黄河口海区表层沉积物有机质来源BIT指标估算. 海洋地质与第四纪地质, 31: 29–37

Damsté J S S, Schouten S, Hopmans E C, van Duin A C, Geenevasen J A. 2002. Crenarchaeol the characteristic core Glycerol Dibiphytanyl Glycerol Tetraether membrane lipid of cosmopolitan pelagic crenarchaeota. J Lipid Res, 43: 1641–1651

Dong L X, Guan W B, Chen Q, Li X H, Liu X H, Zeng X M. 2011. Sediment transport in the Yellow Sea and East China Sea. Estuar Coast Shelf Sci, 93: 248–258

Eglinton G, Hamilton R J. 1967. Leaf epicuticular waxes. Science, 156: 1322–1335

Fang L, Xiang R, Zhao M X, Zhou L P, Liu J G, Zhang L L. 2013. Phase evolution of Holocene paleoenvironmental changes in the Southern Yellow Sea: Benthic foraminiferal evidence from Core C02. J Ocean Univ China, 12: 629–638

Fan Y, Lan J, Li H, Cao Y, Zhao Z, Wang J, Zhao M, Jiang G. 2014. Use of lipid biomarkers for identification of regional sources and dechlorination characteristics of polychlorinated biphenyls in the East China Sea. Sci Total Environ, 490: 766–775

Ge H M, Zhang C L, Li J, Versteegh G J, Hu B Q, Zhao J T, Dong L. 2014. Tetraether lipids from the Southern Yellow Sea of China: Implications for the variability of East Asia Winter Monsoon in the Holocene. Org Geochem, 70: 10–19

Hedges J I, Keil R G. 1995. Sedimentary organic matter preservation: An assessment and speculative synthesis. Mar Chem, 49: 81–115

Hopmans E C, Weijers J W, Schefuß E, Herfort L, Damsté J S S, Schouten

S. 2004. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. Earth Planet Sci Lett, 224: 107–116

Hu B Q, Yang Z S, Zhao M X, Saito Y, Fan D J, Wang L B. 2012. Grain size records reveal variability of the East Asian Winter Monsoon since the Middle Holocene in the Central Yellow Sea mud area, China. Sci China Earth Sci, 55: 1656–1668

Hu B Q, Yang Z S, Qiao S Q, Zhao M X, Fan D J, Wang H J, Bi N S, Li J. 2014. Holocene shifts in riverine fine-grained sediment supply to the East China Sea Distal Mud in response to climate change. Holocene, 24: 1253–1268

Hu L M, Shi X F, Guo Z G, Wang H J, Yang Z S. 2013. Sources, dispersal and preservation of sedimentary organic matter in the Yellow Sea: The importance of depositional hydrodynamic forcing. Mar Geol, 335: 52–63

Huguet C, Hopmans E C, Febo-Ayala W, Thompson D H, Damsté J S S, Schouten S. 2006. An improved method to determine the absolute abundanceof Glycerol Dibiphytanyl Glycerol Tetraether lipids. Org Geochem, 37: 1036–1041

Huguet C, Kim J H, de Lange G J, Damsté J S S, Schouten S. 2009. Effects of long term oxic degradation on the UK37, TEX86 and BIT organic proxies. Org Geochem, 40: 1188–1194

Jin J, Liu S M, Ren J L, Liu C G, Zhang J, Zhang G L, Huang D J. 2013. Nutrient dynamics and coupling with phytoplankton species composition during the spring blooms in the Yellow Sea. Deep-Sea Res Part II-Top Stud Oceanogr, 97: 16–32

Killops S, Killops V. 2005. Introduction to Organic Geochemistry. 2nd ed. Malden, Oxford, Carlton: Blackwell Publishing. 393

Kim J M, Kennett J P. 1998. Paleoenvironmental changes associated with the Holocene marine transgression, Yellow Sea (Hwanghae). Mar Micropaleontol, 34: 71–89

Kim J H, Schouten S, Buscail R, Ludwig W, Bonnin J, Sinninghe Damsté J S, Bourrin F. 2006. Origin and distribution of terrestrial organic matter in the NW Mediterranean (Gulf of Lions): Exploring the newly developed BIT index. Geochem Geophys Geosyst, 7: Q11017

Li T G, Nan Q Y, Jiang B, Sun R T, Zhang D Y, Li, Q. 2009. Formation and evolution of the modern warm current system in the East China Sea and the Yellow Sea since the last deglaciation. Chin J Oceanol Limnol, 27: 237–249

