



南海IODP U1501站早中新世海洋沉积物长链烯酮来源与含量变化

郑 畅, 金晓波, 刘传联

Origin and content of alkenone of the Early Miocene marine sediments from IODP U1501 in the South China Sea

ZHENG Chang, JIN Xiaobo, and LIU Chuanlian

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2022110102>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

南海北部陆坡神狐海域SH-CL38站位的粒度特征及沉积记录

Sediment grain size characteristics of the Core SH-CL38 in the Shenhu area on the northern continental slope of the South China Sea
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 90

南海北部神狐海域SH37岩芯浊流沉积及其物源分析

Turbidity deposits and their provenance: evidence from core SH37 in Shenhu area of the South China Sea
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 101

南海南部浅表层柱状沉积物孔隙水地球化学特征对甲烷渗漏活动的指示

Pore water geochemistry of shallow surface sediments in the southern South China Sea and its implications for methane seepage activities
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 112

南海南部海陆过渡相烃源岩的两类分布模式

Two distribution patterns of the marine-continental transitional source rocks in the southern South China Sea
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 173

北康盆地基底卷入断层特征及其对南海南部构造演化的启示

Features of the basement-involved faults in the Beikang Basin and their implications for the tectonic evolution of the southern South China Sea
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(4): 116

华南下扬子区早寒武世幕府山组沉积环境：来自于全岩地球化学的启示

Sedimentary environment of the Lower Cambrian Mufushan Formation in the Lower Yangtze region: Evidence from whole-rock geochemistry
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 82



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

郑畅, 金晓波, 刘传联. 南海 IODP U1501 站早中新世海洋沉积物长链烯酮来源与含量变化 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2023, 43(2): 128-135.
ZHENG Chang, JIN Xiaobo, LIU Chuanlian. Origin and content of alkenone of the Early Miocene marine sediments from IODP U1501 in the South China Sea[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2023, 43(2): 128-135.

南海 IODP U1501 站早中新世海洋沉积物长链烯酮来源与含量变化

郑畅, 金晓波, 刘传联

同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

摘要: 海洋沉积物中的长链烯酮由海洋单细胞钙化藻类颗石藻生产, 是一种被广泛应用于古气候研究领域中的分子标记物。长链烯酮碳同位素是重建地质历史时期海水、大气 CO₂ 浓度的可靠方法之一。在此方法中, 需要利用颗石大小对颗石藻生理参数 b 值进行修正, 因此需要厘清哪类颗石藻对烯酮的贡献是一个重要的科学问题。目前认为新生代海洋沉积物中主要的长链烯酮生产者 Noelaerhabdaceae 科的颗石藻, 包含 *Emiliania huxleyi*, *Gephyrocapsa* spp., *Reticulofenestra* spp., *Cyclicargolithus* spp., 但对它们具体的贡献程度仍然未知。因此, 本文以南海国际大洋发现计划 IODP U1501 站早中新世海洋沉积物为研究材料, 对比了沉积物中颗石与烯酮的绝对含量, 发现 *Cyclicargolithus* 属的颗石丰度与烯酮含量具有显著的相关性 ($r=0.44$, $p<0.01$), 而 *Reticulofenestra* spp. 的相关性较弱 ($r=0.09$, $p=0.5$)。研究认为早中新世长链烯酮的主要生产者 *Cyclicargolithus* 属, *Reticulofenestra* 属次之。此外, 研究还测量了各颗石属种的长度, 并估算了颗石藻细胞的直径。研究认为 *Cyclicargolithus* 属对烯酮的高贡献源于其较大的细胞直径。从长链烯酮生产者的种类、细胞体积及其生命过程处着眼, 有利于评估应用碳同位素分馏重建海洋中 CO₂ 浓度的可行性, 对准确地还原地质历史时期大气 CO₂ 浓度具有重要作用。

关键词: 长链烯酮; 颗石藻; 早中新世; IODP U1501 站; 南海

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2022110102

Origin and content of alkenone of the Early Miocene marine sediments from IODP U1501 in the South China Sea

ZHENG Chang, JIN Xiaobo, LIU Chuanlian

State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: Alkenones are ubiquitous in ocean sediments and have been widely used in paleoceanography and paleoclimatology. Alkenones can be used to reconstruct the CO₂ concentration of seawater in geological history, which is key to understanding the mechanism of climate evolution and predicting future climate change. In modern open ocean environments, the main producers of alkenones are Noelaerhabdaceae, including the calcifying haptophytes (coccolithophores) *Emiliania huxleyi* and *Gephyrocapsa* spp. It is generally believed that the most reliable producers of alkenones in the Cenozoic marine sediments belong to genus *Reticulofenestra* of Family Noelaerhabdaceae. By comparing the absolute abundance of coccoliths and alkenones in the Early Miocene sediments at IODP Site U1501 in the South China Sea, it is found that the abundance of *Cyclicargolithus* spp. coccoliths and alkenones are well correlated ($r=0.44$, $p<0.01$). Therefore, we believe that *Cyclicargolithus* spp. is the main producer of alkenones in the Early Miocene, followed by *Reticulofenestra* spp. In addition, we measured the coccolith length of each species and estimate the diameter of coccolithophores cells. We inferred that the high contribution of *Cyclicargolithus* spp. to alkenones is due to its larger cell diameter. Our finding is helpful to evaluate the feasibility of using carbon isotope fractionation to reconstruct the atmospheric CO₂ concentration in geological history.

