

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.726



白令海陆架区柱样沉积物脂类分子特征及其气候变化响应

高超¹, 于晓果², 杨义³, 杨欢³, 吕晓霞³, 阮小燕^{1*}

1. 中国地质大学构造与油气资源教育部重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 国家海洋局第二海洋研究所, 浙江杭州 310012

3. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 为探究全球变暖对于高纬度海洋生态环境的影响, 对中国第 5 次北极科学考察在白令海陆架区采集的 BL16 柱样沉积物中的脂类进行了研究。沉积物中检测到丰富的饱和烃和脂肪酸等化合物, 其组成和分布显示, 该沉积柱中有机质为陆源和海洋混合输入。其中长链正构烷烃和长链饱和正构脂肪酸主要来源于陆源高等植物, 饱和异构和反异构脂肪酸主要来源于海洋自生细菌, 短碳链正构烷烃、反异构烷烃和烷基环戊烷烃的浓度相互间有较好的相关性, 表明其来源较为一致, 主要来源于海洋浮游藻类和细菌。海源短链正构烷烃与陆源长链正构烷烃的比值 $\sum C_{15-21} / \sum C_{23-33}$ 在 0.14~0.90 之间, 表明该沉积柱中正构烷烃主要以陆源输入为主。沉积柱中短链正构烷烃、反异构烷烃和烷基环戊烷浓度, 以及脂肪酸中异构、反异构脂肪酸组分与长链饱和正构脂肪酸组分的相对变化与总有机碳含量 (TOC)、总氮含量 (TN) 变化一致, 尤其在 20 世纪 70 年代以来明显升高, 可能反映了海洋初级生产力持续增加的趋势, 并且对全球变暖做出了灵敏的响应。

关键词: 白令海; 饱和烃; 脂肪酸; 有机质来源; 全球变暖; 气候变化。

中图分类号: P734.5

文章编号: 1000-2383(2018)11-4008-10

收稿日期: 2018-04-11

Characteristics of Lipid Biomarkers and Their Response to Climate Change in Column Sediments from Bering Sea Shelf

Gao Chao¹, Yu Xiaoguo², Yang Yi³, Yang Huan³, Lü Xiaoxia³, Ruan Xiaoyan^{1*}

1. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources, Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China

3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: In order to study the impact of global warming on the ecological environments of high latitude ocean, the lipid biomarkers of a sediment core called BL16 were studied, which was collected during the Fifth Chinese National Arctic Expedition Cruise at the Bering Sea shelf. These compounds, including saturated hydrocarbons and fatty acids; show that the organic matter in the sediments is the mixed input of terrigenous and marine sources. The long chain *n*-alkanes and long chain saturated fatty acids are mainly derived from terrestrial higher plants, while saturated *iso*- and *anteiso*-fatty acids mainly originate from marine autotrophic bacteria. Two of the concentrations of short chain *n*-alkanes, *anteiso*-alkanes and alkylcyclopentanes are well interrelated, suggesting that these compounds share the same source and are mainly from phytoplankton and microbes. The relative ratios of the short to long chain *n*-alkanes ($\sum C_{15-21} / \sum C_{23-33}$) vary from 0.14 to 0.90 in sediments, indicating that the *n*-alkanes are primarily derived from terrestrial sources. The concentrations of short chain *n*-alkanes, *anteiso*-alkanes and alkylcyclopentanes, and the relative abundances of saturated *iso*-, *an*-

基金项目: 南北极环境综合考察专项项目 (No.CHINARE 2016-03-02); 国家自然科学基金项目 (No.41330103)。

作者简介: 高超 (1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事海洋有机地球化学研究。ORCID: 0000-0002-3892-4730. E-mail: 769322812@qq.com

* **通讯作者:** 阮小燕, ORCID: 0000-0002-6793-1737. E-mail: ruan6231@163.com

引用格式: 高超, 于晓果, 杨义, 等, 2018. 白令海陆架区柱样沉积物脂类分子特征及其气候变化响应. 地球科学, 43(11): 4008-4017.

teiso-fatty acids to saturated long chain fatty acids are consistent with total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) in the sediment core and show an apparent increase since the 1970s, which may reflect the continuously increasing trend of marine primary productivity and a sensitive response to global warming.

Key words: Bering Sea; saturated hydrocarbon; fatty acid; organic matter source; global warming; climate change.