Li Y, Li A, Huang P. 2012. Sedimentary evolution since the late last deglaciation in the Western North Yellow Sea. Chin J Oceanol Limnol, 30: 152–162

Li X. 2013. New progress in the Holocene climate and agriculture research in China. Sci China Earth Sci, 56: 2027–2036

Liu J P, Milliman J D, Gao S, Cheng P. 2004. Holocene development of the Yellow River's subaqueous delta, North Yellow Sea. Mar Geol, 209: 45–67

Naimie C E, Blain C A, Lynch D R. 2001. Seasonal mean circulation in the Yellow Sea—A model-generated climatology. Cont Shelf Res, 21: 667–695

Pancost R D, Boot C S. 2004. The Palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. Mar Chem, 92: 239–261

Savidge G. 1976. A preliminary study of the distribution of chlorophyll a in the vicinity of fronts in the Celtic and Western Irish Seas. Estuar Coast Mar Sci, 4: 617–625

Schlünz B, Schneider R R. 2000. Transport of terrestrial organic carbon to the oceans by rivers: Re-estimating flux- and burial rates. Int J Earth Sci, 88: 752–763

Schouten S, Hopmans E C, Schefuß E, Damste J S S. 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: A new organic proxy for reconstructing ancient sea water temperatures? Earth Planet Sci Lett, 204: 265–274

Schouten S, Hopmans E C, van der Meer J, Mets A, Bard E, Bianchi T S, Diefendorf A, Escala M, Freeman K H, Furukawa Y, Huguet C, Ingalls A, Ménot-Combes G, Nederbragt A J, Oba M, Pearson A, Pearson E J, Rosell-Mele A, Schaeffer P, Shah S R, Shanahan T M, Smith R W, Smittenberg R, Talbot H M, Uchida M, Van Mooy B A S, Yamamoto M, Zhang Z H, Sinninghe Damste J S. 2009. An interlaboratory study of TEX86 and BIT analysis using high performance liquid chromatography/mass spectrometry. Geochem Geophys Geosyst, 10: Q03012

Schouten S, Hopmans E C, Rosell-Melé A, Pearson A, Adam P, Bauersachs T, Bard E, Bernasconi S M, Bianchi T S, Brocks J J, Carlson L T, Castañeda I S, Derenne S, Selver A D, Dutta K, Eglinton T, Fosse C, Galy V, Grice K, Hinrichs K-U, Huang Y S, Huguet A, Huguet C, Hurley S, Ingalls A, Jia G D, Keely B, Knappy C, Kondo M, Krishnan S, Lincoln S, Lipp J, Mangelsdorf K, Martínez-García A, Ménot G, Mets A, Mollenhauer G, Ohkouchi N, Ossebaar J, Pagani M, Pancost R D, Pearson E J, Peterse F, Reichart G-J, Schaeffer P, Schmitt G, Schwark L, Shah S R, Smith R W, Smittenberg R H, Summons R E, Takano Y, Talbot H M, Taylor K W R, Tarozo R, Uchida M, Van Dongen B E, Van Mooy B A S, Wang J X, Warren C, Weijers J W H, Werne J P, Woltering M, Xie S C, Yamamoto M, Yang H, Zhang C L L, Zhang Y G, Zhao M X, Sinninghe Damsté J S. 2013. An interlaboratory study of TEX86 and BIT analysis of sediments, extracts, and standard mixtures. Geochem Geophys Geosyst, 14: 5263–5285

Smith R W, Bianchi T S, Li X. 2012. A re-evaluation of the use of branched GDGTs as terrestrial biomarkers: Implications for the BIT index. Geochim Cosmochim Acta, 80: 14–29

Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I, Mansour M, Sikes E L, Gelin F. 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. Org Geochem, 29: 1163–1179

Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, He Y Q, Kong X G, An Z S, Wu J Y, Kelly M J, Dykoski C A, Li X D. 2005. The Holocene Asian monsoon: Links to solar changes and North Atlantic climate. Science, 308: 854–857

Wang L B, Yang Z S, Zhang R P, Fan D J, Zhao M X, Hu B Q. 2011. Sea surface temperature records of Core ZY2 from the central mud area in the South Yellow Sea during last 6200 years and related effect of the Yellow Sea Warm Current. Chin Sci Bull, 56: 1588–1595

Wang Y H, Li G X, Zhang W G, Dong P. 2014. Sedimentary environment and formation mechanism of the mud deposit in the Central South

