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

南海北部 1,3,4- C_{27-29} 三醇化合物的检出及其指示朱小畏^{①②}, 茅晟懿^{③⑤*}, 吴能友^{③⑤}, 贾国东^{①②}, 孙永革^④, 管红香^{③⑤}, 邬黛黛^{③⑤}

① 中国科学院南海海洋研究所, 中国科学院边缘海地质重点实验室, 广州 510640;

② 中国科学院广州地球化学研究所, 中国科学院边缘海地质重点实验室, 广州 510640;

③ 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广州 510640;

④ 浙江大学地球科学系, 杭州 310027;

⑤ 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广州 510640

* 通讯作者, E-mail: maoshengyi@gmail.com

收稿日期: 2015-08-21; 接受日期: 2015-12-28; 网络版发表日期: 2016-03-25

国家自然科学基金项目(批准号: 41303067, 41103043, 41273022)、中国科学院知识创新工程项目(编号: KGZD-EW-301)、有机地球化学国家重点实验室开放基金项目(编号: OGL-201209)、中国石油-中国科学院科技合作项目(编号: 2015A-4813)和中国科学院、国家外国专家局创新团队国际合作伙伴计划项目资助

摘要 继长链三醇化合物(1,20,21- C_{29})在部分沉积物和淡水蕨类植物中检出后, 本文在南海北部 Site4B 岩芯沉积物中检出了与 1,20,21- C_{29} 三醇不同羟基位置和碳链长度的新的长链三醇同系物(1,3,4- C_{27-29})。通过对其分子分布和单体碳同位素测试发现 1,3,4- C_{29} 三醇与 n - C_{26-30} 偶碳长链脂肪醇含量具有良好相关性, R^2 ($n=68$)分别为 0.905、0.929 和 0.903, 并且碳同位素组成($-32.3\pm 1.9\text{‰}$)与 n - C_{26-30} 偶碳长链脂肪醇(分别为 $-29.13\pm 0.87\text{‰}$ 、 $-32.98\pm 1.28\text{‰}$ 和 $-32.98\pm 1.28\text{‰}$)较为接近。Site4B 岩芯沉积物中 1,3,4- C_{29} 三醇和陆源长链脂肪醇(n - C_{26-34})在整个剖面中的分布趋势高度一致, 可以作为陆源输入的替代性指标。鉴于以往研究 1,20,21- C_{29} 三醇专属于满江红属(*Azolla*)淡水蕨类植物, 此次报道的 1,3,4- C_{27-29} 三醇可能具有相似的生物来源, 通过对其生源区及生长环境的判定可以为南海北部陆源输入途径和来源提供潜在的有机地球化学依据。

关键词 长链三醇, 南海北部, 陆源输入

1 引言

海洋环境中陆源有机质在大陆边缘, 特别是河口三角洲地区较为富集(王启军和陈建渝, 1988), 在毗邻珠江口的南海北部海域中就曾发现陆源输入比海洋输入更为丰富(茅晟懿等, 2014a)。在陆源物质汇

聚的区域研究海洋有机质的来源和保存过程对于理解陆源有机质在海洋中的沉积作用和地球化学过程具有重大意义, 可以追溯历史气候变化、洋流作用和海平面变化等古环境演变信息。

生物标志化合物由于在历史演化过程中具有稳定性, 基本保存了原始生物生化组分的碳骨架, 记载

中文引用格式: 朱小畏, 茅晟懿, 吴能友, 贾国东, 孙永革, 管红香, 邬黛黛. 2016. 南海北部 1,3,4- C_{27-29} 三醇化合物的检出及其指示. 中国科学: 地球科学, 46: 489–496, doi: 10.1360/N072015-00236
英文引用格式: Zhu X W, Mao S Y, Wu N Y, Jia G D, Sun Y G, Guan H X, Wu D D. 2016. Detection and indication of 1,3,4- C_{27-29} triol in the sediment of northern South China Sea. Science China Earth Sciences, 59, doi: 10.1007/s11430-016-5270-3