亚北极白令海是北太平洋的半封闭边缘海,向北通过白令海峡与北冰洋相通,南部通过阿留申群岛与太平洋相连.太平洋与北冰洋之间存在的海面高度差,驱动太平洋水通过白令海峡流向北冰洋(Overland and Roach, 1987).营养盐丰富的太平洋水,使得由北白令海和南楚科奇海组成的美亚大陆架系统成为世界海洋中生产力最高的海域之一,并且是北冰洋的热量、淡水、营养盐及有机质的重要来源(Grebmeier *et al.*, 2006a),对美亚大陆一侧的北极浅海陆架和陆坡有着强烈的影响.因此白令海在北太平洋和北冰洋之间起到重要的桥梁与纽带作用(Shaffer and Bendtsen, 1994).近年来在全球气候变化影响下,北极也正在发生着剧烈的变化,尤其是 21 世纪以来,北极增暖的趋势是全球平均水平的两倍,被称为“北极放大”现象(Screen and Simmonds, 2010).而位于亚北极地区的白令海对气候变化高度敏感,并存在明显的反馈作用,该地区活跃的生物泵使其成为大气 CO₂ 的“汇”,在全球碳循环过程和气候变化中起着重要作用(Takahashi *et al.*, 2002).在过去的几十年中,随着全球变暖,尤其是夏季海冰不断萎缩,该地区的生产力和生态群落结构发生了显著的变化(Grebmeier *et al.*, 2006b),因此对其进行有机质研究,对认识沉积物有机质来源、海洋环境变化具有重要意义.

前人已经做过很多关于白令海沉积有机碳及生物标志物的研究,然而这些研究或主要分析表层沉积物中有机碳、脂类分子等的来源和空间上的分布特征及其环境意义(Naidu *et al.*, 2000; 卢冰等, 2002, 2004; Goni *et al.*, 2013; Méheust *et al.*, 2013; 于晓果等, 2015),或从更长时间尺度的沉积记录入手,探讨长时间尺度上的沉积有机质记录及其对古海洋、古环境演变的响应(Tanaka and Takahashi, 2005; Méheust *et al.*, 2015; Meyer *et al.*, 2016; Ruan *et al.*, 2017).而对于工业革命以后,尤其是百年以来全球气候变化影响下,沉积物中的脂类分子变化特征与环境变化之间关系的研究仍然较少.

胡利民等(2015)曾对白令海陆架区 BL16 沉积柱进行有机碳方面的研究,发现该沉积柱具有较高的有机碳埋藏通量,认为其可能主要受控于水体较

高的初级生产力和有机碳输出效率、有利的有机碳保存机制以及较快的沉积速率等因素,并采用²¹⁰Pb 定年法获得了约 70 a 以来的高分辨率海洋沉积序列,为该地区高分辨率的脂类沉积记录对于全球变暖的响应研究提供了基础.本文则对该沉积柱进行了饱和烃和脂肪酸分子分析,重点探讨了沉积柱中化合物的分子组成特征、在不同深度上组分间的相对变化及其指示意义,对于认识近百年以来该区域在全球变暖的影响下有机碳的来源变化、埋藏方面具有科学意义,还可为评价全球变暖对白令海生态环境的影响提供必要的科学依据.

1 区域海洋环境

亚北极白令海位于太平洋北端,是世界第三大边缘海(Takahashi, 2005),也是连接北冰洋和太平洋的重要通道,南部为深海盆,北部为约占总面积二分之一的宽阔陆架.汇入白令海的主要河流有 3 条,分别是发源于阿拉斯加のカ斯科奎姆河(Kuskokwim River)和育空河(Yukon River),以及发源于西伯利亚的阿纳德尔河(Anadyr River),此外还有一些小河流汇入,这些河流为白令海带来了大量的陆源物质(Nagashima *et al.*, 2012).季节性海冰是白令海的明显特征,并在全球气候变化和海洋生物地球化学循环中扮演了重要角色(Hunt Jr *et al.*, 2002).每年 11 月份,海冰出现在白令海陆架,3 月份时达到最大范围(Ruan *et al.*, 2017),可覆盖白令海的大部分区域,随后随着温度升高海冰开始消融,至 9 月份,海冰达到最小覆盖面积,北界退至楚科奇海 74°~75°N.海冰的冰量、范围和持续时间对于冰藻和浮游植物的年际初级生产量以及水团的形成具有重要影响(Grebmeier *et al.*, 2006a).由于白令海与北冰洋相连的通道(白令海峡)较浅,而与太平洋相连的通道(堪察加海峡)较深,因此白令海水团结构主要受太平洋水团的影响(Shaffer and Bendtsen, 1994),其中白令海盆主要受沿陆坡、堪察加半岛及阿留申群岛的反气旋式表层环流体系控制(Takahashi, 2005).而在北白令海陆架区主要存在有 3 类不同性质的洋流(图 1):东面是暖而淡的阿

