

DOI: 10.3724/SP.J.1140.2012.03087

东海沉积物中微生物标志物 GDGTs 年代际变化及来源

张婷^{1,2}, 邢磊^{1,2}, 张海龙^{1,2}, 李莉^{1,2}, 赵晓晨^{1,2}, 陈蔚芳³, 赵美训^{1,2}

(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 中国海洋大学 海洋有机地球化学研究所, 青岛 266100; 3 台湾中央研究院 地球科学研究所, 台北)

摘要:甘油双烷基甘油四醚(Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers, GDGTs)是近几年来新发现的一类生物标志化合物,基于 GDGTs 的各种指标以其在指示物质来源以及海洋和陆地古温度重建等方面显示出的巨大应用潜力,逐渐成为古海洋学、古湖沼学和古气候学研究的重要工具。对采自东海陆架区的 DH5-1 站位(29°28' 118' N、123°06' 639' E,水深 63.5 m)的柱状沉积物样品进行了总有机质和 GDGTs 分析,研究了 GDGTs 化合物在东海陆架区柱状沉积物样品中的含量和沉积通量变化,并利用 $\delta^{13}\text{C}$ 、C/N 以及基于 GDGTs 化合物的 BIT 指标讨论了该海区近 150 年来沉积有机质的来源变化。结果显示,近百年来东亚冬季风的增强,加强了冬季闽浙沿岸流对长江口沉积物的搬运,使得该海区陆源输入量呈增加趋势,但 20 世纪 80 年代以来,人类活动的加剧导致营养盐输入的增加,使得海洋生产力提高,沉积有机质中陆源有机质比例下降。

关键词:总有机质;GDGTs;BIT 指标;陆源输入;生物标志物

中图分类号:P736.22 文献标识码:A 文章编号:0256-1492(2012)03-0087-09

甘油双烷基甘油四醚(Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers, GDGTs)是古菌和细菌等微生物细胞膜脂的主要组成部分^[1-2],包括 Isoprenoid-GDGTs 和 Branched-GDGTs 两大类^[3],具体结构式如图 1 所示。Isoprenoid-GDGTs 主要来自古菌门(Archaea)的泉古菌集合 I(Group I Crenarchaeota)^[4],分子中含有 0~4 个环戊烷结构^[5],其中由海洋浮游古菌产生的泉古菌醇(crenarchaeol)及其重构异构体分子中除 4 个环戊烷结构外,还含有 1 个环己烷结构^[6]。Branched-GDGTs 主要来自土壤中的厌氧细菌^[7],含有 2~6 个甲基支链和 1~2 个环戊烷结构,在土壤侵蚀和河流搬运的作用下进入近海沉积物^[8-9]。Hopmans 等人用 crenarchaeol (GDGT-IV, 图 1)代表海洋有机质, Branched-GDGTs(GDGT-I—III, 图 1)代表陆地有机质,通过二者之间的相对比值建立起支链类异戊二烯四醚指标(Branched Isoprenoid Tetraether, BIT, 公式 1)^[8],用来估算陆源土壤有机质所占比例。BIT 取值范围为 0~1, BIT 值为 0 代表沉积物中的有机质

全部来源于海洋, BIT 值为 1 代表沉积物中的有机物全部来自于陆源输入。BIT 指标因其来源明确、不受成岩作用干扰、分析测定方法相对简单等优点,已被普遍接受并应用于海洋、湖泊沉积物以及泥炭和土壤的研究^[2,10-13]。

$$\text{BIT} = \frac{[\text{I} + \text{II} + \text{III}]}{[\text{I} + \text{II} + \text{III}] + [\text{IV}]} \quad (1)$$

近年来, GDGTs 作为一种新的生物标志物及其基础上衍生出的各种指标,在指示物质来源以及海洋和陆地古温度重建等方面越来越显示出其优势,成为古海洋学、古湖沼学和古气候学研究的重要手段。但在我国,对于海洋沉积物样品的 GDGTs 及其相关指标的研究还很缺乏。赵美训等对老黄河口海区 BIT 指标进行了估算,并与其他指标相对比,证明了 BIT 指标可以作为一种新的陆源输入指标应用于我国边缘海^[14]。Zhu 等对取自长江河口及东海陆架的表层沉积物样品做了 GDGTs 及其相关指标的系统性研究^[3],结果表明 Branched-GDGTs 含量呈现出由河流到海洋的递减趋势,可以较好地指示陆源输入。但目前对我国边缘海海洋沉积物中 GDGTs 通量及其相关指标随时间变化的研究还未见报道。本文对取自东海陆架区的柱状沉积物样品,进行了总有机质 TOC、GDGTs 含量和沉积通量分析,以及总有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 、C/N 和 BIT 指标分析,旨在通过多参数指标的对比,揭示近 150 年来东海的陆源物质输送和人类活动对海洋生态环境的

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(2010CB428901);
国家自然科学基金项目(41020164005, 40976042)

作者简介:张婷(1986—),女,硕士生,研究方向为海洋有机地球化学, E-mail:lyfe-cute@163.com

通讯作者:邢磊(1975—),男,博士,讲师,主要从事海洋界面化学研究, E-mail:xinglei@ouc.edu.cn

收稿日期:2011-10-13;改回日期:2012-01-19。 文凤英编辑

影响,并验证 GDGTs 及其相关指标在东海柱状样的应用。

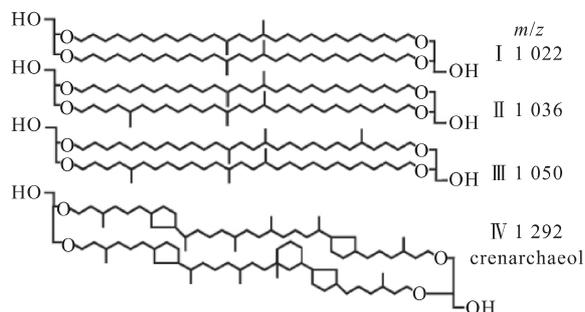


图1 GDGTs 结构式及 HPLC-MS 选择性离子扫描 m/z 值^[8-9]