Key words: alkenones; coccolithophore; Early Miocene; IODP U1501; South China Sea

长链烯酮是一类含有 37—39 个碳原子组成的碳链, 且带有 2—4 个碳碳双键的不饱和甲基或乙

基酮的脂肪族化合物。在现代开阔大洋中, 长链烯酮主要来源于 Noelaerhabdaceae 科的颗石藻, 主要

资助项目: 国家自然科学基金重点项目“用南海沉积物中长链烯酮重建中新世大气二氧化碳浓度变化”(41930536); 海洋碳汇与生物地球化学过程基础科学中心项目(42188102); 国家自然科学基金面上项目“末次冰期以来南海北部生物碳泵对海水二氧化碳源汇的影响”(42176060)

作者简介: 郑畅(1998—), 女, 硕士研究生, 主要从事古环境、钙质超微化石研究, E-mail: 2031679@tongji.edu.cn

通讯作者: 刘传联(1963—), 男, 教授, 主要从事海洋微体古生物和古海洋学研究, E-mail: liucl@tongji.edu.cn

收稿日期: 2022-11-01; **改回日期:** 2022-12-19. 张现荣编辑

包含 *Emiliania huxleyi* 及 *Gephyrocapsa* 属^[1-3]。此外, 其他非钙化的藻类如 *Isochrysis galbanan* 虽然也能产生长链烯酮, 但它们主要分布在近岸沿海地区, 不是开阔大洋中长链烯酮的重要来源^[4]。关于长链烯酮化合物的有机地球化学分析是古海洋学与古气候学研究的重要手段之一^[5-10]。例如, 具有 2—3 个碳碳双键的长链烯酮, 即 $C_{37:2}$ 和 $C_{37:3}$ 的生产及其相对含量与颗石藻生长的海水温度有关^[5,11], 因此基于 $C_{37:2}$ 和 $C_{37:3}$ 烯酮比值即长链烯酮不饱和度 (U_K^{37}) 可作为古温度指标, 已被广泛应用于古海水表层温度 (SST) 的重建, 特别是在第四纪时期^[12-14]。此外, $C_{37:2}$ 单体的碳同位素组成 ($\delta^{13}C_{37:2}$) 也被用于评估颗石藻光合作用过程中的碳同位素分馏程度 (ϵ_p), 假设 CO_2 进入细胞的方式为被动扩散 (passive diffusion), 那么可利用 ϵ_p 重建地质历史时期海水中 CO_2 浓度 ($[CO_{2(aq)}]$) 和大气二氧化碳分压 (pCO_2)^[6,15-20]。利用烯酮碳同位素 ($\delta^{13}C_{37:2}$) 重建海水中 CO_2 浓度是基于颗石藻细胞在光合作用过程中碳运输和固定之间发生的同位素分馏效应 (ϵ_p), 而细胞体积、表面积及其他生理特性等因素会对同位素分馏效应产生影响。由于海水二氧化碳向颗石藻细胞内的扩散速度以及长链烯酮的 ϵ_p 与其细胞大小即体积与表面积之比 ($V:SA$) 有关^[19], 需要通过测量沉积物内颗石的大小来进一步修正 ϵ_p 。因此, 确定产生 C_{37} 烯酮的颗石藻属种并探究颗石藻细胞大小与长链烯酮浓度之间的关系, 对于准确地重建海水中 CO_2 浓度有重要作用。

由于 *E. huxleyi* 在地质记录中最早出现于晚更新世约 29 万年 (0.29 Ma), 而 *Gephyrocapsa* 属的繁盛只限于更新世约 200 多万年来 (约 2 Ma), 那么在此之前长链烯酮的来源一直是许多研究者探索的问题。实际上, 长链烯酮在地质沉积记录中的发现最早可追溯到白垩纪^[21-22]。基于始新世颗石藻与烯酮的持续共存, Marlowe 等^[4] 认为在更古老的海洋沉积物中长链烯酮的生产者同样是属于 Noelaerhabdaceae 科的颗石藻即 *Reticulofenestra* 属。此外, Bolton 等^[10] 根据沉积物中 *Reticulofenestra* 颗石的绝对丰度与 C_{37} 烯酮浓度的相关性分析同样表明, *Reticulofenestra* 属是上新世晚期长链烯酮的主要生产者, 但他们并未将其他种类的烯酮 (如 C_{38}) 考虑在内。在此之后, Plancq 等^[23] 将颗石绝对丰度和相对丰度与 C_{37} 和 C_{38} 烯酮的丰度相比较, 认为在渐新世晚期至中新世早期, 长链烯酮的生产者主要为 Noelaerhabdaceae 科的 *Cyclicargolithus floridanus*。

本文旨在通过对南海国际大洋发现计划 (Internation-

al Ocean Discovery Program, IODP) 368 航次 U1501 站的早中新世沉积物分析, 寻求 Noelaerhabdaceae 科的颗石绝对丰度与 C_{37} 烯酮浓度之间的关系, 进而找出南海早中新世长链烯酮的主要生产者。同时, 在前人研究的基础上^[10,23], 评估颗石形态大小与烯酮浓度之间是否存在相应关系, 为更好地应用长链烯酮重建海水中 CO_2 浓度提供基础。准确地重建地质历史时期大气中 CO_2 浓度, 对于更好地理解气候演化机制和预测未来气候变化具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 样品材料

本文研究材料来自 IODP 368 航次 U1501 站位 ($18^\circ53.0923'N$ 、 $115^\circ45.9455'E$), 该站位位于南海北部陆架边缘隆起带处 (图 1a), 水深约为 2 846 m。IODP 368 航次共有 4 个站位, 分别是 U1501、U1502、U1503 和 U1504, 其中 U1501 站位的水深要比其他 3 个站位更浅, 且位于现代碳酸盐补偿深度 (CCD) 以上^[24], 因此该站位保存有良好的碳酸盐沉积记录, 可以使用稳定同位素技术进行详细的古气候研究。本研究选取了 U1501 站位 C 孔中 26F-34F 岩芯段 (井深约 194~235 m) 共 53 个样品。根据 Jian 等^[25] 的年龄模式, 所选取样品界定为中新世 18~22 Ma (图 1b)。

