

文章编号 : 0379 - 1726(2001)06 - 0569 - 10

南海沉积物中 C_{30} — C_{32} 烷基二醇的检出及可能的古环境信息

胡建芳¹, 彭平安¹, 房殿勇², 贾国东¹, 汪品先²

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 同济大学 海洋地质教育部重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 从南海 17962 钻孔沉积物中检出了 C_{30} — C_{32} 长链烷基二醇类化合物。 C_{30} 长链烷基二醇的碳同位素值在 $-30.17‰$ ~ $-38.98‰$ 之间, 反映出其先质母体为水生生物, 认为是海洋微藻——黄绿藻 Eustigmatophytes。这类化合物的含量能够反映以黄绿藻为代表的海洋古生产力的变化: 冰期时 C_{30} 二醇的高沉积通量显示出南海南部末次冰期黄绿藻 Eustigmatophytes 初级生产力增高。计算 C_{30} 和 C_{32} 二醇的相对比值获得二醇参数 (diols indices), 发现本柱状样二醇参数的变化指示了南海 3 万余年来的古海洋及古气候变化: 南海经历了从半封闭到开放的演化, 其气候经历了三次 Heinrich 冷事件, 在 Heinrich 事件之间出现了一系列百年到千年尺度的气候事件, 即 D/O 循环; 全新世的 Younger Dryas 事件也有明确反映, 说明南海与高纬度地区 3 万余年来的气候变化存在遥相关。

关键词: 长链烷基二醇; 黄绿藻; 二醇参数; 南海

中图分类号: P593 文献标识码: A

0 引 言

长链的烷基二醇类化合物首次是在黑海沉积物单元 I (0 ~ 3 ka) 和 II (3 ~ 7 ka) 中检出^[1]的。随后, 在一些第三纪中新世到第四纪的海洋沉积物及湖泊沉积物也检出了该类化合物^[2-10]。

有关这类化合物的生物来源, 一些人认为是颗石藻类^[1,11], 另一些人认为是细菌来源的霉菌酸型的类脂物^[1]以及甲烷菌^[12]。Morris *et al.*^[13] 认为, C_{30} — C_{32} 长链烷基二醇可作为蓝细菌 (cyanobacterium) 向沉积物有机质输入的特征标志物。但此结论的建立仅仅是因为: 在以蓝细菌 *A. Flos-aquae* 为主的自然生长的浮游生物群中检出了该类化合物。然而, 在实验室培养的蓝细菌 *A. Flos-aquae* 中并未检出该类化合物^[14]。直到 Volkman *et al.*^[15] 在海洋黄绿藻 Eustigmatophytes *Nannochloropsis* 属中检出了 C_{30} — C_{32} 长链烷基二醇, 人们才认为这类化合物可能来源于微藻。

黄绿藻 Eustigmatophytes 长 2 ~ 18 μm , 很易同黄藻门及绿藻门中的球形藻混淆。它包含 4 个族,

至少 6 个属和 10 个种。黄绿藻 Eustigmatophytes 在许多海洋、微咸水及淡水环境中都存在^[16]。但 C_{30} — C_{32} 烷基二醇在 Eustigmatophytes 中不是以自由态类脂物形态存在的: 在微藻中它是构建高度脂肪化的生物聚合体框架的组分^[17], 存在于细胞膜内, 它不仅以酯键的形式存在, 还通过糖或硫酸酯与可萃取的极性类脂物相键合, 另外, 它还可以同酰胺类化合物相键合, 必须通过酸性、碱性水解将其从极性类脂物中释放出来。沉积物中烷基二醇主要是以自由态存在的, 它在沉积物或水体中可以水解^[15], 用传统的索氏抽提即可获得。

本工作在南海沉积物中首次检出了 C_{30} — C_{32} 长链烷基二醇。此沉积物柱状样取自南海南部 17962 钻孔 (7°11'N, 112°5'E), 柱长 8 m, 水深 1 968 m, 由 1994 年中德合作“太阳号”95 航次南海考察船所采取。柱状样沉积物岩性均一, 为青灰色泥质或粉沙质粘土, 无明显浊流沉积。笔者认为南海沉积物中检出的此类化合物来源于海洋微藻, 其含量的相对变化能够反映 3 万年来南海的古海洋与古气候的变化。

收稿日期: 2000 - 11 - 27; 接受日期: 2001 - 07 - 05

基金项目: 国家杰出青年基金(49453004); 中国科学院百人计划项目

作者简介: 胡建芳 (1973-) 女, 博士, 地球化学专业。Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1 实验及结果

本工作所采样品间距为 2.5 cm, 共采集 314 个样品, 其年代框架是在将本柱状样同紧邻的 V35-5 柱状样(7°12'N, 112°5'E)的碳酸盐含量、有孔虫属种相对丰度和氧、碳同位素进行详细对比的基础上, 依据 V35-5 柱状样的 AMS ^{14}C 年龄和氧同位素 3.1 事件(井深 640 cm)建立起来的^[18]。因为 V35-5 柱状样由有孔虫 *G. Sacculifer* 获得的 AMS ^{14}C 年龄与由 *P. Obliquiloculata* 获得的 AMS ^{14}C 年龄不一致(如在 175 cm 处, 其年龄分别为 12.2 ka 和 13.5 ka)而对这种不一致很难作出合理解释, 无法确定到底哪一个更准确^[19], 因此, 所建立的年代框架有待于进一步商榷。17962 柱状样年代框架的建立采用的数据是 *G. Sacculifer* 的 AMS ^{14}C 年龄(表 1)。该年龄框架可能比由 *P. Obliquiloculata* 数据建立的年龄偏年轻。基于此原因, 本文借用该年龄数据主要作为沉积通量的计算, 而不拟对一些古海洋事件的年龄进行详细的确定。

表 1 17962 柱状样测年数据

Table 1 Age data of core 17962

深度(cm)	年龄(a B. P.)	误差(a)	2.5 cm 时间分辨率
7.5	1 496.5	±150	499
64.5	6 171	±120	204
82.5	8 077	±140	272
102.5	9 660	±130	198
127.5	10 823		116
142.5	12 823	±120	333
187.5	15 162	±190	130
215.0	15 943	±190	71
309.5	19 584	±260	96
640.0	29 500		75

1.1 实验方法

整个样品的处理分两步。首先采用冷抽提方法得到自由态的类脂物, 方法 QA/QC 指标如下。空白加标回收率及标准方差分别为: 烷烃 95.8% 及 2.9, 脂肪酸 92.3% 及 2.3, 胆甾醇 99.7% 及 2.3, 脂肪醇 93.7% 及 1.6; 基质加标回收率及标准方差分别为: 烷烃 94.8% 及 3.9, 脂肪酸 90.8% 及 4.5, 胆甾醇 98.8% 及 3.9, 具体的操作详见文献[20]。