Fig. 1 Structures and m/z values of GDGTs^[8-9]

1 样品采集与分析

1.1 研究区现状

东海是一个位于西太平洋边缘的开放型边缘海,具有广阔的大陆架。西侧有长江、钱塘江、闽江等河流输入,陆海相互作用强烈^[15],东侧为广阔的太平洋。东海流系主要由长江冲淡水、闽浙沿岸流、台湾暖流以及黑潮组成,其中影响本研究区域的主要有闽浙沿岸流、台湾暖流和长江冲淡水(图2)。夏季,受台湾暖流增强和东南季风的影响,闽浙沿岸流较弱甚至反向向北^[16];冬季,由于台湾暖流的减弱和本海区西北季风的影响,闽浙沿岸流增强并混合长江冲淡水向南流动,将沉积物输送至东海内陆架^[17]。在台湾暖流的阻隔作用下,河流入海泥沙大都沉积在 $123^{\circ}15'W$ 以西的陆架区^[18],形成长江口泥质区和闽浙沿岸泥质区。泥质沉积区是东海现代陆架的沉积中心,是物质的“汇”^[19-22],在全球碳循环中起着重要作用。

目前,对东海物质来源的研究已有很多,诸多学者通过元素、粒度、黏土矿物、稳定碳同位素、生物标志物等方法对东海沉积有机质的来源进行了研究^[17,23],结果显示东海内陆架沉积区的沉积有机质主要来自长江。也有学者通过多种指标对东海表层沉积物中有机质的分散机制和时空分布格局进行了研究^[24-25],结果显示长江来源有机质主要沉积在长江口和东海内陆架,且陆源输入有机质呈现出由陆向海递减的趋势。鉴于以往对东海的研究大都是对长江入海物质的输送和分散格局以及沉积物与长江、黄河亲缘性的研究,而在百年时间尺度上研究其物质来源及对环境反应的报道尚不多见,而近百年

来,长江流域发生了较大的自然环境变化。20世纪50年代以来由于长江中上游地区大量筑坝修建水库,长江入海通量明显下降^[26-28],再加上化肥使用、垦林开荒、水土流失等人类活动的影响,营养盐尤其是氮营养盐通量显著上升^[29-30],这些变化对东海的生态环境产生了明显的影响^[30-32]。因此,对近百年来东海沉积环境的变化以及沉积物对人类活动的响应的研究,对探索东海碳循环和生态环境演变具有重要的意义。

1.2 样品采集

采样站位位于闽浙沿岸泥质区外缘陆架区,底质类型为粉砂(图2)。DH5-1($29^{\circ}28'N$, $123^{\circ}06.639'E$,水深 63.5 m)柱状样在2010年6月由“科学3号”调查船用箱式采样器采得,柱长 36 cm,间隔 2 cm 分样,共取得 18 个样品。样品由台湾中央研究院地球科学研究所进行²¹⁰Pb 定年,测年所用仪器为美国 ORTEC 公司生产的高纯锗探测器(Ortec HPGGe GEM/Lo-Ax/GMX),测得平均沉积速率约为 0.26 cm/a,每个样品时间跨度约 8 年,计算得沉积物年龄跨度为 1869—2010 年(陈蔚芳等,未发表数据)。

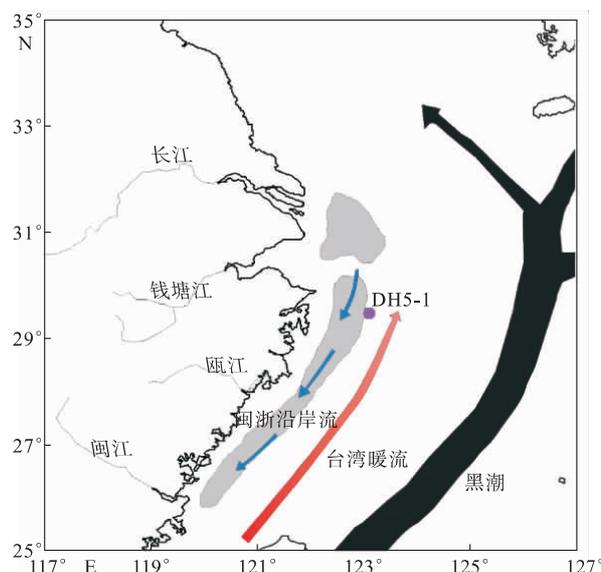


图2 采样站位及东海环流^[17,25]

Fig. 2 Sampling stations and the surface currents in the East China Sea^[17,25]

1.3 实验方法

1.3.1 总有机质分析

将冷冻干燥后的沉积物样品研磨后装入玻璃瓶,向样品中逐滴滴加 4 mol/L 的 HCl,至最后一次加入 HCl 无气泡冒出,静置一会儿后,震荡、超声、

离心、去除上清液,加入超纯水,震荡、离心,去除上清液,重复数次直到用 PH 试纸检测上清液呈中性。将样品放入烘箱中,55 °C 烘干,烘干后放入干燥器中平衡 24 h 后研磨使其均质化。称取适量样品,用 CHN 元素分析仪(Thermo Flash 2000)测定其 TOC 和 TN 的含量,其比值为 C/N。TOC 和 TN 的测定标准偏差分别为 $\pm 0.02\%$ ($n=6$) 和 $\pm 0.002\%$ ($n=6$)。总有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素分析在去除 CaCO_3 后利用同位素质谱仪(Thermo Delta V+Flash 2000)分析测定,标准偏差小于 $\pm 0.2\%$ ($n=6$)^[25]。