1.2 实验方法

1.2.1 长链烯酮含量分析

实验使用约 40 g 的沉积物样品, 冻干后用于提取长链烯酮。在样品研磨后加入 50 μL 的 $C_{19}-OH$ (20 ng/ μL) 作为内标, 在室温下用二氯甲烷 (DCM) : 甲醇 (MeOH) = 1 : 1 ($V:V$) 试剂提取总脂质 (Total lipid extracts, TLEs)。提取好的总脂质提取物用氮吹浓缩, 然后加入 6% 的氢氧化钾 (KOH), 在 70℃ 水浴中碱水解。最后应用硅胶层析法将其分为 3 个组分, 在此过程中依次使用 10 mL 正己烷、12 mL DCM、6 mL MeOH 洗脱层析柱, 洗脱出的第二组分包含长链烯酮。对含有长链烯酮的溶液用纯化的 N_2 吹干后加入衍生化试剂 BSTFA, 衍生化完成后溶于正己烷中进行上机测试。长链烯酮测试使用的是 Thermo Trace GC 2000 气相色谱仪, 配有 TG-5MS 色谱柱 (60 mm×0.32 mm×0.25 μm)、自动进样器和 FID 检测器。采用无分流方式进样, 以氦气作为载流气, 流速为 1.2 mL/min。升温程序: 初始温度

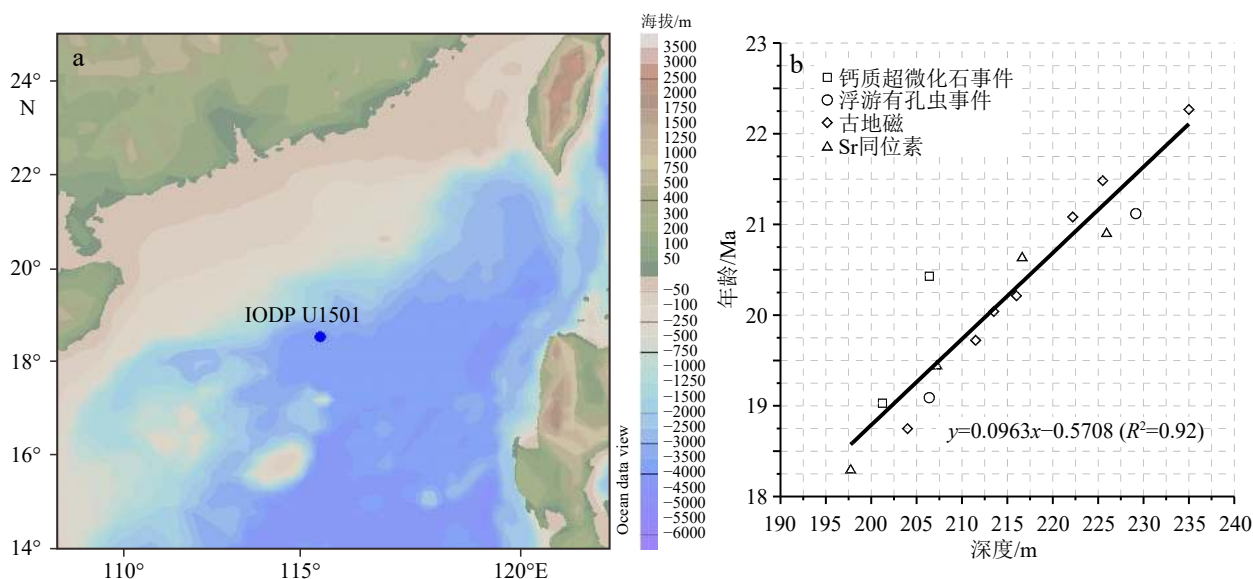


图1 国际大洋发现航次南海 IODP U1501 钻孔站位 (a) 以及年龄模式 (b)

年龄模式根据 Jian 等^[25] 改绘; U1501 站年龄模式通过钙质超化石事件、浮游有孔虫事件、古地磁及 Sr 同位素年龄, 建立深度、年龄回归公式确定。

Fig.1 IODP Site U1501 in the South China Sea (a) and the age model (b)

The age model is modified according to Jian et al. ^[25] and is constructed based on the linear regression between depth and calcareous nannofossil, planktonic, paleo-magnetostratigraphy, and Sr isotope age.

为 80 ℃, 保持 1 min, 后以 25 ℃/min 的速度升温至 230 ℃, 再以 4 ℃/min 的速度升温至 260 ℃, 保持 2 min, 最后以 2 ℃/min 的速度升温至 315 ℃, 并保持 35 min。利用正构烷烃标准物质和 C₁₀—C₄₀ 正构烷烃混标出峰时间来确定长链烯酮的出峰时间, 通过将长链烯酮的峰面积与 C₁₉-OH 内标峰面积对比计算得到长链烯酮的含量。长链烯酮的提取与测试均在同济大学海洋地质国家重点实验室完成。

1.2.2 Noelaerhabdaceae 科颗石的分类

自 1990 年 Marlowe 等^[23] 发表认为 *Reticulofenestra* 属是新生代长链烯酮的主要生产者以来, 很多学者也纷纷认同了这一观点。但由于 *Reticulofenestra* 属的形态差异较大, 因而 *Dictyococcites* 和 *Cyclicargolithus* 属通常也被归类为 *Reticulofenestra* 属^[4,19,26-29], 也有人认为 *Dictyococcites* 是 *Reticulofenestra* 的同义词^[30], 或者 *Dictyococcites* 被保留作为一个独立的属^[31]。Henderiks 等^[26] 使用 reticulofenestrads 来统称 *Reticulofenestra* 和 *Dictyococcites*; Aubry^[28] 将 *Reticulofenestra* 和 *Dictyococcites* 及 *Cyclicargolithus* 简单归类为 *Reticulofenestra* 属。这里使用 Young 等^[32] 最新的分类方法, 将早中中新世 Noelaerhabdaceae 科的颗石藻分为 *Reticulofenestra* 与 *Cyclicargolithus* 属, 前者特征为颗石椭圆形, 而后者主要为圆形与近圆形。