然后将沉积物残渣加碱进行水解, 以得到键合态的

类脂物。

1.1.1 样品的前处理

称取 1 g 沉积物样装入聚四氟乙烯密封小管, 加入 8 mL 甲醇放在混合旋转装置上旋转搅拌 8 h, 离心分离收集上清液, 重复操作两次; 向样品中加入 0.5 mL 2.5 mg/L 的 $\text{C}_{24}\text{D}_{50}$ 和 0.5 mL 5.0 mg/L 的 $\text{C}_{16}\text{D}_{31}\text{O}_2\text{H}$ 标准溶液用来做化合物的定量计算, 然后加入 7 mL 甲醇/三氯甲烷(体积比为 1:1)溶液搅拌 8 h, 离心分离收集上清液; 加入 8 mL 三氯甲烷重复开始的操作两次。

向收集的抽提物中加入 15 mL 1 mol/L 的 KCl 水溶液, 用分液漏斗萃取分液出有机相; 向水相中加入 15 mL 三氯甲烷进行萃取, 分出有机相, 重复操作两次。

将上述处理后的沉积物残渣加 15 mL 5% 的 KOH 甲醇/水溶液(体积比为 1:4) 0.5 mL 2.5 mg/L 的 $\text{C}_{24}\text{D}_{50}$ 和 0.5 mL 5.0 mg/L 的 $\text{C}_{16}\text{D}_{31}\text{O}_2\text{H}$ 标准溶液并在 80 °C 条件下磁力搅拌反应 2 h, 离心分离出上清液, 向收集的上清液中加入 10 mL 二次蒸馏水和 15 mL 三氯甲烷, 用分液漏斗萃取分液出有机相, 向水相中加入 15 mL 三氯甲烷进行萃取, 分出有机相, 重复操作两次。

为确保实验的可靠性, 上述每次实验都同时加上一个空白加标样品。

将上述两份有机相分别进行浓缩、干燥, 加 BSTFA 对有机相中的醇及酸类化合物进行硅醚烷化反应, 等待做 GC/MS 分析。

1.1.2 色谱/质谱联用仪器操作条件

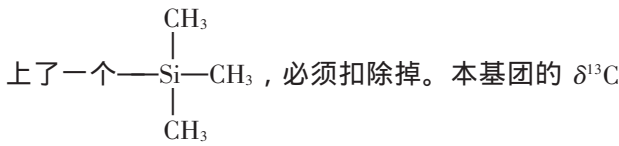
色谱条件: Chrompack 硅熔毛细管色谱柱, 柱长 50 m, 内径 0.32 mm, 涂层 0.25 μm 。检测器温度为 200 °C。两段式程序升温: 初始温度为 45 °C, 保持 2 min, 10 °C/min 升温至 120 °C, 再以 4 °C/min 升温至 300 °C, 保持 30 min。采用冷柱头进样, 氦气作载气, 流速 1.2 mL/min。

质谱条件: 电子倍增器的电压(EMV)为 490 V, 扫描数范围 m/z 50~700, 离子源: EI 源。离子源温度 200 °C, 电子能量 70 eV。接口温度 250 °C。

化合物单体碳同位素测定在 Isochrom II 单体碳同位素比值-气相色谱-质谱仪上进行。色谱条件同上, 无分馏进样, 柱头压为 68.95 kPa (10 psi), 色谱与同位素质谱的接口温度为 850 °C。化合物碳同位素计算以已知同位素组成的 CO_2 气体为内标, 按 PDB 标准计算, 计算公式为:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1,000$$

式中： R 为 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值。对于二醇化合物，因为测定的是衍生化产物，它的两个醇—OH 上都分别加



值是通过将 BSTFA 同甲醇反应，测得甲醇及产物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值后，根据 ^{13}C 的加和原理求得的，甲醇及产物分别重复测三次，其标准偏差分别为 $\pm 0.07\text{‰}$ 和 $\pm 0.08\text{‰}$ 。根据古气候事件，选取其中的 8 个沉积物样进行化合物单体碳同位素分析。每个样品都重复两或三次，其误差范围都为 $\pm 0.5\text{‰}$ 。

1.2 实验结果

314 个柱状样都做了 GC/MS 分析，冷抽提的每个样品都检出了 C₃₀—C₃₂ 长链烷基二醇化合物（样品 m/z 103 质量色谱图，见图 1）。对于碱解样品，没有检出 C₃₀—C₃₂ 长链烷基二醇化合物，这也进一步证实了该类化合物在沉积物中是以自由态形式存在的。

C₃₀、C₃₂ 长链烷基二醇的结构鉴定是依据其质谱峰特征与文献对比进行的。对于 C₃₀ 二醇，质谱特征峰为： m/z 313、387， M^+ 为 582，据此推断其为 1, 15-C₃₀ 二醇，结构式如图 2 所示。C₃₂ 烷基二醇的质谱特征峰为： m/z 341、387， M^+ 为 610，推断其为 1, 15-C₃₂ 二醇。

在该柱状沉积物样品中，都检出了 1, 15-C₃₀-C₃₂ 长链烷基二醇，但 C₃₁ 同系物含量很低，整个二醇化合物分布具有显著的偶碳优势，且 C₃₀ 二醇的含量

远远高于 C₃₂ 二醇。根据通量计算公式：

$$\text{沉积通量} = \text{含量} \times \text{沉积速率} \times \text{干密度}$$

计算出本柱状样沉积物 1, 15-C₃₀ 二醇的沉积通量（图 3）。

根据古气候事件所选的样品分别分布在全新世、YD、H1、H2、H3 阶段，C₃₀ 二醇的 $\delta^{13}\text{C}$ 值最低为 -38.98‰ ，在 H2 阶段；最高为 -30.17‰ ，为全新世的样品。末次冰期其 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-32.89\text{‰} \sim -38.98\text{‰}$ 之间，显示出冰期低碳同位素的特征（表 2）。

表 2 17962 柱状样部分样品中 C₃₀ 二醇的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(‰)
Table 2 $\delta^{13}\text{C}$ (‰) of C₃₀ diols in samples from core 17962

样品号	深度(cm)	(1)	(2)	(3)	平均值
44	110.0	-30.08	-30.26	—	-30.17
49	122.5	-32.73	-32.97	—	-32.85
82	205.0	-34.59	-34.20	-34.76	-34.52
84	210.0	-38.47	-37.99	—	-38.23
123	307.5	-33.06	-32.72	—	-32.89
158	395.0	-38.97	-39.07	-38.90	-38.98
四-9	420.0	-33.83	-34.20	—	-34.01
五-37	590.0	-34.19	-34.69	-34.46	-34.45