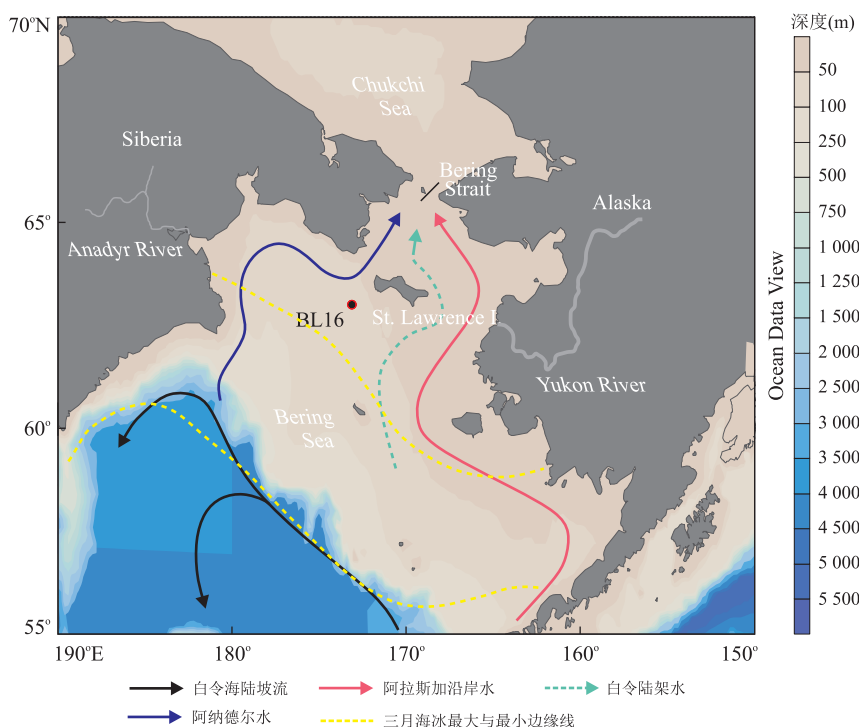


图 1 白令海水深、环流和采样站位

Fig.1 Water depths, circulations and sampling station in the Bering Sea

修改自 Grebmeier *et al.* (2006a)

拉斯加沿岸水 (Alaska coastal water), 西面靠近西伯利亚的是冷而咸的阿纳德尔水 (Anadyr water), 白令海陆架水 (Bering shelf water) 位于两种水团的中间, 性质也介于两者之间, 这些洋流通过白令海峡流入楚科奇海, 是北冰洋的热量、淡水、营养盐以及有机质的重要来源 (Grebmeier *et al.*, 2006a)。

2 样品采集和处理测试

沉积柱样 BL16 柱于 2012 年中国第 5 次北极科学考察期间使用多管取样器采集 (图 1), 采样点位置为 173°53'W, 63°00'N, 柱长 26 cm, 水深为 68.2 m。样品采集后以平均 1 cm 等间隔分离, 然后立即被冰冻储存于 -20 °C 环境中直至进一步的分析处理。样品的前处理以及仪器分析测试在中国地质大学 (武汉) 生物地质与环境地质国家重点实验室进行。样品的处理参考 Yang *et al.* (2014), 并有所修改。取冻干并均质化后的沉积物 5 g 左右, 使用二氯甲烷与甲醇混合溶液 (体积比为 9 : 1) 超声离心萃取类脂物 (6×), 总萃取物使用旋转蒸发器在 40 °C 的温度下缓慢浓缩至 3 mL 左右, 再转移至细胞瓶内, 之后在低温水浴锅上蒸干。浓缩后的萃取物使用层析柱法 (硅胶填充柱) 分离出

非极性组分 (正己烷作为洗脱液) 和极性组分 (甲醇作为洗脱液)。极性组分晾干后加入 1 mol KOH/MeOH (5% 体积 H₂O) 溶液进行碱水解 (70 °C, 1.5 h), 使用正己烷萃取中性组分后加盐酸 (DCM 萃取去除有机质) 将萃取后剩余的溶液调成强酸性, 使用正己烷萃取酸性组分 (6×)。酸性组分晾干后加入 14% 的 BF₃/MeOH 溶液, 置于 70 °C 的恒温箱中加热 1.5 h。冷却后加正己烷萃取甲酯化溶液 (6×), 将萃取液转移至细胞瓶晾干。