1.3.2 生物标志物分析

将冷冻干燥后的沉积物样品研磨后装入 Teflon 样品瓶中,加入 $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($v/v=1:3$) 混合溶剂,再加入由 19 醇、24-D 烷组成的有机物内标和 C_{46} -GDGT 内标,超声萃取 4 次,氮气吹干,加入 KOH 甲醇溶液进行碱水解;然后用正己烷萃取得总有机质,过硅胶柱分离,得到非极性组分(烷烃)和极性组分(GDGTs);极性组分用 $0.2\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤。非极性组分通过气相色谱-质谱联用仪进行定性分析,用气相色谱进行定量分析,极性组分通过高效液相色谱-质谱联用仪进行定性定量分析。

高效液相色谱-质谱联用仪分析(Agilent1200/Waters-Quattro Ultima Pt)所用色谱柱为(prevail cyano)2.1 mm \times 150 mm 正相键合相色谱柱,采用极性相对较弱的正己烷(A)和异丙醇 10% (B)的混合流动相。流动相梯度洗脱程序为:以 12% 的 B 相起始,流速 0.3 mL/min,异丙醇比例逐渐增大,最后又回到 12% 的 B 相,流速 0.3 mL/min,保持 8 min。质谱条件^[33]:离子源为 APCI 大气压化学电离源(APCI),采用选择性离子扫描模式(SIR),扫描分子离子峰 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 为:crenarchaeol (m/z : 1292),Branched GDGTs (m/z : 1050,1036,1022),内标 C_{46} -GDGT (m/z : 744),质谱调谐参数为电晕针电流(corona):6.0 A;锥孔电压(cone):35 V;离子源温度(source temp):95 °C,APCI 探针温度:550 °C;气帘气和脱溶剂气流速分别为 90 L/h 和 600 L/h。实验采用内标法定量,通过目标峰面积与内标 C_{46} -GDGT (IS) 峰面积的比值计算得 branched GDGTs 和 crenarchaeol 含量。利用 Hopmans 等提出的 BIT 公式计算 BIT 值^[8]。通过平行样实验测定本实验方法的实验误差,测定结果表明实验的相对标准偏差小于 10%。

2 结果与讨论

2.1 总有机质及生物标志物含量和沉积通量变化

DH5-1 站位过去 150 年来 TOC 的含量为 0.28%~0.45%,整体呈上升趋势,1950 年以后达到一个相对高值并在此高值范围内波动(图 3,数据见表 1)。TOC 的变化说明该海区在过去 150 年来的有机质沉积呈现上升趋势,1950 年以后达到一相对高值,并在此高值范围内波动。

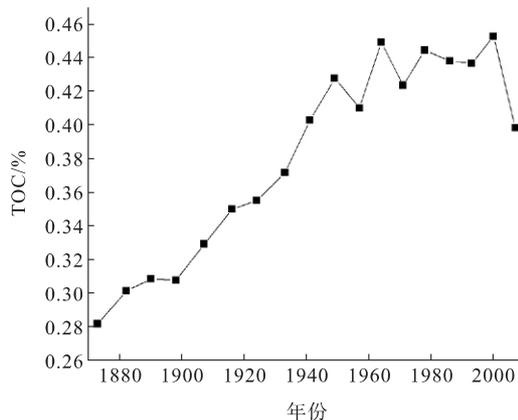


图 3 东海 DH5-1 站位过去 150 年来 TOC 含量的变化
Fig. 3 TOC variation in DH5-1 site during the last about 150 years

我们分别用陆源土壤中 3 种 Branched-GDGTs 之和与 crenarchaeol 代表陆源土壤有机质输入和海源有机质的输入。Branched-GDGTs 含量及沉积通量变化与 crenarchaeol 的含量及沉积通量的变化趋势非常相似(图 4,数据见表 1),1924 年以前变化趋势不明显,1924 年以后呈上升趋势。从沉积通量上看,陆源贡献的 Branched-GDGTs 量较少。Branched-GDGTs 以及 crenarchaeol 沉积通量的增加则显示近百年来陆源沉积和海源沉积都呈增加趋势,这与 TOC 的变化趋势一致。造成这种变化趋势可能的原因主要有氧化降解和东亚冬季风变化两个方面。

(1)氧化降解的影响。沉积物样品中由于氧化降解程度不同会导致表层有机质含量高、越往深层有机质含量变低的现象,但是沉积物有机质氧化降解主要发生在表层几厘米的范围内^[34-35],一般只会对表层几个样品有影响。从该站位 TOC 含量的变化曲线上看,表层有机质含量并不是最高,且从表层到近 60 年深度的 TOC 含量并无明显下降。因此,氧化降解不是该海区沉积有机质变化的控制性因素。

(2)近百年来东亚冬季风增强的影响。东海海

表1 东海 DH5-1 站位的定年数据、crenarchaeol 和 Branched-GDGTs 的含量和沉积通量、TOC、C/N、 $\delta^{13}\text{C}$ 及 BIT 指标Table 1 Age data, concentration and mass accumulation rate of crenarchaeol and Branched-GDGTs, TOC, C/N, $\delta^{13}\text{C}$ and BIT index in station DH5-1