了原始生物母质的相关信息, 因而可以提供陆源生物输入的信息(Meyers, 2003). 在海洋环境中, 通常用于指示陆源输入的生物标志物主要有烃类化合物(长链烷烃; Meyers, 2003)、醇类化合物(长链脂肪醇、甾醇; Collister等, 1994; Volkman, 1986)、酸类化合物(长链脂肪酸; Kolattukudy, 1980)和甘油二烷基甘油四醚类化合物(GDGTs; Schefuß和Herfort, 2004)以及其他有机地球化学指标如TOC/TN、 $\delta^{13}C_{org}$ 和木质素酚类等(Walsh, 2008). 然而, 也有研究发现长链烷烃可以来源于海洋硅藻(吴庆余等, 1992)和颗石藻(Volkman等, 1980), 甚至是石油烃和微生物等(茅晟懿等, 2014b); 高等植物来源的甾醇也可以来自海洋微藻(Volkman, 1986); 长链脂肪酸可以是海洋细菌和陆源高等植物的混合输入(Naraoka和Ishiwatari, 2000; Zhu等, 2014); 来源于土壤细菌的支链GDGTs(brGDGTs)也会在海洋环境下生成(Zhang等, 2012; Hu等, 2012). 因此, 追踪海洋环境中陆源有机质输入状况需要多重分子地球化学指标的对比(Gogou和Stephanou, 2004; Walsh, 2008; Hu等, 2009; Strong等, 2012)或者通过同位素组成分离出海源和陆源组分(Naraoka和Ishiwatari, 2000; Zhu等, 2014)或者专属陆源的生物标志物.

近年来, 在满江红属(*Azolla*)淡水蕨类植物(Speelman等, 2009; Zhang等, 2011; Atwood等, 2014)中检出了1,20,21- C_{29} 三醇, 而在海藻、陆地植物(Atwood等, 2014)和蓝细菌(Speelman等, 2009)中未发现这一化合物, 因此在海洋环境中检出的1,20,21- C_{29} 三醇可以作为陆源输入到海洋沉积物中的专属生物标志物(Speelman等, 2009), 可用于追踪历史时期的生态、气候和环境变化信息(Speelman等, 2009; Atwood等, 2014). 本次研究首次在南海北部Site4B岩芯沉积物中检出了与1,20,21- C_{29} 三醇不同羟基位置和碳链长度的1,3,4- C_{27-29} 三醇同系物. 由于长链三醇化合物在沉积物中报道较少, 而且1,3,4- C_{27-29} 三醇几乎未有见诸报道, 因此这些三醇化合物的生物来源尚不明朗. 不过, 鉴于1,20,21- C_{29} 三醇专属于满江红属(*Azolla*)淡水蕨类植物(Speelman等, 2009; Zhang等, 2011; Atwood等, 2014), 本次研究初步假设南海北部检出的1,3,4- C_{27-29} 三醇同系物具有相似的生物来源, 可以作为陆源输入的替代性指标. 为了验证这一设想, 结合Site4B岩芯沉积物中已有的长链烷烃(茅晟

懿等, 2014b)、长链脂肪酸(Zhu等, 2014)和长链脂肪醇(茅晟懿等, 2014a, 2015)数据结果, 本文选取长链脂肪醇($n-C_{26-34}$)作为可靠的陆源指标与1,3,4- C_{27-29} 三醇的组成分布在整个岩芯剖面上进行对比分析; 测定1,3,4- C_{29} 三醇碳同位素组成与 $n-C_{26-30}$ 偶碳长链脂肪醇进行比较.

2 样品与分析方法

2.1 样品采集

Site4B岩芯位于南海北部(20°08.4374'N, 116°31.0455'E; 图1), 于2009年5~6月由广州海洋地质调查局(广海局)“海洋四号”船利用大型重力活塞取样器采集, 岩芯长3m, 站位水深约970m. Site4B岩芯采集过程中, 沉积物及其沉积组构未破坏. 在广海局岩芯库, 岩芯沉积物沿中间线被切割成两半, 并进行岩芯描述. 其中一半岩芯继续保存在广海局岩芯库, 另一半岩芯沉积物以3~5cm间距连续取样, 其中浅表层0~95cm以5cm间距取样, 余下层位95~300cm以3cm间距取样. 取下的岩芯沉积物样品立即用铝箔纸包裹、塑胶袋密封保存. 带回实验室后, 沉积物样品置于-50℃冷冻干燥, 后用玛瑙研磨至80目, 储存于-20℃下以供后续分析测试.