包含有饱和烃的非极性组分和甲酯化的酸性组分使用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 进行分析, 型号为 Agilent 7890A/5975C MS 型气相色谱-质谱联用仪。色谱条件: 安捷伦 DB-5MS 石英毛细管柱 (60 m×0.25 mm×0.25 μm); 升温程序: 始温 70 °C, 先以 10 °C/min 升温速率升至 210 °C, 随后 3 °C/min 升至终温 300 °C, 在终温时保持恒温 36 min; 进样口温度 310 °C, 不分流进样, 进样量 1 μL, 使用氦气作为载气。质谱条件: EI 源, 电离能量 70 eV, GC 与 MS 接口温度为 280 °C。各组分鉴定依靠化合物质谱图、出峰顺序、文献资料和 NIST08 质谱库进行对比鉴定。非极性组分的定量分析使用 Shimadzu GC-2010 型气相色谱仪进行测试, 配备氢火焰离子 (FID) 检测器, 色谱柱为安捷伦 DB-5 石英毛细管柱

(30 m×0.25 mm×0.25 μm).进样口温度为 300 °C,升温程序为初温 70 °C,先以 10 °C/min 升温至 210 °C,随后以 3 °C/min 升温至 300 °C,终温保持 25 min.使用雄甾烷作为外标,指标和化合物相对含量的计算根据各化合物的相对峰面积进行计算.

3 结果和讨论

3.1 饱和烃和脂肪酸的组成和分布特征

样品中饱和烃的组成以正构烷烃为主,含少量反异构烷烃和烷基环戊烷(图 2).沉积柱样品中检测到的正构烷烃碳链长度在 C₁₃~C₃₅ 之间,多数层位的 nC₁₃、nC₃₄、nC₃₅ 正构烷烃含量极低而未检出, nC₁₄ 和 nC₁₇ 正构烷烃在少数层位(如 12~13 cm 层位)也未检出.各层位样品正构烷烃分布呈双峰型,前峰在 nC₁₅~nC₂₁ 之间,主峰碳为 nC₁₆ 或 nC₁₈;后峰在 nC₂₃~nC₃₃ 之间,主峰碳为 nC₂₇.沉积柱正构烷烃浓度在 1.92~9.48 μg/g 干样之间,平均为 5.70 μg/g 干样,从下层到上层表现出波动升高的趋势.

利用以下公式计算长链正构烷烃的碳数奇偶优势指数(CPI):

$$CPI_{23-33} = 1/2 (\sum C_{23-31} (\text{奇碳}) / \sum C_{24-32} (\text{偶碳}) + (\sum C_{25-33} (\text{奇碳}) / \sum C_{24-32} (\text{偶碳})).$$

计算结果显示,长链正构烷烃的 CPI₂₃₋₃₃ 在

4.13~4.69 之间,平均值为 4.42(n=26),表现出明显的奇碳数优势.

样品中还检测到了反异构烷烃(3-甲基支链烷烃)和烷基环戊烷系列.反异构烷烃碳链长度在 C₁₆~C₂₇ 之间,以 C₁₈ 为主峰,无明显偶奇优势,其中 C₂₆ 含量较低,在大多数层位没有检出.沉积柱反异构烷烃浓度在 0.27~3.27 μg/g 干样之间,平均为 1.00 μg/g 干样(n=26).沉积柱中检出的烷基环戊烷主要有 5 种,均为偶碳数,分别为 C₁₆、C₁₈、C₂₀、C₂₂ 和 C₂₄,以 C₁₈ 或 C₂₀ 为主峰, C₁₆ 含量较低,沉积柱烷基环戊烷浓度在 0.28~3.13 μg/g 干样之间,平均为 1.16 μg/g 干样(n=26).

样品中检测到的脂肪酸包括饱和正构脂肪酸和饱和支链脂肪酸,其中饱和正构脂肪酸碳数分布在 C₁₂~C₂₈ 之间,以 nC_{16:0} 和 nC_{18:0} 为主,有明显的偶碳数优势,在沉积柱中占饱和脂肪酸的 58%~75%,平均为 67%(n=26),nC_{12:0} 和 nC_{13:0} 在部分样品中没有检测到.饱和支链脂肪酸主要有 C₁₅ 饱和异构脂肪酸(iC_{15:0})、C₁₅ 饱和反异构脂肪酸(aiC_{15:0})、C₁₇ 饱和异构脂肪酸(iC_{17:0}) 和 C₁₇ 饱和反异构脂肪酸(aiC_{17:0}).此外还检测到单不饱和脂肪酸(如 C_{16:1}、C_{18:1})、多不饱和脂肪酸(如 C_{18:2}、C_{22:2}) 和类异戊二烯酸(植烷酸).