注：“—”表示未测。

2 讨论

2.1 生物体及沉积物中的二醇化合物

长链烷基二醇在水相有机体中并不常见，在海

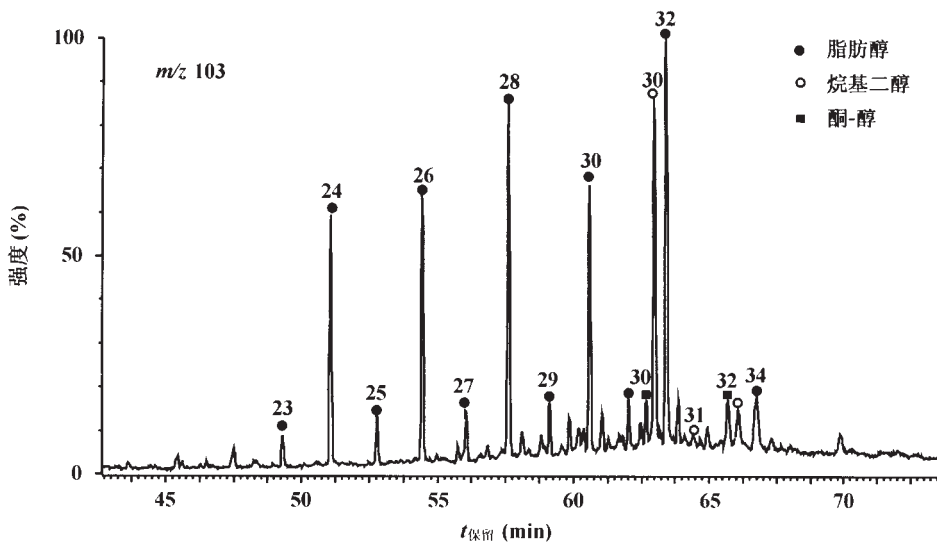


图 1 冷抽提样品质量色谱图 (m/z 103)

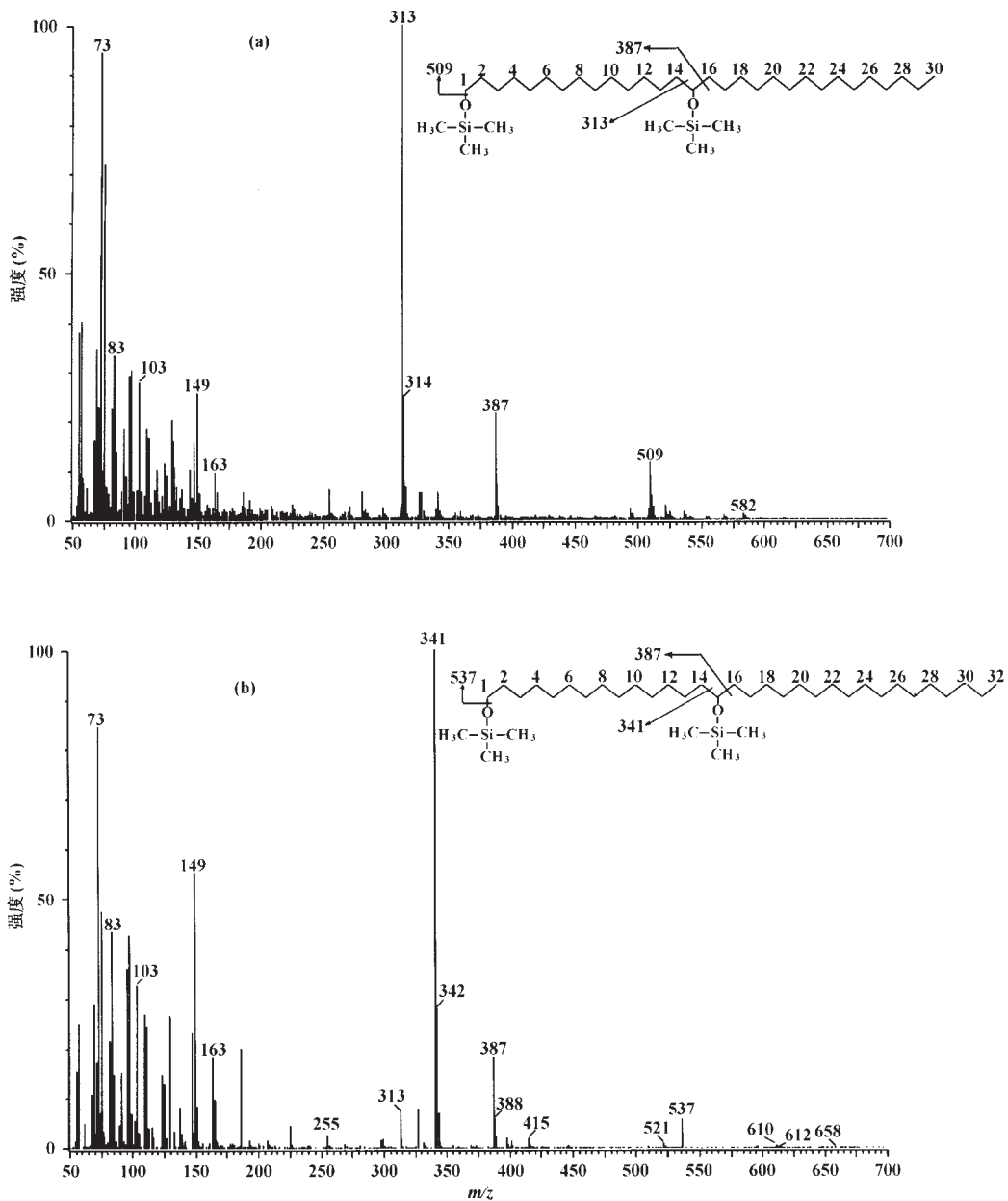


图2 硅醚烷化的1,15- C_{30} 、 C_{32} 烷基二醇质谱及结构图

Fig. 2 Mass spectrum and structure of silylation of 1,15-diols

a. C_{30} 二醇; b. C_{32} 二醇。

洋细菌中也未见报道。一些高等植物也含有长链的 C_{25} — C_{33} 二醇，其中一羟基靠近链的中心，但它们具有明显的奇偶优势。某些蓝细菌也含有长链的二醇，但其链长和羟基位置都不同于黄绿藻 *Eustigmatophytes* 和沉积物中检出的二醇^[15]。Volkman *et al.*^[21] 在海洋和淡水黄绿藻 *Eustigmatophytes* 中都检出了长链的二醇化合物，尽管其碳数分布范围有差异，但这进一步证实了黄绿藻 *Eustigmatophytes* 是沉积物中 C_{30} — C_{32} 烷基二醇类化合物的一种来源。