样品编号	由 ^{210}Pb 测定的 平均沉积 时间	crenarchaeol /(ng/g)	MAR- crenarchaeol /ng · cm ⁻² · a ⁻¹	Branched- GDGTs /(ng/g)	MAR- Branched- GDGTs /ng · cm ⁻² · a ⁻¹	TOC/%	TN/%	C/N	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	BIT
DH5-1-1	2006.8	1 641.38	1 179.86	53.92	38.76	0.398	0.049	8.1	-20.95	0.032
DH5-1-2	1999.7	1 148.65	893.54	43.66	33.96	0.452	0.057	8.0	-21.27	0.037
DH5-1-3	1992.6	1 424.33	1 104.96	64.35	49.92	0.436	0.048	9.0	-21.27	0.043
DH5-1-4	1985.6	1 101.62	843.62	50.02	38.31	0.438	0.055	7.9	-21.48	0.043
DH5-1-5	1978.5	1 081.50	709.66	51.03	33.48	0.444	0.051	8.6	-21.27	0.045
DH5-1-6	1971.3	984.01	587.17	52.30	31.21	0.423	0.053	7.9	-21.36	0.050
DH5-1-7	1963.9	965.02	712.72	60.63	44.78	0.449	0.056	8.0	-21.25	0.059
DH5-1-8	1956.6	726.68	508.44	37.80	26.45	0.410	0.051	8.1	-21.40	0.049
DH5-1-9	1949.1	655.02	381.68	34.95	20.37	0.427	0.052	8.3	-21.36	0.051
DH5-1-10	1941.2	769.41	447.94	43.78	25.49	0.403	0.048	8.4	-21.28	0.054
DH5-1-11	1933.0	455.45	257.53	21.79	12.32	0.371	0.039	9.6	-21.31	0.046
DH5-1-12	1924.5	181.69	131.51	11.36	8.22	0.355	0.039	9.2	-21.32	0.059
DH5-1-13	1915.7	411.07	258.45	20.16	12.67	0.350	0.038	9.1	-21.17	0.047
DH5-1-14	1907.1	256.76	177.51	13.57	9.38	0.329	0.036	9.2	-21.12	0.050
DH5-1-15	1898.5	266.36	194.26	14.39	10.50	0.307	0.029	10.5	-21.21	0.051
DH5-1-16	1890.0	225.61	167.33	11.86	8.79	0.308	0.029	10.7	-21.24	0.050
DH5-1-17	1881.7	218.44	168.09	11.28	8.68	0.301	0.027	11.0	-21.31	0.049
DH5-1-18	1873.4	218.90	157.50	11.26	8.10	0.282	0.023	12.1	-21.15	0.049

域悬浮体向深海的输运主要受控于季风的作用^[36], 沉积物运移的主要动力为冬季闽浙沿岸流^[37]。闽浙沿岸流冬强夏弱, 近百年来东亚冬季风的加强^[38-39], 增强了闽浙沿岸流对长江口悬浮沉积物的搬运, 带来了更多的陆源物质输入, 同时, 冬季沿岸流的加强也增强了海水混合作用, 促进了海洋 Crenarchaeota 的生长^[6]。研究表明, 高的硝酸盐含量有利于 Crenarchaeota 的生长^[40]。1950 年以来由于开荒毁林、使用化肥、水土流失等造成长江营养盐输入量尤其是氮含量大大增加^[29,41], 从而提高了海洋生产力, 海源沉积通量呈增加趋势。

2.2 陆源输入比例指标比较

总有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 C/N 是指示海洋沉积物中陆源输入比例的传统指标。陆源有机质相对海源有机质具有高的 C/N 和轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。水生藻类富含蛋白质和类脂物, 使其产生有机质的 C/N 较低, 陆源高等植物富含纤维素、木质素等碳水化合物, 而蛋白质不足 20%, 其产生有机质的 C/N 较高^[42]。虽

然 C/N 容易受到有机质选择性降解、无机氮、微生物降解等影响^[42-43], 但对陆源有机质的输入仍具有一定指示意义。Zhu 等^[24]在利用 C/N 对东海 ZJ、PN 断面进行的研究中, 发现 C/N 由陆地到海洋呈减小趋势, 显示出海源有机质贡献由陆向海逐渐增加的趋势, 而 Xing 等^[25]的研究中测得 C/N 平均值为 6.1, 显示该区以海源输入为主, 并没有由陆向海的递减趋势。因此, C/N 在东海的具体应用还需要结合其他指标, 共同揭示陆源有机质的输入情况。DH5-1 站位过去 150 年来 C/N 变化范围为 7.9~12.1, 总体上呈现下降趋势, 1940 年以后达到一相对低值并围绕此低值小范围内波动(图 5, 数据见表 1), 显示近 70 年来陆源输入有机质比例减少。本实验测得的 C/N 比值(表层为 8.1)比 Xing 等在东海表层沉积物中测得值(5~7.5)偏高^[25], 这可能是受到粒度和成岩作用的影响。C/N 近百年来处于一个低值则是因为东亚冬季风的增强引起海洋生产力提高所致。

水生藻类总有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般为 -20‰ 左右,

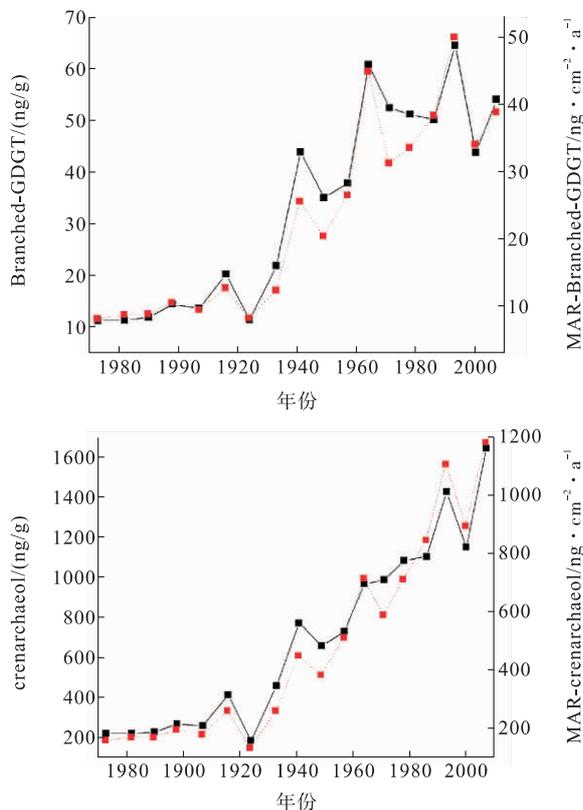


图 4 东海 DH5-1 站位过去 150 年来 Branched-GDGTs 和 crenarchaeol 的含量及输入量变化

(图中实线为含量, ng/g; 虚线为沉积通量, $\text{ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)