2.2 实验分析和测试

称取10~20g的粉末样放入索氏抽提器中, 然后用约300mL二氯甲烷/甲醇(9:1, V/V)混合索氏抽提72h. 抽提前, 加入内标(STD) $n-C_{13}$ 脂肪醇(NuchekPrep, Elysian, MN, USA). 抽提完成后, 将接收瓶中抽提物旋转蒸发浓缩, 得到样品中有机质的

图1 Site4B 站位地理位置

游离态部分. 向游离态有机质加入氢氧化钾-甲醇(1mol/L)溶液皂化, 正己烷萃取出中性组分后, 进行硅胶氧化铝柱层析, 分别用正己烷和苯洗脱烷烃和芳烃组分后用甲醇洗脱得到醇类组分. 醇类组分进行衍生化处理, 加入硅烷化试剂(BSTFA), 放入60℃烘箱2h. 氮气吹干后加入正己烷待进行色谱质谱(GC-MS)和色谱同位素质谱(GC-IRMS)仪器分析测定.

GC-MS分析在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Thermo Trace GC Ultra-DSQ色谱质谱仪上完成, 离子源为电子轰击源(70eV), 色谱柱型号为DB-1毛细管色谱柱(60m×0.32mm, i.d.×0.25μm涂层). 升温程序为: 初始温度70℃, 3℃/min升至315℃恒温保持25min. 采用无分流模式进样, 载气为高纯氦气, 流速1.1mL/min.

1,3,4-C₂₉三醇单体碳同位素测试同样在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完成, 采用安捷伦公司生产的6890N气相色谱仪-联用GV (GC5 MK1) IsoPrime同位素质谱仪, 使用DB-5MS毛细管色谱柱(30m×0.25mm, i.d.×0.25μm涂层). 升温程序为: 初始温度为70℃, 20℃/min升至160℃后, 1.5℃/min升至220℃, 最后以10℃/min升至315℃恒温保持20min. 采用无分流模式进样, 载气为高纯氦气, 流速1.5mL/min. 所有样品、三甲基硅基团(TMS)、*n*-C₁₃脂肪醇标样的碳同位素都重复2~4次, 偏差小于0.5‰. 仪器测定的1,3,4-C₂₉三醇碳同位素值是衍生化(+TMS)后的结果, 因此要扣除BSTFA衍生化试剂中的TMS官能团的碳同位素值, 计算公式如下:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DC}} = (m \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{COM}} + 3n \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{TMS}}) / (m + 3n), \quad (1)$$

式中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DC}}$ 是衍生化产物碳同位素值(本文中即1,3,4-C₂₉三醇衍生化后的碳同位素), $\delta^{13}\text{C}_{\text{COM}}$ 是目标化合物碳同位素值(本文中即1,3,4-C₂₉三醇的碳同位素), $\delta^{13}\text{C}_{\text{TMS}}$ 是三甲基硅基碳同位素值, m 是目标化合物碳原子个数(本文中即29), n 是目标化合物上的羟基个数(本文中即3).

3 结果

3.1 长链三醇化合物的检出与鉴定

Site4B岩芯沉积物中醇类化合物总离子图(TIC)如图2a所示, 其中短链脂肪醇(茅晟懿等, 2014a)、长

链脂肪醇(茅晟懿等, 2014a, 2015)以及长链二醇和酮醇(朱小畏等, 2014)等醇类化合物鉴定、分布、碳同位素组成、生物来源和环境意义已有报道, 本文主要讨论新检出的1,3,4-C₂₇₋₂₉三醇同系物(图2b~d).

Site4B岩芯沉积物中长链三醇化合物(+TMS)的鉴定主要根据文献(Gelin和Volkman, 1997; Xu等, 2007; Speelman等, 2009; Zhang等, 2011)推断得出. 文献记载通过离子重排产生的 m/z 147是相邻两个羟基(+TMS)常见的特征离子峰(Gelin和Volkman, 1997), 无论在邻二醇化合物(Speelman等, 2009; Zhang等, 2011)、二羟基酸化合物(邻二醇+羧基, Gelin和Volkman, 1997; Speelman等, 2009; Zhang等, 2011)、三醇化合物(邻二醇+羟基, Speelman等, 2009; Zhang等, 2011)和二羟基叶蜡脂(邻二醇+脂键; Speelman等, 2009)中均存在, 而在非相邻的两个羟基化合物中并未发现这一特征离子峰(例如, Xu等, 2007).