黄绿藻 *Eustigmatophytes* 中检出的 C_{32} 同系物的含量都比 C_{30} 高^[15]，但到目前为止，所有沉积物中检出的此类化合物都是 C_{30} 同系物占绝对优势，而 C_{31} 和 C_{32} 同系物都是少量的，且奇数碳同系物通常含量很低。这种分布差异可能反映沉积物中烷基二醇类化合物还有其他藻类来源存在^[21]。同时 C_{30} 二醇化合物的单体碳同位素 $\delta^{13}C$ 值为 -30.17% ~ -38.98% ，这种较宽范围的分布也表明黄绿藻 *Eustigmatophytes* 的种属不是单一的，只是其 $\delta^{13}C$ 值同其他藻类来源的生物标志物相比更偏负，这可

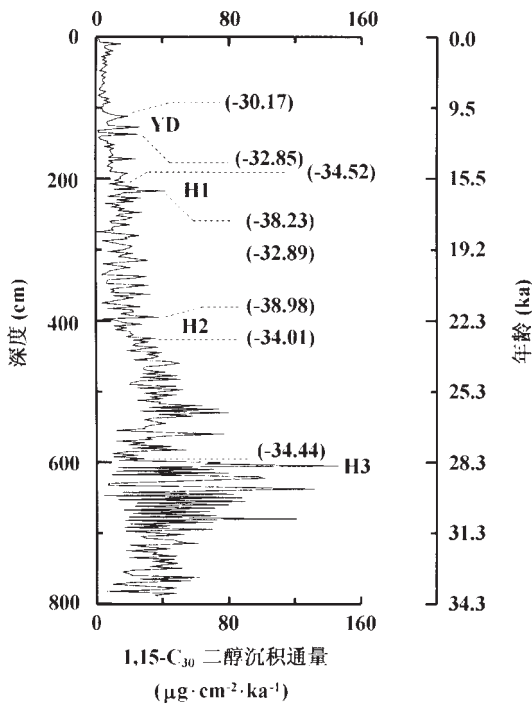
图3 C₃₀ 二醇沉积通量曲线

Fig. 3 Profile of accumulation rate of C₃₀ diols

括号内的数字为化合物的 δ¹³C 值(‰)。

YD. Younger Dryas 事件; H1、H2 和 H3 为 Heinrich 冷事件。

能是因为其个体较小,比别的藻类更容易吸收无机碳的缘故^[22]。

前人在沉积物及黄绿藻 Eustigmatophytes 中检出的二醇化合物都以 1,15 异构体为主。Volkman *et al.*^[21] 在淡水黄绿藻中检出了 1,13-C₂₈ 二醇,在阿拉伯斜坡沉积物中检出了 1,14-C₃₀ 二醇^[13]。Versteegh *et al.*^[23] 发现二醇异构体的组成同海洋纬度之间存在一定的相关性,即从低纬度向高纬度方向,1,15-二醇含量逐渐减少,1,13-二醇及 1,14-二醇的含量逐渐增加。这种变化同二醇化合物在生物体内的作用是相关的。细胞膜必须具备一定的流动性和强度才能维持其正常的生理功能^[24],二醇异构体的变化可以调节细胞膜内维持其强度的烷基链的链长。17962 钻孔处在南海南部,位于赤道附近。本柱状样只检出了 1,15-二醇异构体与文献中检出以 1,15-异构体为主的二醇化合物样品也都取自于低—中纬度地区相吻合。

2.2 17962 柱状样中 C₃₀—C₃₂ 二醇化合物可能的古环境信息

2.2.1 古海洋信息

文献中几乎所有检出了 C₃₀—C₃₂ 二醇的沉积物

样品都取自于低—中纬度的沿岸带和陆地,且沉积物有机碳含量高,如热带上升流区、腐殖泥和封闭—半封闭的海洋^[16]。此类化合物不仅在淡水环境与海水中分布模式不同,就是在不同海洋环境中,其分布状态也不相同^[23],如 Versteegh *et al.*^[16] 应用二醇参数(I_D)来区分海洋上升流与开放海洋环境: $I_D > 79$,代表开放海洋环境; $I_D = 68 \sim 79$,代表上升流环境; $I_D = 25 \sim 67$,代表淡水或局限的海洋环境; $I_D < 10$,代表培养的黄绿藻:

$$I_D = 100 \times [1,15\text{-C}_{30}\text{ 二醇}] / ([1,15\text{-C}_{30}\text{ 二醇}] + [1,15\text{-C}_{32}\text{ 二醇}])$$

根据此式计算出本柱状样二醇参数最高达 95,最低为 44(图 4 左图),在全新世都大于 79,代表了开放海洋环境;在冰期多小于 79,最低达 44,显示出局限的海洋环境,这表明二醇参数同南海开放与封闭的古海洋事件是一致的。南海是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板块之间,南边的巽他陆架的出露与否决定了其流通性。末次冰期巽他陆架出露,南海成了半封闭的海盆,此时东亚冬季风成了影响其气候变化的主要因素^[25]。

对比二醇参数剖面曲线和格陵兰冰芯 δ¹⁸O 曲线(图 4),发现二者有很好的相似性(只是冷事件在二醇参数上表现得更明显):在格陵兰冰芯记录的气候变化中存在一系列快速、高频率的气候事件,在约 35 ka B. P. 以来的末次冰期共有 7 个代表暖期的间冰段,即 D/O 事件在二醇参数曲线中有明显显示(图上以阿拉伯数字表示);同时北大西洋深海沉积物及格陵兰冰芯所记录的 Heinrich 冷事件在约 30 ka B. P. 以来的末次冰期中出现了三次:H1 发生在 16.5 ka B. P. 以及 H2、H3 分别发生在 23.0 ka B. P. 和 29.0 ka B. P.^[26],二醇参数曲线有明确显示;Bond *et al.*^[27] 在北大西洋深海沉积物中发现的 Heinrich 冷事件之间存在的一系列规模较小的与 D/O 事件相对应的冰筏沉积事件在二醇参数曲线中也有所表现,分别以 a~h 表示,同暖的 D/O“捆绑”在一起即为“Bond”旋回。全新世 Younger Dryas 事件在二醇参数中反映明确。在全新世约 8 200 a B. P. 时,二醇参数显示出南海出现了短暂快速的冷事件,这与 Wang *et al.*^[28] 所发现的南海在 8 300~8 100 a B. P. 出现的海表水盐度(SSS)达到最大值 35.5‰后很快降至 34.4‰相吻合。另外,在 6 000~2 000 a B. P. 之间出现了短暂快速的冷事件,与其生物硅堆积速率增大^[29]相一致,这同格