1.2.3 颗石藻化石定量分析

颗石藻化石定量分析薄片采用滴管法^[33] 制作,

具体步骤如下: ① 样品烘干: 称取 1~2 g 沉积物样品放入坩埚中, 在 60 ℃ 的烘箱中放置 48 h 后取出; ② 样品称量: 用精度为 0.1 mg 的电子天平称取约 50 mg 样品于烧杯中; ③ 定容超声: 在烧杯中用去离子水定容至 80 mL, 在超声波震荡仪器中放置 30 s 后取出, 用玻璃棒搅拌均匀; ④ 移液烘干: 用移液枪吸取中部混合均匀的溶液 350 μL, 滴至大小为 24 mm×24 mm 的盖玻片上, 使溶液均匀分布在盖玻片上而不溢出, 将盖玻片放至 35 ℃ 的加热板上烘干; ⑤ 紫外线固定: 烘干后的盖玻片用紫外线固化胶固定于载玻片上, 用紫外线灯固定胶体制成样品玻片。将制作好的玻片在蔡司 Axio 偏光显微镜放大 1 250 倍的条件下观察并统计, 每个样品至少统计 300 个颗石化石, 并应用式 (1)^[34] 来计算颗石化石的绝对丰度:

$$C_A = \frac{N * A * V}{f * n * d * w}$$

式中, N 表示每张薄片统计的化石个数, A 表示盖玻片面积 (mm²), V 表示定容的体积 (mL), f 表示一个视域的面积 (0.0252 mm²), n 表示每张薄片观察的视域数, d 表示移液体积 (mL), w 表示称取干样的质量 (g), C_A 为颗石化石的绝对含量 (10⁵ 个/g)。

1.2.4 颗石藻形态参数测量

将制作好的薄片在偏光显微镜下放大 1 250 倍, 使用 8-bit 黑白照相机拍照, 分辨率为 1 361.96 pixels =

120 μm 。使用 Image J 软件分别测量 *Reticulofenestra* 与 *Cyclicargolithus* 属颗石的长度。保证每个样品测量的颗石数量均超过 100 个, 我们假设这 100 个测量值可以代表全部颗石, 并认为测量值即为真实值, 以加减一个标准差作为误差范围。研究发现, 颗石藻细胞的大小与单个颗石的长度成比例^[26]。可以通过以下公式根据颗石长度计算出颗石藻的细胞直径^[26]:

$$D_{\text{cell}} = 0.55 + 0.88 * L$$

式中, L 代表颗石的长度, D_{cell} 代表颗石藻细胞直径。
1.2.5 误差分析

对于统计好的颗石藻的绝对丰度, 误差主要出现在样本抽样统计的过程中, 因此以标准误差($\text{SE} = \text{SD}/\sqrt{n}$, n 表示统计的视域数, SD 为不同视域统计数的标准差)来衡量绝对丰度的误差范围(95% 的置信区间为 $\pm 1.96 \times \text{SE}$); 而对于颗石藻直径大小来说, 我们用标准差(SD)来体现样本的离散程度($\pm \text{SD}$)。

2 结果与讨论

2.1 南海 U1501 早中新世 C_{37} 烯酮浓度

气相色谱图(图 2)显示在大部分样品中都存在两种 C_{37} 烯酮, 分别是 $\text{C}_{37:2}$ 和 $\text{C}_{37:3}$, 小部分样品中不存在 $\text{C}_{37:3}$ 。 C_{37} 的烯酮只存在于碳碳双键时, 表明当时海水温度较高, 可能超过 $29\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[35]。整体来看, C_{37} 烯酮浓度较低, 每克沉积物中平均有 $0.113\text{ }\mu\text{g}$ 烯酮。长链烯酮含量随地质年龄增大呈上升趋势(图 3a), 在图 3 中对比了 C_{37} 烯酮浓度与 Noelaerhabdaceae 科颗石的绝对丰度之间的关系。

2.2 南海 U1501 早中新世颗石丰度变化

南海 U1501 钻孔早中新世颗石藻的优势属种有 *Reticulofenestra* spp.、*Cyclicargolithus floridanus*、*Sphenolithus moriformis* 和 *Coccolithus pelagicus*, 占总颗石群落的 80%~90%, 颗石平均丰度为每克沉积物中有 1.4×10^5 个颗石, 其中 Noelaerhabdaceae 科的平均丰度为 1.1×10^5 个颗石(图 3d), 占比可以达到 78.6%。

就 Noelaerhabdaceae 科的颗石来说, *Reticulofenestra* 与总颗石含量变化较为一致(图 3c、d), 在 18.5~19.4 Ma 处含量较高; 而 *Cyclicargolithus* 属颗石含量则随年龄增大呈上升趋势, 这一变化趋势与烯酮浓度的变化趋势较为一致(图 3a、b)。此外, 沉积物中 *Reticulofenestra* 和 *Cyclicargolithus* 属的颗石

丰度的变化趋于相反(图 3b、c, 表 1), 这一结果与 Henderiks 和 Pagani^[19] 及 Plancq 等^[23] 的结果是一致的。

2.3 南海 U1501 早中新世颗石长度及颗石藻细胞大小变化

对样品中的 *Reticulofenestra* 和 *Cyclicargolithus* 属的颗石长度进行了测量, 从而估算出颗石藻的细胞直径(图 4)。结果显示, *Cyclicargolithus* 属的颗石藻细胞整体较大, 平均细胞直径为 $5.44 \pm 0.61\text{ }\mu\text{m}$; 而 *Reticulofenestra* 的细胞较小, 平均细胞直径为 $3.71 \pm 0.27\text{ }\mu\text{m}$ 。从平均值的变化趋势来看, *Reticulofenestra* 的细胞直径变化并无明显规律, 但在显微镜下观察时可以发现早中新世早期 *Reticulofenestra* 较少, 且体积较大, 中新世中晚期数量逐渐增多且体积明显变小。而 *Cyclicargolithus* 则随地质年龄减小数量减少, 但体积明显增大。

2.4 南海 U1501 早中新世长链烯酮的来源

在保存良好的条件下烯酮浓度应与沉积物中产烯酮属种的颗石含量有关^[4,10,23]。相关的假设已被 Plancq 等^[23] 和 Bolton 等^[10] 用于验证新生代沉积物中烯酮的主要来源, 但二者的研究结果却并不相同。Plancq 等^[23] 认为在 20.5~25 Ma, 烯酮的主要生产者为 *Cyclicargolithus floridanus*, 而在较年轻的沉积物中, 大型 *Dictyococcites* 为主要贡献者, 而 *Reticulofenestra* 的贡献则并不明显, 这些结果挑战了之前 Bolton 等^[10] 认为的 *Reticulofenestra* 是晚渐新世至早中新世烯酮主要生产者的说法。在此之后, Brassell^[36] 又提出 *Reticulofenestra* 是始新世至渐新世期间长链烯酮的主要生产者, *Cyclicargolithus* 与 *Dictyococcites* 只起到辅助贡献作用。在这里, 我们比较了颗石属种绝对丰度的主要趋势与烯酮浓度的变化关系(图 3, 表 1), 以查明早中新世长链烯酮含量与不同属种颗石丰度之间的关系。