如图2b质谱图所示(+TMS), 特征离子峰 m/z 103和73表明该化合物存在一个伯醇(C₁), 由碳链末端的C-C键和Si-O键分别断裂形成; 而 m/z 147和129 [(CH₃)₃Si⁺O-CH₂-CH=CH]表明化合物中存在相邻的两个羟基(Gelin和Volkman, 1997; Speelman等, 2009; Zhang等, 2011), 结合 m/z 219 [TMSO-(CH₂)₃-OTMS⁺]和453 [TMSO-(CH₂)₂₆]表明相邻的两个羟基分布在C₃和C₄位置, 从而这个化合物鉴定为1,3,4-C₂₉三醇. 同样地, 根据特征离子峰(+TMS) m/z 73、103、129、147和219表明C₁、C₃和C₄位置均存在OTMS官能团, 而 m/z 439和425表明从C₄到另一末端的碳链长度分别为C₂₅和C₂₄, 从而另外两个长链三醇化合物鉴定为1,3,4-C₂₈和1,3,4-C₂₇三醇(图2c和d).

3.2 长链三醇化合物分布及碳同位素组成

在Site4B岩芯浅表层沉积物中(0~70cm)未检出1,3,4-C₂₇₋₂₉三醇, 在余下层位沉积物样品中除了85~90和95~97cm外均检出了1,3,4-C₂₉三醇; 除了少量层位(例如105~108、144~147cm等; 表1)外, 大部分层位沉积物样品中1,3,4-C₂₇三醇和5α-胆甾-22E-烯-3β-醇(C₂₇Δ²²)共溢出(图2e), 从而无法对这些层位中的1,3,4-C₂₇三醇进行定量计算; 而1,3,4-C₂₈三醇含量普遍低于检测下限, 仅仅在少数层位中(例如144~147cm等)可以定量. 整体上, Site4B岩芯沉积物检出的长链三醇同系物主要以1,3,4-C₂₉三醇为主, 在大部分层位中均可检测到其碳同位素; 而1,3,4-C₂₇三

图2 Site4B 岩芯沉积物脂肪醇总离子图与三醇化合物质谱图

(a) 总离子图(TIC); (b)~(e) 质谱图. (b) 1,3,4- C_{29} 三醇; (c) 1,3,4- C_{27} 三醇; (d) 1,3,4- C_{28} 三醇; (e) 1,3,4- C_{27} 三醇和 $C_{27}\Delta^{22}$ 甾醇共溢出

醇存在共溢出、1,3,4- C_{28} 三醇普遍低于检测下限而未能获得碳同位素值,因此在后续的讨论中主要以1,3,4- C_{29} 三醇为代表.

Site4B岩芯沉积物中1,3,4- C_{29} 三醇含量分布为0.03~6.93 $\mu\text{g/g}$ 干沉积物,分别在105~108和126~129 cm层位达到最大和最小(表1;图3),这与正构脂肪醇(茅晟懿等,2014a,2015)、长链二醇和酮醇(朱小畏等,

2014)分布特征一致,均在这两个层位达到最大值.在部分层位中(未与 $C_{27}\Delta^{22}$ 甾醇共溢出),1,3,4- C_{27} 三醇含量为0.05~1.04 $\mu\text{g/g}$ 干沉积物,同样在105~108 cm层位达到最大值分布(表1),并且和1,3,4- C_{29} 三醇相关性非常好($R^2=0.982$, $n=13$).

Site4B岩芯沉积物中1,3,4- C_{29} 三醇同位素分布为-27.9~-37.9‰(平均为-32.3 $\pm$ 1.9‰,表1),相对于短

链脂肪醇具有偏负的碳同位素组成(茅晟懿等, 2014a), 不过与 $n\text{-C}_{26}$ ($-29.13\pm 0.87\text{‰}$)、 $n\text{-C}_{28}$ ($-32.98\pm 1.28\text{‰}$)和 $n\text{-C}_{30}$ ($-32.98\pm 1.28\text{‰}$)长链脂肪醇碳同位素组成非常接近(茅晟懿等, 2014a).