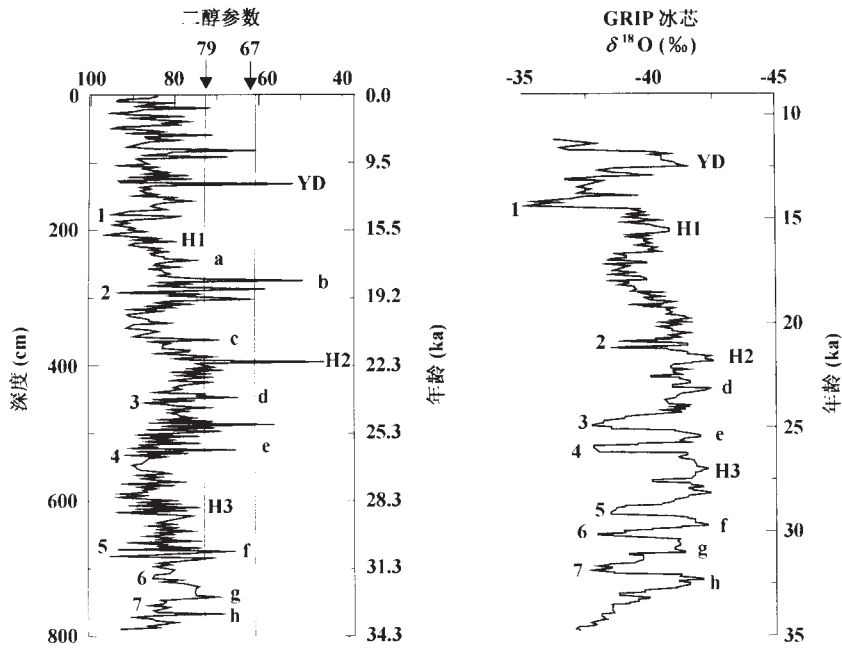


图4 17962 钻孔剖面二醇参数(左图)与格陵兰冰芯 δ¹⁸O 剖面(右图)对比曲线(据文献[27])

Fig. 4 Diol indices records of core 17962 (left) and the comparison with δ¹⁸O of GRIP ice core (right) (after Bond *et al.* [27])
1~7. D/O 暖事件; a~h. D/O 冷事件。

陵兰冰芯所记录的事件有很好的对应性。二醇参数的这种周期性变化说明,黄绿藻的生长可能受气候周期性变化影响,而且在南海南部黄绿藻 *Eustigmatophytes* 的不同种属对这种气候条件变化的反映是不同的。17962 钻孔二醇参数所显示的古气候事件与格陵兰冰芯及北大西洋深海沉积物所记录的古气候事件的良好对比性,反映出南海南部在末次冰期古气候的不稳定性,且同高纬度地区的古气候变化存在遥相关。

二醇参数的这种变化也可以从 C₃₀ 二醇的碳同位素值得到证明:其 δ¹³C 从末次冰期的 -38.98‰ 变化为全新世的 -30.17‰。而在末次冰期内不同的时期的 δ¹³C 值也有一定的波动,在 H2 冷期达到最负点 -38.98‰,期间的暖期呈现出相对高值 -32.89‰。一般认为,植物在生长过程中的碳同位素分馏符合以下规律^[30]:

$$\epsilon_p = \epsilon_i + (\epsilon_f - \epsilon_i) [K_1 / K_2 - \mu / (K_2 [CO_2(aq)])] \quad (1)$$

式中:ε_i 为扩散到细胞内的 CO₂(aq); ε_f 为细胞内固定的 CO₂(aq); K₁ 为进入到植物内的 CO₂(aq) 的速率常数; K₂ 为从植物内出来的 CO₂(aq) 的速率常数; μ 为生长速率。

在一般情况下, K₁ ≈ K₂, 于是,上式可简化为:

$$\epsilon_p = \epsilon_i + (\epsilon_f - \epsilon_i) [1 - \mu / (K_2 [CO_2(aq)])] \quad (2)$$

同时, Jasper *et al.* ^[31] 提出的水生生物的碳同位素分馏计算式为:

$$\begin{aligned} \epsilon_p &= 10^3 [(\delta^{13}C_d + 1000) / (\delta^{13}C_p + 1000) - 1] \\ &\approx \delta^{13}C_d - \delta^{13}C_p \end{aligned} \quad (3)$$

式中:δ¹³C_d 和 δ¹³C_p 分别为溶解无机碳和水生生物的碳同位素组成。

由(2)式和(3)式可以看出,黄绿藻的碳同位素值主要受两大因素影响:一是黄绿藻 *Eustigmatophytes* 的种属,不同种属具有不同的 ε_i、ε_f 和 δ¹³C_p。在冰期因为海平面的大幅度下降,使得南海南部海水化学性质发生了较大变化,黄绿藻的种属也发生了变化,从而导致二醇的 δ¹³C 值在冰期,特别是冰盛期高度偏负。但到目前为止,有关不同种属黄绿藻的碳同位素分馏作用的培养实验还未见报道。另一因素是环境条件,包括温度、营养、[CO₂(aq)] 等,这些参数对 μ 及 δ¹³C_d 分别产生影响。

由(2)式知,生长速率 μ 增大,ε_p 减小,δ¹³C 值偏正。对一种藻类来说,其生长速率同温度及营养状况有关,温度升高,营养增多,生长速率增大。结合本海区的温度及营养状况,由 U₃₇ 所获得的南海南部海水温度(SST)在末次冰期变化不超过 3℃^[28],且由后面的分析知道,本海区末次冰期黄绿藻的生产力高于全新世,H3 时的营养最丰富,黄绿藻的生长最快,其 δ¹³C 值在冰期应该偏正,而结果并非如此,说明本海区黄绿藻的生长速率不是影响其 δ¹³C 值变化的主要因素。另外, [CO₂(aq)] 高,ε_i 也增大,δ¹³C 值则偏负。Thunell *et al.* ^[32] 发现南

海末次冰期海水的 [CO₂(aq)] 比现在低很多，这样黄绿藻的碳 δ¹³C 值应偏正，这与本文结果也有矛盾，暗示本海区黄绿藻的 δ¹³C 值同 [CO₂(aq)] 无多大关系。

水中无机碳存在形式主要有三种：CO₂ (包括游离的 CO₂ 和 H₂CO₃)、HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻，它们之间的比例由水体的 pH 值决定：pH 值 ≤ 6.4 时，主要以 CO₂ 的形式存在；pH 值 = 6.4 ~ 10.3 时，存在形式为 HCO₃⁻；pH 值 > 10.3 时，则以 CO₃²⁻ 的形式存在^[33]。这三种形式的无机碳具有不同的碳同位素组成，其中 CO₂ 的碳同位素最轻，HCO₃⁻ 次之。