Fig. 4 The variations of contents and mass accumulation rates (MARs) of Branched-GDGTs and crenarchaeol in DH5-1 site during the last about 150 years (the solid line indicates the content, ng/g; the dotted line represents the mass accumulation rate, $\text{ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)

而陆生 C_3 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 -27‰ , C_4 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 -14‰ ^[44]。众多研究表明, 闽浙沿岸的物质主要来自于长江^[45-47], 且长江流域植被以 C_3 植物为主^[48], 东海泥质区沉积物中单体烷烃的碳同位素记录也证明陆架区现代输入的植物主要是 C_3 植物^[49], 因此, 可以根据海洋沉积物中总有机碳的同位素值不同来区分有机质的来源。Kao 等^[46] 在利用总有机质含量及其同位素组成对冲绳海槽南部 (SOT) 的陆源有机质来源进行的研究中, 发现 $\delta^{13}\text{C}$ 值较好地指示了冲绳海槽南部的有机质与内陆架物质的亲缘性, Xing 等^[25] 测得东海表层沉积物中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化范围是 $-20.1\text{‰} \sim -22.7\text{‰}$, 也显示出明显的由陆地向海洋逐渐富集的趋势, 可以指示该海区陆源有机质的空间分布格局。所研究站位 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化范围为 $-21.5\text{‰} \sim -20.9\text{‰}$ (图 5, 数据见表 1), 表层沉积有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (-20.9‰) 与前人在该海区表层沉积物中测得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一

致^[25,46], 在数值上与海洋端元值 -20‰ 接近^[33,44], 而与该海域的陆源端元值 -25.6‰ 相差较大, 说明该海域主要以海源沉积为主, 陆源有机质比例较小。 $\delta^{13}\text{C}$ 值 80 年代之前在一 21.3‰ 左右波动, 80 年代以后呈上升趋势, 说明该海区自 80 年代以来陆源输入比例下降, 海源有机质比例增加。这是因为虽然 20 世纪 50 年代, 尤其是 80 年代以来越来越多的水坝修建和人类活动影响逐渐加剧, 长江入海径流量和输沙量一度减小^[50-51], 但是, 农业生产中大量化肥、农药的使用以及城市工业化进程加快却使得营养盐通量增加, 促进了海洋浮游植物增长^[30], 提高了海洋生产力, 使得陆源有机质输入比例下降。

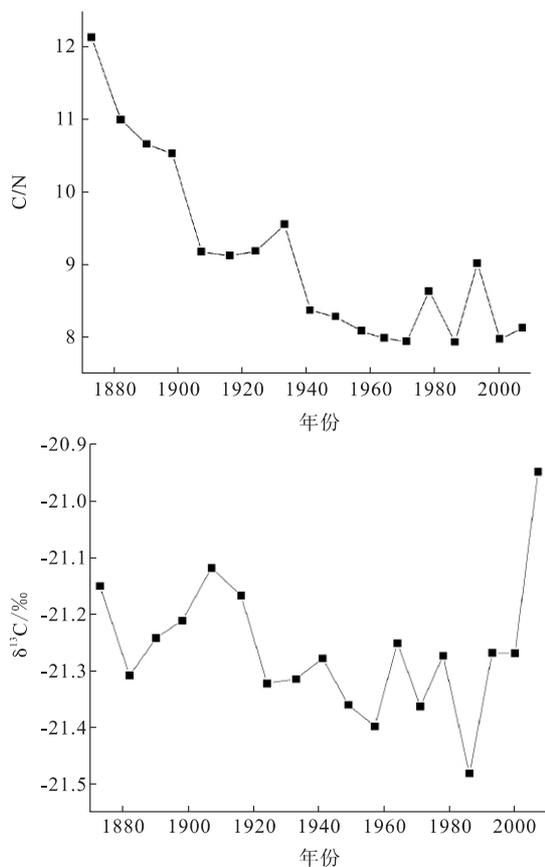


图 5 东海 DH5-1 站位过去 150 年来 C/N 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化
Fig. 5 The variations of C/N and $\delta^{13}\text{C}$ values in DH5-1 site during the last about 150 years

过去 150 年来 BIT 指标的变化范围为 $0.03 \sim 0.06$, 80 年代之前 BIT 值在 0.05 附近波动, 80 年代以后呈减小趋势 (图 6, 数据见表 1)。BIT 数值很小, 说明该海域以海洋源沉积有机质为其主要沉积有机质来源, 陆源土壤有机质输入比例很小。近 150 年来 BIT 指标的变化显示土壤有机质输入比例自 80 年代以来明显减小, 与 $\delta^{13}\text{C}$ 变化一致。这也