根据表 1 的结果, 可以看到 C_{37} 烯酮浓度与 *Cyclicargolithus* 属颗石绝对丰度之间的相关性系数

表 1 颗石绝对丰度与烯酮浓度之间 Pearson 相关性分析结果

Table 1 Pearson correlation analysis between the coccolith abundance and the alkenone concentration		
	相关系数 r	p 值
Noelaerhabdaceae科颗石的总丰度	0.005 315	0.969 87
<i>Cyclicargolithus</i> 属颗石丰度	0.443 09	0.000 892
<i>Reticulofenestra</i> 颗石丰度	0.093 14	0.507 13

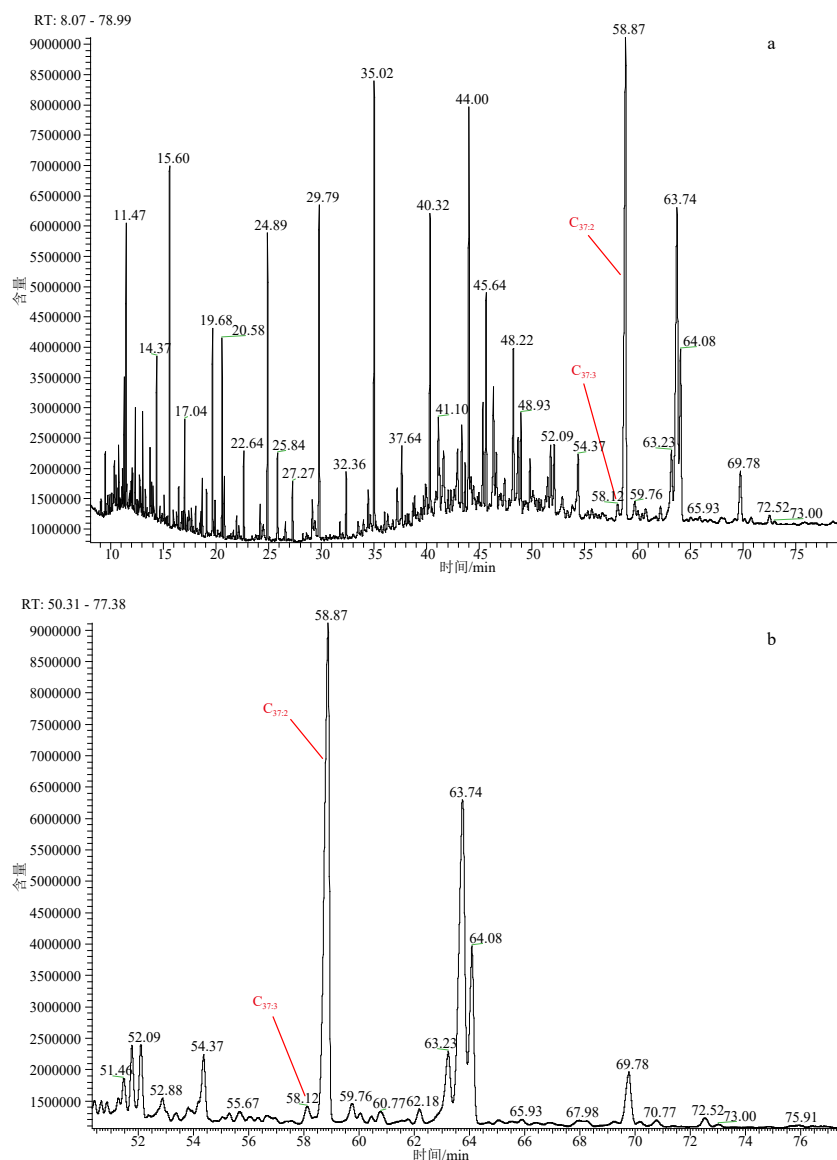


图2 U1501C 沉积物柱状样典型样品中的烯酮

样品深度为 205.36~205.41 m。

Fig.2 U1501C alkenone in sediment columnar samples

The depth of the sample is 205.36~205.41 m beneath seafloor.

为 0.44($p < 0.01$), 两者之间具有较为良好的相关性, 而 *Reticulofenestra* 属颗石的丰度与烯酮浓度相关性较弱($r = 0.09, p = 0.5$)。另外, 从图 3 中也可以明显观察到 *Cyclicargolithus* 属颗石含量随地质年龄增大呈上升趋势, 这一变化趋势与总烯酮浓度的变化趋势也较为一致。长链烯酮浓度共存在 5 段上升期, 前三段位于 20 Ma 以前, 这一时段的烯酮浓度应该主要由 *Cyclicargolithus* 贡献, 后两段位于 20 Ma 之后, 结合颗石绝对丰度的变化趋势不难看出这一时段的烯酮浓度应有 *Reticulofenestra* 和 *Cyclicargolithus* 的共同作用。但总体来说, *Cyclicargolithus* 属应为早中新世长链烯酮的主要贡献者, 而 *Reticulofenestra*

则起到辅助的贡献作用。

颗石藻生产烯酮本质上是由于光合作用产生的有机质, 因此混合层中烯酮浓度的高低实际上反映了颗石藻生产力的大小, 但沉积物中烯酮的保存同时也与当时海床的沉积环境有关。例如, 在低生产力的海区, 底层海水含氧量较高, 有机物质保存较差, 从而降低了沉积物中长链烯酮的含量。那么沉积物中颗石与烯酮含量的相关性可能不高^[37]。与之相反, 颗石藻勃发时, 海水生产力也较高。在海底缺氧的条件下, 沉积物中烯酮不易分解。那么颗石与烯酮的绝对丰度的相关性也较高^[1,5]。Marshall 等^[38]也证实了颗石藻的生存环境、颗石溶解及有