正常海水的 pH 值为 8.5，淡水的 pH 值一般为 5 ~ 7，在末次冰期南海南部的巽他陆架出露，海平面下降，H₂ 时降至最低，南海成了半封闭海盆。此时季风降雨使得大量的河流淡水(岷公河和古巽他河) 注入南海南部，其海水的 pH 值向酸性方向转化，水中溶解的游离 CO₂ 和 H₂CO₃ 增多^[33]。藻类在进行光合作用时，优先利用游离的 CO₂^[34]，这样，黄绿藻 Eustigmatophytes 的 δ¹³C 值偏负，C₃₀ 二醇的 δ¹³C 出现最负值。这与 Wang *et al.*^[28] 发现的南海南部在氧同位素 2、3 期由于季风降水，大量河流洪水发生，海表水盐度出现极低值的现象相一致。同时，海水 pH 值的这种变化也可能诱发本海区黄绿藻属种的变化，从而引起 δ¹³C 值的变化。

2.2.2 古生产力信息

研究古生产力的方法及相应的指标有很多，如有机碳法、生物硅法、碳同位素法、古生物学方法和 Cd/Ca 比值法^[24]等，其中有机碳方法应用得最常见，且方法比较成熟，有可计算的公式。根据 Sarinthein *et al.*^[35] 等提出的经验公式，综合考虑了诸多影响因素，认为输出生产力应表达为：

$$P_{new} = 0.0238 \cdot C^{0.6429} \cdot S_B^{0.8575} \cdot d_{DB}^{0.5364} \cdot Z^{0.8292} \cdot S_{B-C}^{-0.2392}$$

式中：P_{new} 为表层输出生产力 (g · m⁻² · a⁻¹)；C 为沉积有机碳含量 (%)；S_B 为总沉积速率 (cm · ka⁻¹)；d_{DB} 为沉积物干密度 (g · cm⁻³)；Z 为水深 (m)；S_{B-C} 为非有机碳物质的沉积速率 (cm · ka⁻¹)。而表层初级生产力 (P_P) 则由公式 P_{new} = P_P²/400 给出。

生物标志化合物具有母源的指示性及化学稳定性，应能够直接反映母体的生产力状况。但是生物标志化合物在成岩过程中由于存在诸如氧化、分解等作用，使得生物标志物含量减少，因此利用生物标志物计算的初级生产力存在一定的误差。

黄绿藻 Eustigmatophytes 生活在透光带，C₃₀—C₃₂ 长链烷基二醇的含量可以反映以黄绿藻为代表的藻类生产力的变化。本文分别计算了总有机碳的输出生产力、初级生产力及黄绿藻的初级生产力 (图 5)。其中黄绿藻的古生产力计算是基于下面的假设

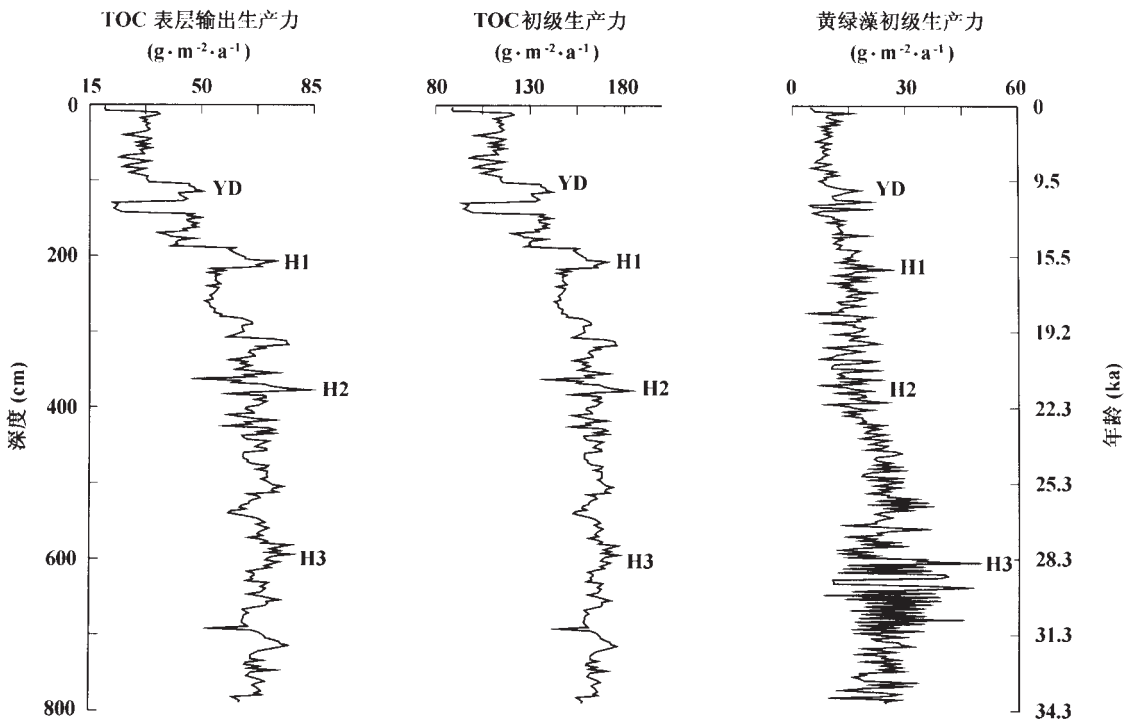


图 5 17962 钻孔反映的南海南部 3 万余年来输出生产力和初级生产力的变化曲线

进行的：黄绿藻合成的 C_{30} 二醇化合物在其生物体死亡后沉降到底层沉积物的过程中没有发生降解等一系列变化。 C_{30} 长链烷基二醇化合物占黄绿藻 *Eustigmatophyceae* 细胞干重的大致含量，根据不同的前处理方法和不同的种，最高为 $221 \mu\text{g/g}$ ，最低为 $59 \mu\text{g/g}$ ，一般为 $140 \mu\text{g/g}$ 左右^[21]，同时，根据黄绿藻 *Eustigmatophyceae* 的烃类、蛋白质、脂类和色素的含量计算其 TOC 的大致含量为 60%^[36]。黄绿藻的初级生产力按下式计算：

$$P_P = w_{\text{on}} \cdot w_{\text{TOC}} \cdot d_{\text{DB}} \cdot r_s / w_D$$

式中： w_{on} 表示干沉积物中 C_{30} 二醇的含量 ($\mu\text{g/g}$)； w_{TOC} 表示黄绿藻的总有机碳含量 (%)； d_{DB} 表示沉积物干密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)； r_s 表示沉积速率 ($\text{cm} \cdot \text{ka}^{-1}$)； w_D 表示 C_{30} 二醇占黄绿藻细胞干重含量 ($\mu\text{g/g}$)。