3.2 各类化合物的来源及对有机质输入的指示

正构烷烃广泛存在于现代海洋沉积物中,其中

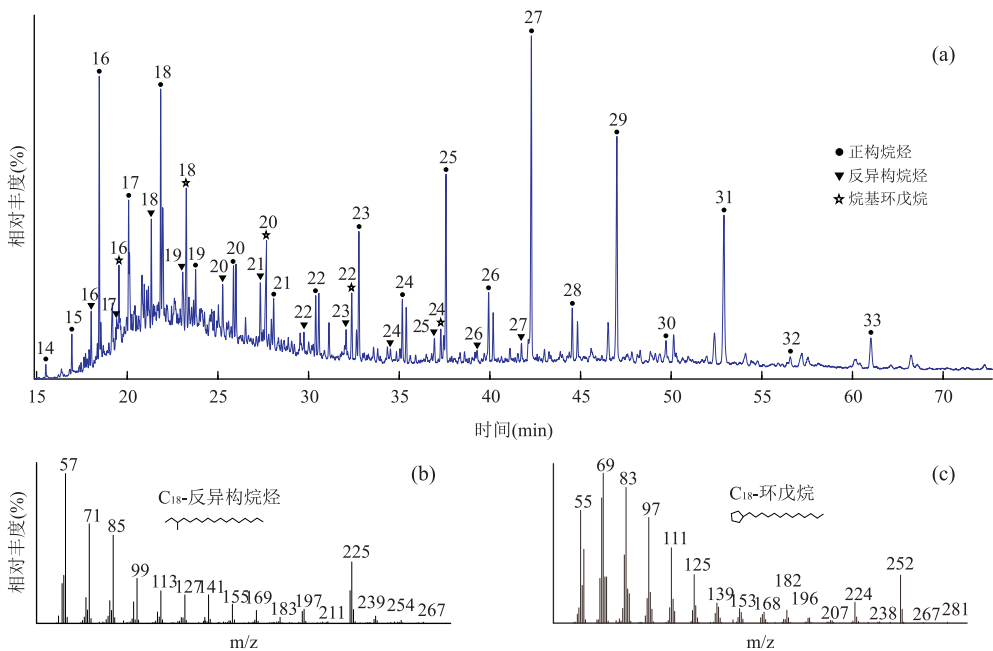


图 2 沉积柱样中典型的饱和烃气相色谱图(a)、反异构烷烃(b)和烷基环戊烷质谱图(c)

Fig.2 Typical GC spectrum of saturated hydrocarbon (a), mass spectrum of anteiso-alkane (b) and alkylcyclopentane (c) from sediment core

长链正构烷烃主要来自于陆地高等植物叶片表层蜡质,并具有奇碳数优势(Eglinton and Hamilton, 1967).尽管有研究表明,在一些海洋浮游藻类和细菌以及与石油相关的烃类中也含有长链正构烷烃,但其并不具有明显的奇偶碳数优势特征(Wehner *et al.*, 1986; 卢政环等, 2016).BL16 沉积柱中的长链正构烷烃碳链长度在 $C_{23} \sim C_{33}$ 之间, CPI_{23-33} 平均值为 4.42($n=26$),具有明显的奇碳优势,表明样品中的长链正构烷烃主要来源于陆地高等植物的输入.有研究表明,正构烷烃 nC_{27} 主峰的出现往往与木本植物有关, nC_{29} 主峰大多与落叶树有关,而 nC_{31} 主峰的出现往往与草本植物有关(谢树成等, 2003).BL16 沉积柱中所有样品的长链正构烷烃均以 nC_{27} 为主峰,并伴有相对较高的 nC_{29} 和 nC_{31} ,表明沉积物中正构烷烃主要来自于木本植物的贡献,并伴有少量草本植物的来源.

一般认为,海洋沉积物中短链正构烷烃主要源于海洋浮游生物,碳链长度主要在 $C_{15} \sim C_{21}$ 之间,其中来自海洋藻类和光合细菌等低等浮游生物的正构烷烃以 nC_{15} 、 nC_{17} 或 nC_{19} 为主,具有奇碳数优势(Blumer *et al.*, 1971),而偶碳数短链正构烷烃在海洋沉积物中则主要来自海洋细菌、真菌和酵母菌,也有可能是石油泄漏而来(Hu *et al.*, 2009).在 BL16 沉积柱中,短链正构烷烃碳链长度在 $C_{14} \sim C_{21}$ 之间,以 nC_{16} 或 nC_{18} 为主峰,无明显奇偶碳数优势,而沉积柱中长链正构烷烃的高 CPI 表明化石燃料来源的正构烷烃较少,因此短碳链的正构烷烃主要来自于海洋浮游藻类和细菌.这与前人对白令海陆架区表层沉积物中短链正构烷烃来源的分析结果相一致(卢冰等, 2004).