Yellow Sea during the past 40 kyr. Mar Geol, 347: 123–135

Weijers J W, Schouten S, Spaargaren O C, Damsté J S S. 2006. Occurrence and distribution of tetraether membrane lipids in soils: Implications for the use of the TEX86 proxy and the BIT index. Org Geochem, 37: 1680–1693

Weijers J W, Schouten S, Schefuß E, Schneider R R, Damsté J S S. 2009. Disentangling Marine, Soil and Plant Organic Carbon Contributions to Continental Margin Sediments: A multi-proxy approach in a 20000 year sediment record from the Congo Deep-Sea Fan. Geochim Cosmochim Acta, 73: 119–132

Xiang R, Yang Z S, Saito Y, Fan D, Chen M, Guo Z G, Chen Z. 2008. Paleoenvironmental changes during the last 8400 years in the Southern Yellow Sea: Benthic foraminiferal and stable isotopic evidence. Mar Micropaleontol, 67: 104–119

Xing L, Tao S Q, Zhang H L, Liu Y, Yu Z G, Zhao M X. 2011a. Distributions and origins of lipid biomarkers in surface sediments from the Southern Yellow Sea. Appl Geochem, 26: 1584–1593

Xing L, Zhang H L, Yuan Z N, Sun Y, Zhao M X. 2011b. Terrestrial and marine biomarker estimates of organic matter sources and distributions in surface sediments from the East China Sea shelf. Cont Shelf Res, 31: 1106–1115

Xing L, Zhao M X, Zhang H L, Zhao X C, Zhao X H, Yang Z S, Liu C L. 2012. Biomarker evidence for paleoenvironmental changes in the Southern Yellow Sea over the last 8200 years. Chin J Oceanol Limnol, 30: 1–11

Xing L, Zhao M X, Gao W X, Wang F, Zhang H L, Li L, Liu J, Liu Y G. 2014. Multiple proxy estimates of source and spatial variation in organic matter in surface sediments from the Southern Yellow Sea. Org Geochem, 76: 72–81

Yancheva G, Nowaczyk N R, Mingram J, Dulski P, Schettler G, Negendank J F W, Liu J Q, Sigman D M, Peterson L C, Haug G H. 2007. Influence of the intertropical convergence zone on the East Asian monsoon. Nature, 445: 74–77

Yang S Y, Jung H S, Lim D I, Li C X. 2003. A review on the provenance discrimination of sediments in the Yellow Sea. Earth-Sci Rev, 63: 93–120

Yang Z S, Liu J P. 2007. A unique Yellow River-derived distal subaqueous delta in the Yellow Sea. Mar Geol, 240: 169–176

Yuan D, Hsueh Y. 2010. Dynamics of the cross-shelf circulation in the Yellow and East China Seas in winter. Deep-Sea Res Part II, 57: 1745–1761

Yuan Z N, Xing L, Li L, Zhang H L, Xiang R, Zhao M X. 2013. Biomarker records of phytoplankton productivity and community structure changes during the last 14000 years in the mud area southwest off Cheju Island, East China Sea. J Ocean Univ China, 12: 611–618

Yu F L, Zong Y Q, Lloyd J M, Huang G Q, Leng M J, Kendrick C, Lamb A L, Yim W W S. 2010. Bulk organic δ^{13}C and C/N as indicators for sediment sources in the Pearl River delta and estuary, Southern China. Estuar Coast Shelf Sci, 87: 618–630

Zhang F, Li C L, Sun S, Wu Y L, Ren J P. 2009. Distribution patterns of chlorophyll a in spring and autumn in association with hydrological features in the Southern Yellow Sea and Northern East China Sea. Chin J Oceanol Limn, 27: 784–792

Zhao M X, Mercer J L, Eglinton G, Higginson M J, Huang C Y. 2006. Comparative molecular biomarker assessment of phytoplankton paleoproductivity for the last 160 kyr off Cap Blanc, NW Africa. Org Geochem, 37: 72–97

Zhao X C, Tao S Q, Zhang R P, Zhang H L, Yang Z S, Zhao M X. 2013. Biomarker records of phytoplankton productivity and community structure changes in the Central Yellow Sea mud area during the mid-late Holocene. J Ocean Univ China, 12: 639–646

Zhou C Y, Dong P, Li G X. 2015. Hydrodynamic processes and their impacts on the mud deposit in the Southern Yellow Sea. Mar Geol, 360: 1–16

Zhu C, Wagner T, Talbot H M, Weijers J W H, Pan J M, Pancost R D. 2013. Mechanistic controls on diverse fates of terrestrial organic components in the East China Sea. Geochim Cosmochim Acta, 117: 129–143