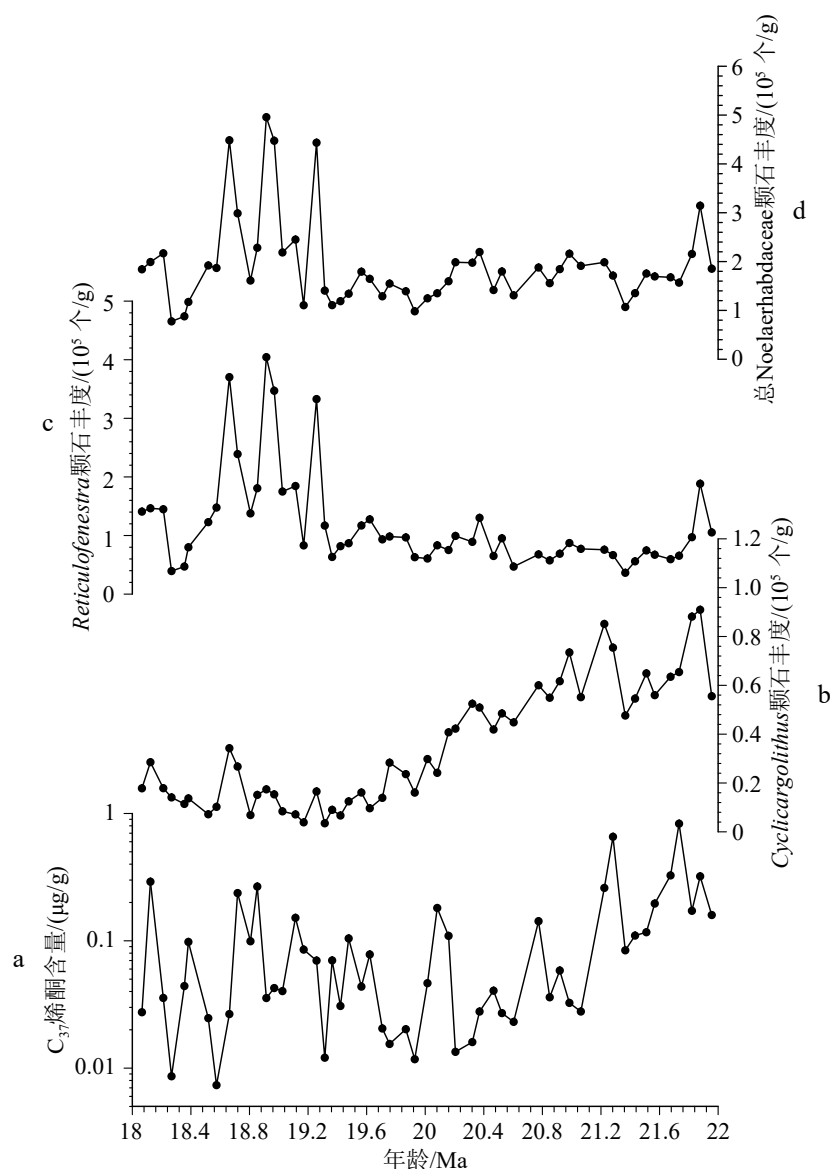


图 3 南海 IODP 站 U1501C 早中新世 18~22 Ma 的 C_{37} 长链烯酮含量 (a), *Cyclicargolithus* 属颗石丰度 (b), *Reticulofenestra* 属颗石丰度 (c) 以及总 *Noelaerhabdaceae* 颗石丰度 (d)

灰色阴影部分代表颗石丰度统计的 95% 的置信区间 (± 1.96 倍的标准误差)。

Fig.3 Abundances of C_{37} long-chain alkenone (a), *Cyclicargolithus* spp. (b), *Reticulofenestra* spp. (c), and total *Noelaerhabdaceae* coccoliths (d) in the marine sediments in at IODP Site U1501 in the South China Sea from 18 to 22 Ma in the Early Miocene

The grey shading indicates the 95% confidence interval of the coccolith counting (standard error of ± 1.96 times).

机质降解会影响烯酮浓度与颗石含量之间的关系。因此, 沉积物中烯酮的保存同时受颗石藻生产力与有机质保存的共同影响。

在南海 U1501 站位, 由于受水体和沉积物中降解作用的影响, 也可能导致沉积记录中的烯酮浓度与颗石藻组合产生偏差。有研究表明, 南海 1501 站位在早中新世 T60 构造运动 (24~28 Ma) 之后, 表层生产力逐渐减弱, 海水深度迅速加深, 陆源稀释作用减弱而碳酸钙含量增多^[39]。因此, 随着时间推移, 烯酮浓度逐渐降低。南海自早中新世之后的沉

积速率较高, 颗石化石丰富且保存良好^[25], 且小型 *Reticulofenestra* ($< 3 \text{ mm}$) 所占比例也较高 (约 46%), 因此颗石藻在沉积时受到的降解作用较小。但早中新世全球气候变冷事件显著增加了海水溶解氧的浓度^[40], 在早中新世期间深海氧化作用增强, 有机物保存较差, 因此烯酮浓度也偏低。沉积物中烯酮浓度的相对偏低可能导致低估了 *Cyclicargolithus* 对烯酮含量的贡献。