管红香等(2010)曾报道在墨西哥湾深水陆坡冷

泉碳酸盐岩中发现烷基环戊烷系列,碳数在 $C_{13} \sim C_{24}$ 之间,以 C_{14} 为主峰,具有不明显的偶碳优势,且伴有含量丰富的烷基环己烷系列,推测可能来源于嗜热嗜酸的细菌或藻类直链脂肪酸经环化作用的产物.有学者在南极岩石样品中检测到长链反异构烷烃和反异构脂肪酸,推测其生物源为岩石内的隐性微生物(Matsumoto *et al.*, 1992),也有研究认为异构和反异构烷烃可能是由细菌来源的异构和反异构羧酸演化而来的(Thiel *et al.*, 1999).在 BL16 沉积柱样品中烷基环戊烷系列只检测到了偶碳数环戊烷,与墨西哥湾冷泉碳酸盐岩中发现的并不相似,推测两者来源可能并不相同.虽然检测到的反异构烷烃与前人发现的分布较为一致,但并未发现高含量伴生的异构烷烃.在 BL16 沉积柱中,反异构烷烃、烷基环戊烷浓度与短链正构烷烃的浓度表现出较高的相关性(图 3),表明其来源一致,可能为海洋微生物来源,然而确切的生物源还需要更进一步的研究确定.

脂肪酸被发现广泛存在于海洋沉积物中,前人研究表明,海洋沉积物中短链饱和正构脂肪酸 $C_{14} \sim C_{22}$ 主要来源于海洋浮游生物和细菌,然而其中 C_{16} 饱和脂肪酸($nC_{16:0}$)和 C_{18} 饱和脂肪酸($nC_{18:0}$)可以由多种生物(浮游植物、陆地植物和微生物等)合成(Meyers and Ishiwatari, 1993; Volkman *et al.*, 1998),生物源并不明确.尽管有研究发现某些藻类可以合成少量的长链脂肪酸,但在沉积物中偶碳优势的长链脂肪酸(碳数 ≥ 24)通常被认为主要来源于高等植物合成(Volkman *et al.*, 1980),并且可以作为沉积物中陆源输入的指示(Colombo *et al.*, 1996).沉积物中异构和反异构脂肪酸来源较为明确,主要为细菌来源(Volkman *et al.*, 1998).在 BL16 沉积柱中,长链脂肪酸(碳数 ≥ 24)主要来自于

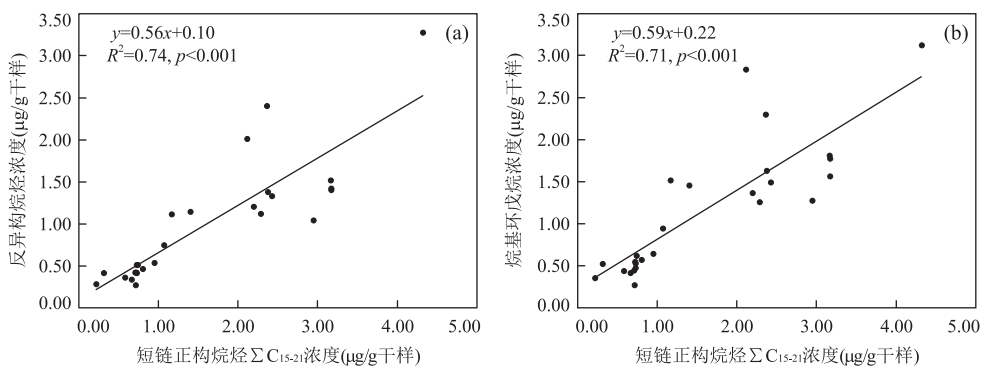


图 3 沉积柱样中短链正构烷烃 ΣC_{15-21} 与反异构烷烃(a)、烷基环戊烷浓度(b)的相关性

Fig.3 The correlation between concentrations of short chain n-alkanes ΣC_{15-21} and anteiso-alkanes (a) and alkylcyclopentanes (b) in sediment core