4 讨论

4.1 长链三醇化合物的来源

长链三醇化合物在自然界中报道较少, 目前仅在北冰洋沉积物(Speelman等, 2009)和埃尔洪科湖(El Junco Lake)淡水沉积物(Zhang等, 2011; Atwood等, 2014)中检出和报道了1,20,21- C_{29} 三醇. 前人结合沉积物中大量存在的满江红属(*Azolla*)蕨类植物化石(Speelman等, 2009; Zhang等, 2011), 并通过对比分析提取自现存的满江红属(*Azolla*)淡水蕨类植物和沉积物中的类脂物分布特征(Speelman等, 2009; Atwood等, 2014)以及碳同位素组成(Speelman等, 2009), 认为1,20,21- C_{29} 三醇专属于满江红属(*Azolla*)淡水蕨类高等植物.

在南海北部Site4B岩芯沉积物中检出了与已报道的1,20,21- C_{29} 三醇(Speelman等, 2009; Zhang等, 2011; Atwood等, 2014)不同羟基位置和碳链长度的1,3,4- C_{27-29} 三醇同系物. 研究发现1,3,4- C_{29} 三醇和

$n\text{-C}_{26}$ 、 $n\text{-C}_{28}$ 和 $n\text{-C}_{30}$ 长链脂肪醇含量均具有非常好的线性相关(图4), 分别为 $R^2=0.905$ ($n=68$)、 $R^2=0.929$ ($n=68$)和 $R^2=0.903$ ($n=68$); 并且1,3,4- C_{29} 三醇 ($-32.3\pm 1.9\text{‰}$, 表1)和 $n\text{-C}_{26-30}$ 偶碳长链脂肪醇(茅晟懿等, 2014a)具有类似的碳同位素组成. 茅晟懿等(2014a)曾根据 $n\text{-C}_{26-34}$ 长链脂肪醇碳优势指数和碳同位素组成等分布特征, 认为Site4B岩芯沉积物中具偶奇优势分布的长链脂肪醇来自陆源高等植物; 那么根据1,3,4- C_{29} 三醇和 $n\text{-C}_{26-30}$ 偶碳长链脂肪醇具有类似的分布特征和碳同位素组成以及1,3,4- C_{29} 和 C_{27} 三醇两者之间的相似分布特征, 我们推断Site4B沉积物中检出的1,3,4- C_{27-29} 三醇可以作为陆源输入的替代性指标.

4.2 长链三醇化合物的潜在意义与应用

Site4B岩芯沉积物中部分层位长链烷烃存在深部石油烃的污染和细菌输入/或改造作用(茅晟懿等, 2014a)、长链脂肪酸中存在海洋输入(Zhu等, 2014), 因而利用相对可靠的长链脂肪醇作为陆源输入的替代性指标(茅晟懿等, 2014a, 2015), 不过在某些微藻中(例如黄绿藻)也检出了 $n\text{-C}_{26-28}$ 长链脂肪醇(Volkman等, 1999), 因此在某些特殊的海洋环境中(譬如黄绿藻富集区)利用长链脂肪醇作为陆源输入