对于颗石长度的测量显示, *Cyclicargolithus* 颗石藻细胞的直径显然要大于 *Reticulofenestra* 细胞的

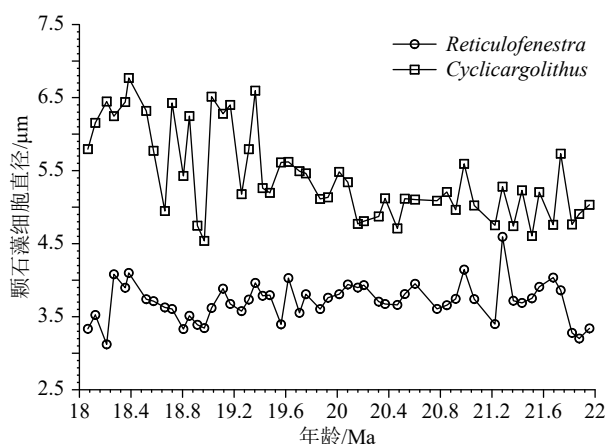


图 4 南海 IODP U1501 站早中新世颗石藻

Reticulofenestra 与 *Cyclocargolithus* 细胞直径变化

Fig.4 Cell diameter of coccolithophore *Reticulofenestra* spp. and *Cyclocargolithus* spp. at IODP Site U1501C in the South China Sea in the Early Miocene

直径(图 4)。我们认为正是由于更大的颗石藻细胞,从而使 *Cyclocargolithus* 对烯酮的贡献占据了主导地位。*Reticulofenestra* 的大小变化一直是北大西洋晚中新世至晚上新世^[29,41]、印度洋中新世至上新世^[27]及南大西洋始新世^[42]深海沉积颗石化石记录研究的焦点。这些研究均显示了颗石大小存在明显差异,但基本的形态特征差别不大。而细胞几何形态的变化在对过去 CO_2 浓度的估算过程中会产生很大的影响,因为在 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 含量相近、生长速率较低的情况下,浮游植物细胞越大,其表面上的被动扩散的碳就越多^[43-44]。因此需要通过细胞几何形态对碳同位素分馏值进行校正,这样才能更加准确地估算过去 CO_2 浓度。事实上,进出细胞的二氧化碳通量与细胞表面积和生长速率成正比,这与碳相对于其碳生物量进入细胞的净运输量有关^[43]。因此,我们可以推测,在不受到 CO_2 限制的生长条件下,细胞表面积越大,其吸收的二氧化碳越多,那么产生的有机质及烯酮也就越多。*Cyclocargolithus* 的细胞直径明显大于 *Reticulofenestra*(图 4),结合 *Cyclocargolithus* 对烯酮浓度的贡献,也可以印证细胞直径大的属种对烯酮浓度的贡献更高。

3 结论

本研究通过对南海 IODP U1501 站早中新世沉积物开展颗石化石定量分析与烯酮含量分析,得出以下结论: Noelaerhabdaceae 科中的 *Cyclocargolithus* 属应为早中新世长链烯酮的主要贡献者,而 *Reticulofenestra* 则起到辅助的贡献作用。此外,结

合前人研究,还证实了细胞直径更大的颗石藻对于烯酮浓度的贡献作用也更大,这对于后续重建早中新世 CO_2 记录具有重要作用。今后有必要对 ε_p 、细胞体积与生长速率之间的关系做进一步研究,为更好地应用长链烯酮重建大气中 CO_2 浓度提供基础。

致谢: 研究样品来自国际大洋发现计划 (IODP) 368 航次。

参考文献 (References)

- [1] Marlowe I T, Brassell S C, Eglinton G, et al. , Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments [J], Organic Geochemistry, 1984, 6(1): 135-141.
- [2] Volkman J K, Barrerr S M, Blackburn S I, et al. , Alkenones in Gephyrocapsa oceanica: Implications for studies of paleoclimate [J], Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1995, 59(3): 513-520.
- [3] Volkman J K, Eglinton G, Corner E D S, et al. Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliania huxleyi* [J], Phytochemistry, 1980, 19(12): 2619-2622.
- [4] Marlowe I T, Brassell S C, Eglinton G, et al. , Long-chain alkenones and alkyl alkenoates and the fossil coccolith record of marine sediments [J], Chemical Geology, 1990, 88(3): 349-375.
- [5] Brassell S C, Eglinton G, Marlowe I T, et al. , Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment [J], Nature, 1986, 320(6058): 129-133.
- [6] Jasper J and Hayes J, A carbon isotope record of CO_2 level during the late Quaternary [J], Nature, 1990, 347(6292): 462-4.
- [7] Eglinton G, Stuart B, Antoni R, et al. , Molecular record of secular sea surface temperature changes on 100-year timescales for glacial terminations I, II and IV [J], Nature, 1992, 356(6368): 423-426.
- [8] Bard E, Frauke R and Corinne S, Interhemispheric synchrony of the last deglaciation inferred from alkenone palaeothermometry [J], Nature, 1997, 385(6618): 707-710.
- [9] Cacho I, Joan O G, Carles P, et al. , Dansgaard-Oeschger and Heinrich event imprints in Alboran Sea paleotemperatures [J], Paleoceanography, 1999, 14(6): 698-705.
- [10] Bolton C, Kira L, Samantha G, et al. , Glacial-interglacial productivity changes recorded by alkenones and microfossils in late Pliocene eastern equatorial Pacific and Atlantic upwelling zones [J], Earth and Planetary Science Letters, 2010, 295(3-4): 401-411.
- [11] Prahl F G and Wakeham S G. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment [J], Nature, 1987, 330(6146): 367-369.
- [12] Müller P J, Kirst G, Ruhland G, et al. , Calibration of the alkenone paleotemperature index U_K^{37} based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60°N-60°S) [J], Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(10): 1757-1772.
- [13] Eltgroth M L, Watwood R L and Wolfe G V. Production and cellular localization of neutral long-chain lipids in the Haptophyte algae *Iso-*