陆源高等植物的输入,而异构和反异构脂肪酸(i/aiC_{15} 、 i/aiC_{17})则来自于海洋细菌。

3.3 有机质来源评估

边缘海沉积物中有机质来源复杂多样,而且在碳循环中的作用不同,因此对于其来源的定量估算是碳循环研究中的重要内容(赵美训等, 2011),而海洋沉积物中的化学沉积记录是提供来源信息的良好载体(Lü *et al.*, 2016).沉积物中有机质 C/N 比值是用来判别海源和陆地植物来源有机质的手段之一(Müller, 1977).胡利民等(2015)曾对 BL16 柱沉积物中 C/N 进行测定,发现其随深度的变化相对稳定, C/N 比值在 4.1~6.5 之间,平均为 5.9,指出沉积物中有机碳的来源以海洋源有机质贡献为主.然而有研究表明,存在其他因素限制着 C/N 比值对沉积有机质来源的指示作用(Müller, 1977; Schubert and Calvert, 2001).此外,稳定同位素也常被用来判别海源和陆地植物来源有机质.前人研究结果显示,在白令海—楚科奇海地区,海洋有机质端元 $\delta^{13}C$ 为 -21% ,陆源端元的 $\delta^{13}C$ 平均为 -27% .BL16 沉积柱所在陆架区的 $\delta^{13}C$ 在 $-21\% \sim -22\%$ 之间(Naidu *et al.*, 1993, 2000),表明该陆架区沉积有机质主要为海洋来源.Goni *et al.*(2013)发现白令海沉积物中的 C/N 比、稳定碳同位素和陆源有机生物标志物(木质素酚和角质酸)均表明了表层沉积物中的海源和陆源有机质的混合来源,而陆架区沉积有机质表现出更强的陆源来源的木质素和角质信号.因此采用多指标、从不同角度来评估沉积有机质的来源更具有科学性和参考性。

前人研究表明,正构烷烃可以指示陆源和海洋起源及其他生物起源等(Eglinton and Hamilton, 1967; Blumer *et al.*, 1971).分析结果显示, BL16 沉积柱中正构烷烃多呈双峰类型,表现出陆地来源和海洋自生来源共存的特征.前人研究表明海洋沉积物中短链正构烷烃 $nC_{15} \sim nC_{21}$ 含量之和 $\sum C_{15-21}$ 可以代表海源正构烷烃含量(Blumer *et al.*, 1971),长链正构烷烃 $nC_{23} \sim nC_{33}$ 的含量之和 $\sum C_{23-33}$ 可以代表陆源正构烷烃含量(Eglinton and Hamilton, 1967).在 BL16 沉积柱中,海源正构烷烃 $\sum C_{15-21}$ 浓度为 $0.22 \sim 4.32 \mu\text{g/g}$ 干样,陆源正构烷烃 $\sum C_{23-33}$ 浓度为 $1.63 \sim 5.27 \mu\text{g/g}$ 干样.海源正构烷烃与陆源正构烷烃的比值 $\sum C_{15-21} / \sum C_{23-33}$ 在 $0.14 \sim 0.90$ 之间,平均为 0.39 ($n=26$),表明该沉积柱中正构烷烃主要以陆源输入为主。

有研究表明,不同的陆源颗粒对于不同极性的

化合物有不同的吸附力,并且不同的陆源颗粒运输方式可以造成明显不同的生物标志物分布(Goni *et al.*, 2013),胡利民等(2015)也曾报道粒度可能对沉积有机碳的赋存起控制作用.然而通过分析, BL16 沉积柱中沉积物的平均粒径与陆源长链正构烷烃 $\sum C_{23-33}$ 、海源短链正构烷烃 $\sum C_{15-21}$ 、反异构烷烃以及烷基环戊烷浓度均无明显相关性(图 4),这可能是由于 BL16 沉积柱中粒度变化不大或各饱和烃组分间的极性差异不足以引起粒度的选择性吸附保存,从而使得该沉积柱中粒度对于饱和烃的沉积保存并无太大影响。