表1 Site4B 岩芯沉积物中 1,3,4- C_{27} 和 C_{29} 三醇含量分布及 1,3,4- C_{29} 三醇碳同位素组成

深度 (cm)	1,3,4- C_{27} 三醇 ($\mu\text{g/g}$)	1,3,4- C_{29} 三醇 ($\mu\text{g/g}$)	1,3,4- C_{29} 三醇 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	深度 (cm)	1,3,4- C_{27} 三醇 ($\mu\text{g/g}$)	1,3,4- C_{29} 三醇 ($\mu\text{g/g}$)	1,3,4- C_{29} 三醇 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	深度 (cm)	1,3,4- C_{27} 三醇 ($\mu\text{g/g}$)	1,3,4- C_{29} 三醇 ($\mu\text{g/g}$)	1,3,4- C_{29} 三醇 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	深度 (cm)	1,3,4- C_{27} 三醇 ($\mu\text{g/g}$)	1,3,4- C_{29} 三醇 ($\mu\text{g/g}$)	1,3,4- C_{29} 三醇 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)
70~75		0.07		135~138		0.23	-31.4	192~195		0.14	-35.0	243~246		0.13	-33.7
75~80		0.19		138~141		0.23	-32.1	195~198	0.05	0.20	-34.4	246~249		0.34	-32.8
80~85		0.13		141~144		0.28	-31.3	198~201	0.08	0.36	-34.5	249~252		0.40	-32.4
90~95		0.04		144~147	0.60	3.83	-31.9	201~204		0.12	-33.3	252~255		0.11	-37.9
97~99		0.06		147~150		0.22	-31.3	204~207		0.33	-34.5	255~258		0.08	-34.0
99~102		0.06		150~153		0.54	-36.2	207~210	0.11	0.38	-32.5	258~261		0.05	
102~105		0.21		153~156		0.45	-31.5	210~213		0.11	-33.0	261~264		0.08	
105~108	1.04	6.93	-32.2	156~159		0.15	-31.9	213~216		0.17	-34.6	264~267		0.06	
108~111	0.49	2.14	-31.7	159~162		0.15	-30.5	216~219	0.07	0.34	-32.9	267~270	0.06	0.18	-33.2
111~114		0.78	-34.3	162~165		0.18	-28.5	219~222		0.15	-31.8	270~273		0.11	-33.8
114~117		2.84	-31.7	165~168		0.11	-30.8	222~225		0.10	-33.1	279~282		0.07	-30.6
117~120	0.53	3.38	-31.9	168~171	0.06	0.34	-31.6	225~228		0.13	-30.9	282~285		0.41	-33.5
120~123		0.54	-30.7	174~177		0.18	-31.2	228~231		0.22	-35.3	285~288		0.36	-30.4
123~126		0.41	-31.3	177~180		0.06		231~234		0.12	-33.8	288~291		0.11	-29.5
126~129		0.03	-29.9	183~186		0.19	-30.6	234~237	0.05	0.18	-32.6	291~294		0.12	-30.7
129~132		0.10	-32.8	186~189		0.10	-27.9	237~240	0.06	0.23	-33.7	294~297	0.09	0.50	-33.5
132~135		0.10	-32.1	189~192		0.08	-28.4	240~243		0.05		297~300		0.18	-29.7

的替代性指标可能会导致偏差. Site4B岩芯沉积物中 1,3,4- C_{29} 三醇和陆源长链脂肪醇($n-C_{26-34}$; 茅晟懿等, 2014a)在整个剖面中的分布趋势高度一致(图3), 因而可以作为陆源输入的替代性指标, 用于恢复气候事件和海平面状况等古环境信息. 在末次冰盛期末至晚更新世末(75~102cm, 19.343~12.746ka BP)普遍较低的1,3,4- C_{29} 三醇含量响应了两次大规模的冰融水事件(melt water pulse, MWP): 19ka-MWP (约 19.0 ± 0.25 ka BP; Clark等, 2004)和MWP-1A (约 14.2~13.7ka BP; Bard等, 1990)以及一次暖气候事件(Bølling-Allerød暖期; 14.75~12.85ka BP; 杨琰等, 2010), 表明这段时期由于海平面升高, 大片陆架被淹没导致海岸线后退, 拉伸了河流入海口到Site4B站位距离, 导致陆源有机质不易输入到南海北部; 在末次冰盛期(102~147cm, 19.343~24.478ka BP) 1,3,4- C_{29} 三醇含量的旋回变化均对应了加强/减弱的冬季风/夏季风旋回变化, 在此期间记录了三次冬季风加强事件; 从末次冰盛期晚期最高的1,3,4- C_{29} 三醇含量(105~108cm, 6.93 $\mu\text{g/g}$)急剧降至末次冰盛期末极低的含量(99~102cm, 19.343ka BP, 0.06 $\mu\text{g/g}$)这一现象反映了上升的海平面对陆源输入的减少起到重要的推动作用, 并且随着末次冰盛期末19ka-MWP事件的到来这一作用达到最大.

在南海北部Site4B岩芯沉积物中利用1,3,4- C_{29} 三醇历史时期的组成分布变化特征成功反演了陆源输入与古环境的关联, 这个新发现的长链三醇化合物可以作为陆源输入的有效指标具有重要的意义, 尤其是当长链烷烃(吴庆余等, 1992; Volkman等, 1980; 茅晟懿等, 2014b)、长链脂肪醇(Volkman等, 1999)、甾醇(Volkman, 1986)、长链脂肪酸(Zhu等, 2014; Naraoka和 Ishiwatari, 2000)和 brGDGTs (Zhang等, 2012; Hu等, 2012)等常规陆源生物标志物不能完全反映陆源输入状况时. 除了可以作为陆源输入的替代性指标外, 在南海北部及其他地区尚未见诸报道的 1,3,4- C_{27-29} 三醇极有可能专属于某种高等植物(譬如淡水蕨类植物), 从而具有另一个潜在的应用价值, 即通过对其生源区(例如台湾岛、吕宋岛、珠江口等周边地区)及生长环境(陆地、水体)的判定可以对南海北部陆源输入途径和源区提供有用的分子地球化学证据; 并且通过这些化合物分子分布和碳同位素组成的历史特征可以追溯其生源区古气候条件和生态环境等信息.