与 80 年代以来人类活动的影响加剧、海洋生产力提高、陆源土壤有机质输入比例下降有关。

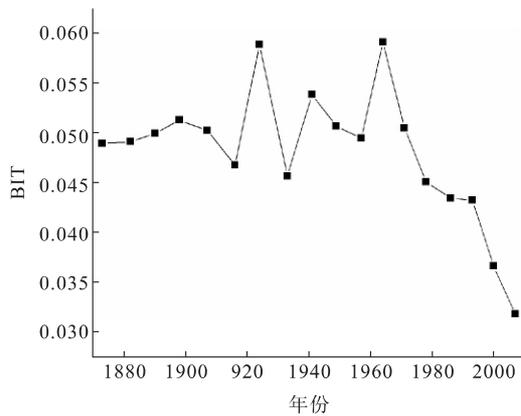


图 6 东海 DH5-1 站位过去 150 年来 BIT 指标的变化

Fig. 6 The variation of BIT index in DH5-1 site during the last about 150 years

对比总有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 、C/N 和 BIT 3 个指标,我们发现 $\delta^{13}\text{C}$ 和 BIT 指标的变化趋势一致,而与 C/N 变化趋势不同。 $\delta^{13}\text{C}$ 和 BIT 指标均显示所研究海区的沉积物以海源沉积为主,陆源有机质及土壤来源有机质输入比例在 80 年代以后呈减小趋势,而 C/N 的结果却显示该海区的沉积有机质以陆源输入为主,这是由于各指标在沉积物埋藏过程中受到的影响因素不同所造成的。研究表明,C/N 指标在有机质降解过程中容易受到粒度和成岩过程中有机质选择性降解的影响^[44],沉积物中黏土矿物含量越低,对有机氮和 NH_4^+ 的吸附越弱,C/N 值越高^[52]。对东海表层沉积物的粒度研究发现东海沿岸水深 60~80 m 之间的沉积物粒度比 30~60 m 之间的粒度大^[22],所研究站位位于泥质区外缘陆架,水深 64.5 m,粒度较泥质区大^[45],具有较高的有机氮化合物降解程度和较弱的无机氮的吸附作用,从而导致 C/N 值偏高,高估了陆源贡献,使得 C/N 趋势与 $\delta^{13}\text{C}$ 和 BIT 指标不同。由此可见,在沉积作用复杂的海区,利用多参数指标可以更准确地重建古海洋环境。

3 结论

(1) 东海陆架近 150 年来, Branched-GDGTs 和 crenarchaeol 的含量及沉积通量都呈增加趋势,表明陆、海源沉积有机质含量及沉积通量都呈增加趋势。这主要是由于近百年来东亚冬季风增强,加强了闽浙沿岸流对长江口泥质区沉积物的搬运和海水垂直混合,一方面增加了陆源输入,另一方面提高了

海源生产力,使得陆海源有机质都呈增加趋势。

(2) 总有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 和 BIT 指标变化趋势一致,揭示出该海区沉积物以海源沉积为主,且受人类活动影响,自 80 年代以来陆源和土壤源有机质输入比例减少。

致谢:感谢国家自然科学基金委员会 2010 年 6 月东海(长江口)海洋科学共享航次提供所需样品。

参考文献 (References)

- [1] Schouten S, Hopmans E C, Pancost R D, et al. Widespread occurrence of structurally diverse tetraether membrane lipids: Evidence for the ubiquitous presence of low-temperature relatives of hyperthermophiles[C]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2000, 97(26): 14421-14426.
- [2] Damst J S S, Ossebaar J, Abbas B, et al. Fluxes and distribution of tetraether lipids in an equatorial African lake: Constraints on the application of the TEX86 palaeothermometer and BIT index in lacustrine settings[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(14): 4232-4249.
- [3] Zhu C, Weijers J W H, Wagner T, et al. Sources and distributions of tetraetherlipids in surface sediments across a large river-dominated continental margin[J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(4): 376-386.
- [4] Schouten S, Hopmans E C, Baas M, et al. Intact membrane lipids of "Candidatus Nitrosopumilus maritimus," a cultivated representative of the cosmopolitan mesophilic group I crenarchaeota[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2008, 74(8): 2433-2440.
- [5] 赵美训, 李大伟, 邢磊. 古菌生物标志物古海水温度指标 TEX₈₆ 研究进展[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2009, 29(3): 75-84. [ZHAO Meixun, LI Dawei, XING Lei. Using archaeal biomarker index TEX₈₆ as a paleo-sea surface temperature proxy[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2009, 29(3): 75-84.]
- [6] Damsté J S S, Rijpstra W I C, Hopmans E C, et al. Distribution of membrane lipids of planktonic crenarchaeota in the Arabian Sea[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2002, 68(6): 2997-3002.
- [7] Weijers J W H, Schouten S, Hopmans E C, et al. Membrane lipids of mesophilic anaerobic bacteria thriving in peats have typical archaeal traits[J]. Environmental Microbiology, 2006, 8(4): 648-657.
- [8] Hopmans E C, Weijers J W H, Schefu E, et al. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 224(1-2): 107-116.
- [9] Weijers J W H, Schouten S, Spaargaren O C, et al. Occurrence and distribution of tetraether membrane lipids in soils: Implications for the use of the TEX86 proxy and the BIT index