如前所述，按此种方法计算出的黄绿藻生产力比其当时实际的生产力肯定要低，但从图 5 可以看出， C_{30} 烷基二醇反映的黄绿藻生产力冰期是全新世的 4.3 倍；黄绿藻 *Eustigmatophyceae* 的表层初级生产力占整个初级生产力的比例一般在 1% 左右，最高为 8%。当然，末次冰期以来的这个实际百分率应该要高一些，但仍可以看出黄绿藻 *Eustigmatophyceae* 所代表的生产力并不能完全反映整体生产力的变化。

从 C_{30} 长链烷基二醇的沉积通量曲线中也可以找到明显的与格陵兰冰芯及北大西洋深海沉积物所记录的 H1、H2、H3 事件相对应的古生产力增大事件，在冰期向全新世变暖的过程中出现的最重要的一次气候回返事件——YD 事件也对应着古生产力的增大。同时 C_{30} 长链烷基二醇的沉积通量曲线显示，冰期的通量普遍高于全新世，其中最显著的特点是在 H3 时（深度 600 cm 左右）， C_{30} 烷基二醇的沉积通量大大高于其他时期，而在 H2 阶段，其沉积通量却没有明显的增大。

Wang *et al.*^[28] 发现 17961 钻孔浮游有孔虫的 $\delta^{18}\text{O}$ 及 $\delta^{13}\text{C}$ 在氧同位素 2、3 期时出现了最负值，且此时的海表水盐度也降至最低，认为这是由于冰期季风降雨使得大量的河流洪水发生，向南海输入了更多的营养元素，南海南部出现了丰富的营养阶段。Pelejero *et al.*^[37] 研究了南海南部有孔虫 *G. ruber* 的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 组成及 C_{37} 长链烯酮、 C_{29} 烷烃和 C_{26} 醇的含量，发现南海南部在 H4 和 H3 期间有两次大的降水及生产力增高的过程。 C_{30} 长链烷基二醇的沉积通量曲线及其初级生产力曲线变化特征进一步证实了这些认识。

综上所述，在南海沉积物中检出的 1, 15- C_{30} — C_{32} 二醇类化合物，其沉积通量反映出南海南部末次冰期时黄绿藻 *Eustigmatophytes* 古生产力升高与一系列变冷事件 (YD、H1、H2、H3) 有良好的对应关系。同时二醇参数变化的周期同格陵兰冰芯氧同位素周期有良好的对应关系，进一步说明了 3 万年以来南海的古气候变化同北大西洋及格陵兰冰芯所记录的有关事件存在遥相关，但是其具体的作用机制还有待进一步研究。

3 结 论

(1) 本柱状样二醇参数的变化反映了本海区古气候及古环境的变化，因而二醇参数作为环境指标是有效的。

(2) 二醇化合物所反映的生产力只能代表黄绿藻的生产力，而不能代表南海整个初级生产力的变化。

(3) 在南海南部， C_{30} -二醇化合物稳定碳同位素的变化主要是由海水 pH 值及黄绿藻属种的变化引起的。

参考文献：

- [1] de Leeuw J W, Rijpstra W I C, Schenck P A. The occurrence and identification of C_{30} , C_{31} and C_{32} alkyl-1, 15-diols and alkane-15-one-1-ols in Unit I and Unit II Black Sea sediments [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1981, 45: 2 281 ~ 2 285.
- [2] Smith D J, Eglinton G, Morri R J. Occurrence of long-chain alkan-diols and alkan-15-one-1-ols in a Quaternary sapropel from the Eastern Mediterranean [J]. *Lipids*, 1983, 18 : 902 ~ 905.
- [3] Grimalt J O, Simoneit B R T, Gómez-Belinchón J I, *et al.* Ascending and descending fluxes of lipid compounds in North Atlantic and North Pacific abyssal waters [J]. *Nature*, 1990, 345: 147 ~ 150.
- [4] Volkman J K, Farrington J W, Gagosian R B. Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15°S: Sterols and triterpene alcohols [J]. *Org Geochem*, 1987, 11 : 463 ~ 467.
- [5] O'Leary T, Leeming R, Nichols P D, *et al.* Biomarkers assessment of natural and pollutant sources of organic matter in Port Phillip Bay, Australia [A]. Grimalt J O, Dorronsoro C. *Organic Geochemistry: Developments and Applications to Energy, Climate, Environment and Human History* [C]. San Sebastian: A. I. G. O. A., 1995. 680 ~ 681.
- [6] ten Haven H L, Tullkötter J. Preliminary lipid analysis of sediments recovered during Leg 117 [J]. *Proc ODP Sci Result*, 1991, 117: 561 ~ 569.
- [7] Middelburg J J, Bass M, ten Haven, *et al.* Organic geochemical characteristic of sediments from Kau Bay [A]. Øygard K. *Organic*