- chrysis galbana* and *Emiliania huxleyi* [J], Journal of Phycology, 2005, 41(5): 1000-1009.
- [14] Pahnke K and Sachs J P. Sea surface temperatures of southern midlatitudes 0–160 kyr B. P [J], Paleoceanography, 2006, 21(2): 1-17.
- [15] Jasper J, Hayes J, Mix A, et al. , Photosynthetic fractionation of ^{13}C and concentrations of dissolved CO_2 in the central equatorial Pacific during the last 255 000 years [J], Paleoceanography, 1994, 9(6): 781-98.
- [16] Bidigare R R, Fluegge A, Freeman K H, et al. , Consistent fractionation of ^{13}C in nature and in the laboratory: Growth-rate effects in some haptophyte algae [J], Global Biogeochemical Cycles, 1997, 11(2): 279-292.
- [17] Pagani M, Arthur M A and Freeman K H. Miocene evolution of atmospheric carbon dioxide [J], Paleoceanography, 1999, 14(3): 273-292.
- [18] Pagani M. The alkenone- CO_2 proxy and ancient atmospheric carbon dioxide [J], Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences, 2002, 360(1793): 609-632.
- [19] Henderiks J and Mark P. Refining ancient carbon dioxide estimates: Significance of coccolithophore cell size for alkenone-based $p\text{CO}_2$ records [J], Paleoceanography, 2007, 22(3): 324-329.
- [20] Seki O, Foster G L, Schmidt D N, et al. , Alkenone and boron-based Pliocene $p\text{CO}_2$ records [J], Earth and Planetary Science Letters, 2010, 292(1-2): 201-211.
- [21] Farrimond P, Eglinton G and Brassell S C. Alkenones in Cretaceous black shales, Blake-Bahama Basin, western North Atlantic [J], Organic Geochemistry, 1986, 10(4-6): 897-903.
- [22] Brassell S C and Mirela D. Recognition of alkenones in a lower Aptian porcellanite from the west-central Pacific [J], Organic Geochemistry, 2004, 35(2): 181-188.
- [23] Planck J, Grossi V, Henderiks J, et al. , Alkenone producers during late Oligocene–early Miocene revisited [J], Paleoceanography, 2012, 27(1): PA1202.
- [24] Luo Y. et al., Invariance of the carbonate chemistry of the South China Sea from the glacial period to the Holocene and its implications to the Pacific Ocean carbonate system [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 2018, 492(1): 112-120.
- [25] Jian Z M, Jin H Y, Kaminski M A, et al. , Discovery of the marine Eocene in the northern South China Sea [J], National Science Review, 2019, 6(5): 881-885.
- [26] Henderiks J and Mark P. Coccolithophore cell size and the Paleogene decline in atmospheric CO_2 [J], Earth and Planetary Science Letters, 2008, 269(3-4): 576-584.
- [27] Young J. Size variation of Neogene Reticulofenestra coccoliths from Indian Ocean DSDP Cores [J], Journal of Micropalaeontology, 1990, 9(1): 71-85.
- [28] Aubry M. Paleogene calcareous nannofossil stratigraphy of ODP Leg 120 sites [J], PANGAEA, 1992, 120(1): 471-491.
- [29] Beaufort L L. Size Variations in Late Miocene Reticulofenestra and implication for paleo climatic interpretation [J], Memorie di Scienze Geologiche, 1992, 43(1): 339-350.
- [30] Tappan H N. The Paleobiology of Plant Protists [J]. Geologiska Föreläsningarna i Stockholm, 1980, 104(2): 156.
- [31] Perch-Nielsen K. Morphological Description of Calcareous Nannofossils Assemblage of a Middle-Miocene to Late-Miocene Section in the Niger-Delta, Nigeria [J]. Open Journal of Geology, 1985, 8(9): 427-554.
- [32] Young, J. R. , Bown P. R. , Lees J. A. , 2022, Nannotax3 website. International Nannoplankton Association. Accessed 21 Apr. 2022. URL: www.mikrotax.org/Nannotax3.
- [33] Bordiga M, Bartol M and Henderiks J. Absolute nannofossil abundance estimates: Quantifying the pros and cons of different techniques [J], Revue de Micropaléontologie, 2015, 58(3): 155-165.
- [34] Šupraha L and Henderiks J. A 15-million-year-long record of phenotypic evolution in the heavily calcified coccolithophore *Helicosphaera* and its biogeochemical implications [J], Biogeosciences, 2020, 17(11): 2955-2969.
- [35] Prahl F G, Wakeham S G. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for paleo temperature assessment [J]. Nature, 1987, 330(6146): 367-369.
- [36] Brassell S C, Climatic influences on the Paleogene evolution of alkenones [J], Paleoceanography, 2014, 29(3): 255-272.
- [37] Barnes P J, Brassell S C, Comet P, et al. , Preliminary lipid analyses of Core Sections 18, 24 and 30 from Hole 402A [J]. Init. Rep. Deep Sea Drill. Proj, 1979, 48(1): 965-976.
- [38] Nicole R. Marshall, Anne de Vernal, Alfonso Mucci, Markus Kienast, Alexandra Filippova, Claude Hillaire-Marcel, Carbonate dissolution and environmental parameters govern coccolith vs. alkenone abundances in surface sediments from the northwest North Atlantic [J], Marine Micropaleontology, 2021, 169(4): 102032.
- [39] 王乙晶, 金海燕, 翦知湮, 徐娟. 南海北部晚渐新世与早中新世之交 T60 构造运动的古水深响应 [J]. 海洋学报, 2021, 43(5): 79-87. [Wang yijing, Jin Haiyan, Jian Zhimin, et al. The response of paleo-water depth to T60 tectonic movement in the northern South China Sea during the late Oligocene to early Miocene [J]. Haiyang Xuebao, 2021, 43(5): 79-87.]
- [40] Zachos, J. , Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., and Billups, K. Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65 Ma to Present [J]. Science, 2001, 292(5517): 686-693.
- [41] Kameo K and Toshiaki T, Biostratigraphic significance of sequential size variations of the calcareous nannofossil genus Reticulofenestra in the Upper Pliocene of the North Atlantic [J], Marine Micropaleontology, 1999, 37(1): 41-52.
- [42] Backman J and Hermelin J O R, Morphometry of the Eocene nannofossil Reticulofenestra umbilicus lineage and its biochronological consequences [J], Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1986, 57(1): 103-116.
- [43] Laws E A. , Popp B N, Bidigare R R, et al. , Dependence of phytoplankton carbon isotopic composition on growth rate and $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$: Theoretical considerations and experimental results [J], Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(6): 1131-1138.
- [44] Popp B N, Laws E A, Bidigare R R, et al. , Effect of Phytoplankton Cell Geometry on Carbon Isotopic Fractionation [J], Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(1): 69-77.