- [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(12): 1680-1693.
- [10] Blaga C I, Reichart G J, Heiri O, et al. Tetraether membrane lipid distributions in water-column particulate matter and sediments: a study of 47 European lakes along a north-south transect[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2008, 41(3): 523-540.
- [11] Blaga C I, Reichart G J, Vissers E W, et al. Seasonal changes in glycerol dialkyl glycerol tetraether concentrations and fluxes in a perialpine lake: Implications for the use of the TEX86 and BIT proxies [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, In Press, Accepted Manuscript.
- [12] Kim J H, Ludwig W, Schouten S, et al. Impact of flood events on the transport of terrestrial organic matter to the ocean: A study of the Tét River (SW France) using the BIT index[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(10): 1593-1606.
- [13] Walsh E M, Ingalls A E, Keil R G. Sources and transport of terrestrial organic matter in Vancouver Island fjords and the Vancouver-Washington Margin: A multiproxy approach using $\delta^{13}C_{org}$, lignin phenols, and the ether lipid BIT index [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(3): 1054-1063.
- [14] 赵美训, 高文献, 邢磊, 等. 老黄河口海区表层沉积物有机质来源的 BIT 指标估算[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2011, 31(4): 29-37. [ZHAO Meixun, GAO Wenxian, XING Lei, et al. Estimates of the origins of organic matter in the old-Huanghe Estuary using the BIT index[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2011, 31(4): 29-37.]
- [15] 吴玉霖, 傅月娜, 张永山, 等. 长江口海域浮游植物分布及其与径流的关系[J]. *海洋与湖沼*, 2004, 35(3): 246-251. [WU Yulin, FU Yuena, ZHANG Yongshan, et al. Phytoplankton distribution and its relation to the runoff in the Changjiang(Yangzte) estuary[J]. *Oceanologia Etlimnologia Sinica*, 2004, 35(3): 246-251.]
- [16] 苏纪兰. 中国近海的环流动力机制研究[J]. *海洋学报*, 2001, 23(4): 1-16. [SU Jilan. A review of circulation dynamics of the coastal oceans near China[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2001, 23(4): 1-16.]
- [17] Liu J P, Li A C, Xu K H, et al. Sedimentary features of the Yangtze River-derived along-shelf clinof orm deposit in the East China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2006, 26(17-18): 2141-2156.
- [18] 郭志刚, 杨作升, 范德江, 等. 长江口泥质区的季节性沉积效应[J]. *地理学报*, 2003, 58(4): 591-597. [GUO Zhigang, YANG Zuosheng, FAN Dejiang, et al. Seasonal sedimentary effect on the Changjiang estuary mud area[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2003, 58(4): 591-597.]
- [19] 郭志刚, 杨作升, 曲艳慧, 等. 东海陆架泥质区沉积地球化学比较研究[J]. *沉积学报*, 2000, 18(2): 284-289. [GUO Zhigang, YANG Zuosheng, QU Yanhui, et al. Study on comparison sedimentary geochemistry of mud area on East China Sea continental shelf[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2000, 18(2): 284-289.]
- [20] Cai W J, Dai M. Comment on "Enhanced Open Ocean Storage of CO₂ from Shelf Sea Pumping" [J]. *Science*, 2004, 306(5701): 1447.
- [21] Liu J P, Xu K H, Li A C, et al. Flux and fate of Yangtze River sediment delivered to the East China Sea[J]. *Geomorphology*, 2007, 85(3-4): 208-224.
- [22] Zhu C, Wang Z H, Xue B, et al. Characterizing the depositional settings for sedimentary organic matter distributions in the Lower Yangtze River-East China Sea shelf system[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2011, 93(3): 182-191.
- [23] 徐方建, 李安春, 李铁刚, 等. 中全新世以来东海内陆架泥质沉积物来源[J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2011, 35(1): 6-12. [XU Fangjian, LI Anchun, LI Tiegang, et al. Provenance of mud sediments in the inner shelf of East China Sea since mid-Holocene[J]. *Journal of China University of Petroleum*, 2011, 35(1): 6-12.]
- [24] Zhu C, Xue B, Pan J, et al. The dispersal of sedimentary terrestrial organic matter in the East China Sea (ECS) as revealed by biomarkers and hydro-chemical characteristics[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(8): 952-957.
- [25] Xing L, Zhang H, Yuan Z, et al. Terrestrial and marine biomarker estimates of organic matter sources and distributions in surface sediments from the East China Sea shelf[J]. *Continental Shelf Research*, 2011, 31(10): 1106-1115.
- [26] Wang H, Yang Z, Wang Y, et al. Reconstruction of sediment flux from the Changjiang (Yangtze River) to the sea since the 1860s[J]. *Journal of Hydrology*, 2008, 349(3-4): 318-332.
- [27] Yang Z, Wang H, Saito Y, et al. Dam impacts on the Changjiang (Yangtze) River sediment discharge to the sea: The past 55 years and after the three gorges dam[J]. 2006, 42(4), doi: 10.1029/2005WR003970.
- [28] Chen Z, Li J, Shen H, et al. Yangtze River of China: historical analysis of discharge variability and sediment flux[J]. 2001, 41: 77-91.
- [29] Galloway J, Melillo J M. Asian change in the context of global climate change: impact of natural and anthropogenic changes in Asia on global biogeochemistry[M]. 1988.
- [30] Zhou M J, Shen Z L, Yu R C. Responses of a coastal phytoplankton community to increased nutrient input from the Changjiang (Yangtze) River[J]. *Continental Shelf Research*, 2008, 28(12): 1483-1489.
- [31] Friedl G, West A. Disrupting biogeochemical cycles -Consequences of damming[J]. *Aquatic Sciences -Research Across Boundaries*, 2002, 64(1): 55-65.
- [32] Paerl H W. Assessing and managing nutrient-enhanced eutrophication in estuarine and coastal waters: Interactive effects of human and climatic perturbations[J]. *Ecological Engineering*, 2006, 26(1): 40-54.
- [33] Schouten S, Hugué C, Hopmans E C, et al. Analytical methodology for TEX[86] paleothermometry by high-performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry [J]. 2007, 79(7): 2940-2944.