5 结论

本次研究首次在南海北部Site4B岩芯沉积物中

图3 Site4B岩芯沉积物中1,3,4- C_{29} 三醇和陆源长链脂肪醇($n-C_{26-34}$)及其碳同位素分布
陆源长链脂肪醇分布图引用自茅晟懿等(2014a); 部分年龄引用自茅晟懿等(2015)和王家生(个人通讯)

图 4 Site4B 岩芯沉积物中 1,3,4- C_{29} 三醇和陆源长链脂肪醇(n - $C_{26, 28, 30}$)含量的相关性

检出和报道了新的长链三醇同系物(1,3,4- C_{27-29}), 通过对其分子分布和单体碳同位素测试, 发现1,3,4- C_{29} 三醇与1,3,4- C_{27} 三醇、 n - C_{26} 、 n - C_{28} 和 n - C_{30} 长链脂肪醇含量均具有非常好的线性相关, 分别为 $R^2=0.982$ ($n=13$)、 $R^2=0.905$ ($n=68$)、 $R^2=0.929$ ($n=68$)和 $R^2=0.903$ ($n=68$); 同时发现岩芯沉积物中1,3,4- C_{29} 三醇碳同位素组成(平均为 $-32.3\pm 1.9\%$)与 n - C_{26} ($-29.13\pm 0.87\%$)、 n - C_{28} ($-32.98\pm 1.28\%$)和 n - C_{30} ($-32.98\pm 1.28\%$)长链脂肪醇非常接近, 可以作为陆源输入的替代性指标。

Site4B岩芯沉积物中1,3,4- C_{29} 三醇和陆源长链脂肪醇(n - C_{26-34})在整个剖面中分布趋势高度一致, 很好地指示了气候和海平面等古环境信息。1,3,4- C_{27-29} 三醇在南海北部及其他地区尚未见诸报道表明这类长链三醇化合物极有可能具有某种高等植物专属来源, 通过对其生源区及生长环境的判定可以对南海北部陆源输入途径和来源提供潜在的分子地球化学证据。

致谢 广州海洋地质调查局提供了样品; 中国地质大学(武汉)王家生教授课题组提供Site4B岩芯年龄数据; 同济大学张传伦教授以及两位匿名审稿专家对本文提出细致的建设性修改意见, 作者在此一并致以深深的谢意。

参考文献

- 茅晟懿, 朱小畏, 苏明, 管红香, 孙永革, 吴能友. 2014a. 南海珠江口盆地深部烃类微渗漏的分子地球化学揭示. 海洋学报, 36:19-29
- 茅晟懿, 朱小畏, 孙永革, 管红香, 吴能友. 2014b. 珠江口盆地Site4B柱状沉积物中脂肪醇分子化合物分布及其来源分布. 海洋与湖沼, 45: 1202-1217