- Geochemistry [C]. Oslo: Falch Hurtigtrykk, 1993. 413 ~ 417.
- [8] Robinson N, Cranwell P A, Eglinton G, *et al.* Lipid geochemistry of Lake Kinneret [J]. *Org Geochem*, 1986, 10: 733 ~ 742.
- [9] Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributions to lacustrine sediments II [J]. *Org Geochem*, 1987, 11: 513 ~ 527.
- [10] Zeng Y B, Eglinton G, Robinson N. Long-chain alkane-diol and alkan-keto-ol components of the Messel kerogen [J]. *Courier Forschungs-Institut Senckenberg*, 1988, 107: 53 ~ 71.
- [11] Nichols P D, Johns R B. The lipid chemistry of sediments from the St Lawrence estuary: Acyclic unsaturated long chain ketones, diols and ketone alcohol [J]. *Org Geochem*, 1986, 9: 25 ~ 30.
- [12] Shaw P M, Johns R B. The identification of organic input sources of sediments from the Santa Catalina Basin using factor analysis [J]. *Org Geochem*, 1986, 10: 951 ~ 958.
- [13] Morris R J, Brassell S C. Long-chain alkanediols: Biological markers for cyanobacterial contributions to sediments [J]. *Lipids*, 1988, 23: 256 ~ 258.
- [14] de Leeuw J W, Rijpstra W I C, Mur L R. The absence of long-chain alkyl diols and alkyl keto-1-ols in cultures of the cyanobacterium *Aphanizomenon flos-aquae* [J]. *Org Geochem*, 1992, 18: 575 ~ 578.
- [15] Volkman J K, Barrett S M, Dunstan G A, *et al.* C₃₀—C₃₂ alkyl diols and unsaturated alcohols in microalgae of the class Eustigmatophyceae [J]. *Org Geochem*, 1992, 18: 131 ~ 138.
- [16] Versteegh G J M, Bosch H-J, de Leeuw J W. Potential palaeoenvironmental information of C₂₄ to C₃₆ mid-chain diols, keto-ols and mid-chain hydroxy fatty acids: A critical review [J]. *Org Geochem*, 1997, 27: 1 ~ 13.
- [17] Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I, *et al.* Microalgal biomarkers: A review of recent research developments [J]. *Org Geochem*, 1998, 29: 1 163 ~ 1 179.
- [18] 房殿勇, 翦知 , 汪品先 . 南沙海区南部 30 ka 来的古生产力记录 [J]. *科学通报*, 1998, 43: 2 005 ~ 2 008.
Fang Dian-yong, Jian Zhi-min, Wang Pin-xian. The paleoproductivity recorded in the southern Nansha sea area for about 30 ka [J]. *Chinese Sci Bulletin*, 2000, 45: 1 227 ~ 1 230.
- [19] Broecker W S, Andree M, Klas M, *et al.* New evidence from the South China Sea for an abrupt termination of the glacial period [J]. *Nature*, 1988, 333: 156 ~ 158.
- [20] 胡建芳, 彭平安 . 一种适用于高分辨分子地层学研究的有机质分离及定量方法 [J]. *分析化学*, 2000, 28: 283 ~ 287.
Hu Jian-fang, Peng Ping-an. A quantitative method applicable to high resolution molecular stratigraphy [J]. *Chinese J Anal Chem*, 2000, 28: 283 ~ 287 (in Chinese with English abstract).
- [21] Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I. Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C₂₉ sterols, C₂₂—C₂₈ *n*-alcohols and C₂₈—C₃₂ *n*-alkyl diols in freshwater environments [J]. *Org Geochem*, 1999, 30: 307 ~ 318.
- [22] Stefan S, Hoefs M J L, Jaap S, *et al.* A molecular and stable carbon isotopic study of lipids in late Quaternary sediments from the Arabian Sea [J]. *Org Geochem*, 2000, 31: 509 ~ 521.
- [23] Versteegh G J M, Jansen J H F, de Leeuw J W, *et al.* Mid-chain diols and keto-ols in SE Atlantic sediments: A new tool for tracing past sea surface water masses? [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 1 879 ~ 1 892.
- [24] Yamamoto M, Shiraiwa Y, Inouye I. Physiological responses of lipids in *Emiliania huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica* (Haptophyceae) to growth status and their implications for alkenone paleothermometry [J]. *Org Geochem*, 2000, 31: 799 ~ 811.
- [25] 汪品先 . 十五万年来的南海 [M]. 上海: 同济大学出版社, 1995. 5 ~ 6.
Wang Ping-xian. The South China Sea from the last 150 ka [M]. Shanghai: Tongji University Press, 1995. 5 ~ 6 (in Chinese).
- [26] Broecker W S. Massive iceberg discharges as triggers for global climate change [J]. *Nature*, 1994, 372: 421 ~ 424.
- [27] Bond G C, Lotti R. Iceberg discharges into the North Atlantic on millennial time scales during the last glaciation [J]. *Science*, 1995, 267: 1 005 ~ 1 009.
- [28] Wang L, Sarnthein M, Erlenkeuser H, *et al.* East Asian monsoon climate during the Late Pleistocene: High-resolution sediment records from the South China Sea [J]. *Marine Geol*, 1999, 156: 245 ~ 284.
- [29] 贾国东, 翦知 , 彭平安, 等 . 南海南部 17962 柱状样生物硅沉积记录及其古海洋意义 [J]. *地球化学*, 2000, 29(3): 293 ~ 296.
Jia Guo-dong, Jian Zhi-min, Peng Ping-an, *et al.* Biogenic silica records in core 17962 from southern South China Sea and their relation to paleoceanographical events [J]. *Geochimica*, 2000, 29 (5): 293 ~ 296 (in Chinese with English abstract).
- [30] Popp B N, Laws E A, Bidigare R R, *et al.* Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 69 ~ 77.
- [31] Jasper J P, Hayes J M, Mix A C, *et al.* Photosynthetic fraction of ¹³C and concentrations of dissolved CO₂ in the central equatorial Pacific during last 255 000 years [J]. *Paleoceanogr*, 1994, 9: 781 ~ 789.
- [32] Thunell R C, Miao Q, Calvert S E, *et al.* Glacial-Holocene biogenic sedimentation patterns in the South China Sea: Productivity variations and surface water pCO₂ [J]. *Paleoceanogr*, 1992, 7: 143 ~ 162.
- [33] Clark I, Fritz P. *Environmental Isotopes in Hydrogeology* [M]. New York: Lewis Publishers, 1997. 111 ~ 136.
- [34] Van T K, Haller W T, Bowes G. Comparison of the photosynthetic characteristic of three submerged aquatic plants [J]. *Plant Physiol*, 1976, 58: 761 ~ 768.
- [35] Sarnthein M, Winn K, Duplessy J C, *et al.* Global variations of surface ocean productivity in low and mid latitudes: Influence on CO₂ reservoirs of the deep ocean and atmosphere during the last 21 000 years [J]. *Paleoceanogr*, 1988, 3: 361 ~ 399.
- [36] Volkman J K, Brown M R, Dunstan G A, *et al.* The biochemical composition of marine microalgae from the class Eustigmatophyceae [J]. *J Phycol*, 1993, 29: 69 ~ 78.
- [37] Pelejero C, Grimalt J O, Sarnthein M, *et al.* Molecular biomarker record of sea surface temperature and climatic change in the South China Sea during the last 140 000 years [J]. *Marine Geol*, 1999, 156: 109 ~ 121.

Identification and potential paleoenvironmental information of C₃₀ – C₃₂ diols in the South China Sea sediments

HU Jian-fang¹, PENG Ping-an¹, FANG Dian-yong², JIA Guo-dong¹, WANG Pin-xian²

(1. *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China*; 2. *Key Laboratory of Marine Geology, MOE, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

Abstract: Long mid-chain C₃₀ – C₃₂ diols are identified in extracts of sediments from the core 17962, located in Nansha ares, the South China Sea (SCS). The $\delta^{13}\text{C}$ (–38.98‰ ~ –30.17‰) shows that the marine microalgae, Eustigmatophyte, are potential sources of these compounds. The concentrations of these kinds of compounds may reflect the productivity of Eustigmatophytes in marine: the high flux of C₃₀ diol indicates that productivity of Eustigmatophytes in the last glacial was high in the South China Sea. At the same time, the relative abundance of C₃₀ and C₃₂ diols—diol indice shows the changes of paleoceanography and paleoclimate in the SCS during the last 30 ka B. P. The South China Sea changed from the semi-enclosed to the present opened. The cold Heinrich and warm Dansgaars-Oeschger events during the last glacial and the Younger Dryas in the Holocene were recorded in the profile of diol indices, thus suggesting global climatic teleconnections.

Key words: alkyl diols; Eustigmatophyte; diol indices; the South China Sea