- [34] Zimmerman A R, Canuel E A. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition[J]. *Marine Chemistry*, 2000, 69(1-2): 117-137.
- [35] Zonneveld K A F, Versteegh G J M, Kasten S, et al. Selective preservation of organic matter in marine environments: processes and impact on the sedimentary record[J]. *Biogeosciences*, 2010, 7:483-511.
- [36] 孙效功, 方明, 黄伟. 黄、东海陆架区悬浮体输运的时空变化规律[J]. *海洋与湖沼*, 2000, 31(6): 581-587. [SUN Xiaogong, FANG Ming, HUANG Wei. Spatial and temporal variations in suspended particulate matter transport on the Yellow and East China Sea shelf[J]. *Oceanologia Etlimnologia Sinica*, 2000, 31(6): 581-587.]
- [37] 石学法, 刘升发, 乔淑卿, 等. 东海闽浙沿岸泥质区沉积特征与古环境记录[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2010, 30(4): 19-30. [SHI Xuefa, LIU Shengfa, QIAO Shuqing, et al. Depositional features and palaeoenvironmental records of the mud deposits in Min-Zhe coastal mud area, East China Sea [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2010, 30(4): 19-30.]
- [38] 徐建军, 朱乾根, 周铁汉. 近百年东亚冬季风的突变性和周期性[J]. *应用气象学报*, 1999, 10(1): 1-8. [XU Jianjun, ZHU Qiangen, ZHOU Tiehan. Sudden and periodic change of east Asian winter monsoon in the past century[J]. *Quarterly Journal of Applied Meteorology*, 1999, 10(1): 1-8.]
- [39] Yancheva G, Nowaczyk N R, Mingram J, et al. Influence of the intertropical convergence zone on the East Asian monsoon [J]. *Nature*, 2007, 445(4): 74-77.
- [40] Turich C, Freeman K H, Bruns M A, et al. Lipids of marine Archaea: Patterns and provenance in the water-column and sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(13): 3272-3291.
- [41] Chai C, Yu Z, Shen Z, et al. Nutrient characteristics in the Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea before and after impoundment of the Three Gorges Dam[J]. *Science of The Total Environment*, 2009, 407(16): 4687-4695.
- [42] Hedges J I, Keil R G, Benner R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(5-6): 195-212.
- [43] Goñi M A, Ruttenberg K C, Eglinton T I. A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(18): 3055-3075.
- [44] Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(5-6): 213-250.
- [45] 高建华, 汪亚平, 潘少明, 等. 长江口外海域沉积物中有机物的来源及分布[J]. *地理学报*, 2007, 62(9): 981-991. [GAO Jianhua, WANG Yaping, PAN Shaoming, et al. Source and distribution of organic matter in seabed sediments of the Changjiang river estuary and its adjacent sea area[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2007, 62(9): 981-991.]
- [46] Kao S J, Lin F J, Liu K. Organic carbon and nitrogen contents and their isotopic compositions in surficial sediments from the East China Sea shelf and the southern Okinawa Trough[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2003, 50(6-7): 1203-1217.
- [47] 肖尚斌, 李安春, 蒋富清, 等. 近 2 ka 闽浙沿岸泥质沉积物物源分析[J]. *沉积学报*, 2005, 23(2): 268-274. [XIAO Shangbin, LI Anchun, JIANG Fuqing, et al. Provenance analysis of mud along the Min-Zhe coast since 2 kaBP[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2005, 23(2): 268-274.]
- [48] Wu Y, Zhang J, Liu S M, et al. Sources and distribution of carbon within the Yangtze River system [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2007, 71(1-2): 13-25.
- [49] 郭志刚, 杨作升, 林田, 等. 东海泥质区单体正构烷烃的碳同位素组成及物源分析[J]. *第四纪研究*, 2006, 26(3): 384-390. [GUO Zhigang, YANG Zuosheng, LIN Tian, et al. Compound specific carbon isotope compositions of individual n-alkanes in the East China Sea mud areas[J]. *Quaternary Sciences*, 2006, 26(3): 384-390.]
- [50] 刘莹, 翟世奎, 李军. 长江口与闽浙沿岸泥质区现代沉积记录及其影响因素[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2010, 30(5): 1-10. [LIU Ying, ZHAI Shikui, LI Jun. Depositional records in the mud areas of Changjiang estuary and off Min-Zhe coast and their influence factors [J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2010, 30(5): 1-10.]
- [51] Huh C A, Su C C. Sedimentation dynamics in the East China Sea elucidated from ^{210}Pb , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ [J]. *Marine Geology*, 1999, 160(1-2): 183-196.
- [52] 吕晓霞, 翟世奎, 牛丽凤. 长江口柱状沉积物中有机质 C/N 比的研究[J]. *环境化学*, 2005, 24(3): 255-259. [LV Xiaoxia, ZHAI Shikui, NIU Lifeng. Study on the C/N ratios of organic matters in the core sediments of the Yangtze river estuary[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(3): 255-259.]

DECADAL CHANGES AND SOURCES ANALYSIS OF MICROBIAL BIOMARKER GDGTs IN THE EAST CHINA SEA SEDIMENTS

ZHANG Ting^{1,2}, XING Lei^{1,2}, ZHANG Hailong^{1,2}, LI Li^{1,2},
ZHAO Xiaochen^{1,2}, CHEN Weifang³, ZHAO Meixun^{1,2}

(1 Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2 Institute of Marine Organic Geochemistry, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

3 Institute of Earth Sciences, Academia Sinica, Taipei)

Abstract: The Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers (GDGTs) is a group of newly discovered microbial biomarkers. The proxies based on GDGTs have become important indicators for revealing the sources of sedimentary organic matters and reconstruction of paleotemperature. In this study, we analyzed the content of the total organic matters and the fluxes of GDGTs in the core sediments from the DH5-1 station (29°28' 118'N, 123°06' 639'E, water depth 63.5 m) located at the shelf area. The changes of organic matter sources were reconstructed using $\delta^{13}\text{C}$, C/N and BIT indexes during the past about 150 years. The results indicated that the enhanced East Asian winter monsoon in the past century strengthened the transport of terrestrial material from the Yangtze River Estuary to the shelf area. However, since the 1980s, increased human activities caused more nutrients influx which elevated marine production and reduced the relative percentage of terrestrial organic matters in the sediments.

Key words: total organic matter; GDGTs; BIT index; terrestrial input; biomarker