- 茅晟懿, 朱小畏, 吴能友, 孙永革, 管红香. 2015. 南海北部末次冰盛期晚期以来冰融水与气候事件记录: 长链脂肪醇陆源输入指示. 热带海洋学报, 34: 52-65
- 王启军, 陈建渝. 1988. 油气地球化学. 武汉: 中国地质大学出版社. 327
- 吴庆余, 殷实, 盛国英, 傅家谟. 1992. 发现于浮游硅藻中的长链正烷烃. 科学通报, 37: 2266-2269
- 杨琰, 袁道先, 程海, 张美良, 覃嘉铭, 林玉石, 朱晓燕, Edwards R L. 2010. 末次冰消期亚洲季风突变事件的精确定年: 以贵州衙门洞石笋为例. 中国科学: 地球科学, 40: 199-210
- 朱小畏, 孙永革, 茅晟懿, 管红香, 吴能友. 2014. 珠江口盆地Site4B柱状沉积物中长链烷基二醇和酮醇类化合物的检出及意义. 地学前缘, 21: 311-334
- Atwood A R, Volkman J K, Sachs J P. 2014. Characterization of unusual sterols and long chain diols, triols, keto-ols and n -alkenols in El Junco Lake, Galápagos. Org Geochem, 66: 80-89
- Bard E, Hamelin B, Fairbanks R G. 1990. U-Th ages obtained by mass spectrometry in corals from Barbados: Sea level during the past 130000 years. Nature, 346: 456-458
- Clark P U, McCabe A M, Mix A C, Weaver A J. 2004. Rapid rise of sea level 19000 years ago and its global implications. Science, 304: 1141-1144
- Collister J W, Rieley G, Stern B, Eglinton G, Fry B. 1994. Compound-specific $\delta^{13}C$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon-dioxide metabolisms. Org Geochem, 21: 619-627
- Gelin F, Volkman J K. 1997. Mid-chain hydroxy long-chain fatty acids in microalgae from the genus Nannochloropsis. Phytochemistry, 45: 641-646
- Gogou A, Stephanou E G. 2004. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 2. Polar biomarkers in Cretan Sea surficial sediments. Mar Chem, 85: 1-25
- Hu J F, Meyers P A, Chen G, Peng P, Yang Q. 2012. Archaeal and bacterial glycerol dialkyl glycerol tetraethers in sediments from the Eastern Lau Spreading Center, South Pacific Ocean. Org

- Geochem, 43: 162–167
- Hu J F, Peng P A, Chivas A R. 2009. Molecular biomarker evidence of origins transport of organic matter in sediments of the Pearl River estuary adjacent South China Sea. *Appl Geochem*, 24: 1666–1676
- Kolattukudy P E. 1980. Cutin, suberin, and waxes. *The Bio-chemistry of Plants*, vol. 4. London: Academic Press. 571–645
- Meyers P A. 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: A summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org Geochem*, 34: 261–289
- Naraoka H, Ishiwatari R. 2000. Molecular and isotopic abundances of long-chain *n*-fatty acids in open marine sediments of the western North Pacific. *Chem Geol*, 165: 23–36
- Schefuß E, Herfort L. 2004. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. *Earth Planet Sci Lett*, 224: 107–116
- Speelman E N, Reichart G J, de Leeuw J W, Rijpstra W I C, Damsté J S S. 2009. Biomarker lipids of the freshwater fern *Azolla* and its fossil counterpart from the Eocene Arctic Ocean. *Org Geochem*, 40: 628–637
- Strong D J, Flecker R M, Valdes P J, Wilkinson I P, Rees J G, Zong Y Q, Lloyd J M, Garrett E, Pancost R D. 2012. Organic matter distribution in the modern sediments of the Pearl River Estuary. *Org Geochem*, 49: 68–82
- Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I. 1999. Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C₂₉ sterols, C₂₂–C₂₈ *n*-alcohols and C₂₈–C₃₂ *n*-alkyl diols in freshwater environments. *Org Geochem*, 30: 307–318
- Volkman J K, Eglinton G, Corner E D S, Gorsberg T E V. 1980. Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliana huxleyi*. *Phytochemistry*, 19: 2619–2622
- Volkman J K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org Geochem*, 9: 83–99
- Walsh E M. 2008. Sources and transport of terrestrial organic matter in Vancouver Island fjords and the Vancouver–Washington Margin: A multiproxy approach using $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, lignin phenols, and the ether lipid BIT index. *Limnol Oceanogr*, 53: 1053–1063
- Xu Y, Simoneit B R T, Jaffé R. 2007. Occurrence of long-chain *n*-alkenols, diols, keto-ols and sec-alkanols in a sediment core from a hypereutrophic, freshwater lake. *Org Geochem*, 38: 870–883
- Zhang C L, Wang J, Wei Y, Zhu C, Huang L, Dong H. 2012. Production of branched tetraether lipids in the lower Pearl River and estuary: Effects of extraction methods and impact on bGDGT proxies. *Front Microbiol*, 2: 1–18
- Zhang Z, Metzger P, Sachs J P. 2011. Co-occurrence of long chain diols, keto-ols, hydroxy acids and keto acids in recent sediments of Lake El Junco, Galápagos Islands. *Org Geochem*, 42: 823–837
- Zhu X, Mao S, Wu N, Sun Y, Guan H. 2014. Molecular and stable carbon isotopic compositions of saturated fatty acids within one sedimentary profile in the Shenhui, northern South China Sea: Source implications. *J Asian Earth Sci*, 92: 262–275