3.4 脂类分子的环境与气候指示意义

沉积物中的正构烷烃不仅能够识别不同的来源,更有意义的是其分子组合特征变化往往是一个系列的整体变化,因而其物源组成与当时的环境、气候关系密切(卢冰等, 2004).胡利民等(2015)对 BL16 沉积柱的粒度研究表明该区沉积水动力环境相对稳定,并利用 ^{210}Pb 法获得沉积柱约 70 a 以来的连续海洋沉积序列,为研究白令海陆架区对于全球气候变化的高分辨率响应提供了基础.分析结果表明, BL16 沉积柱中陆源长链正构烷烃的浓度虽然有波动变化,但未表现出明显的趋势,表明较为稳定的陆源输入(图 5).而海源短链正构烷烃、反异构烷烃和烷基环戊烷的浓度在沉积柱中的变化则表现出了明显不同的上下两段,其在约 1940 年至约 1975 年间并无明显的变化,然而在约 1975 年后的波动变化中表现出了明显的升高趋势.这有可能是因为短链正构烷烃、反异构烷烃和烷基环戊烷比长链正构烷烃更容易降解造成的,然而有研究表明在白令海陆架区其沉积环境为缺氧还原沉积环境(卢冰等, 2002),有利于有机质的保存,因此由降解产生的差异可能并不是主导因素,并且其在沉积柱中表现出与总有机碳含量(TOC)、总氮含量(TN)一致的变化趋势(图 5),更有可能是由于气候变暖的背景下的高的初级生产力和碳埋藏速率(Goni *et al.*, 2013)所导致的。

前人研究表明,在海洋沉积物中, $iC_{15:0}$ 、 $aiC_{15:0}$ 、 $iC_{17:0}$ 和 $aiC_{17:0}$ 主要来源于海洋细菌(Volkman *et al.*, 1998),可以代表海洋自身输入,而长链饱和脂肪酸 $\sum nC_{24-28}$ 常被用来指示陆源输入(Colombo *et al.*, 1996).因此在 BL16 沉积柱中,两者的比值可被视作海源和陆源输入的相对变化, BL16 沉积柱中该比值在 $1.11 \sim 4.09$ 之间,并在 1975 年以来有明显的升高(图 5),这表明了 1975

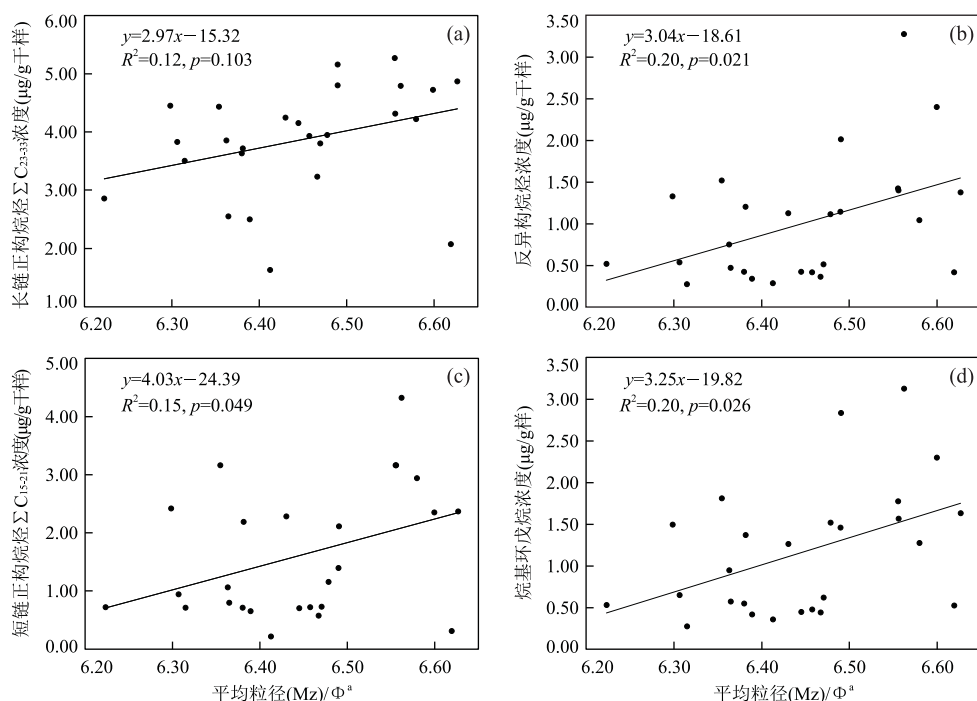


图 4 沉积柱样中粒度与长链正构烷烃 ΣC_{23-33} (a)、反异构烷烃 (b)、短链正构烷烃 ΣC_{15-21} (c) 以及烷基环戊烷浓度的相关性 (d)
Fig.4 The correlations between sediment grain size and concentrations of long chain *n*-alkanes ΣC_{23-33} (a), *anteiso*-alkanes (b), short chain *n*-alkanes ΣC_{15-21} (c), and alkylcyclopentanes in sediment core (d)

图 a 粒度数据来自胡利民等 (2015)

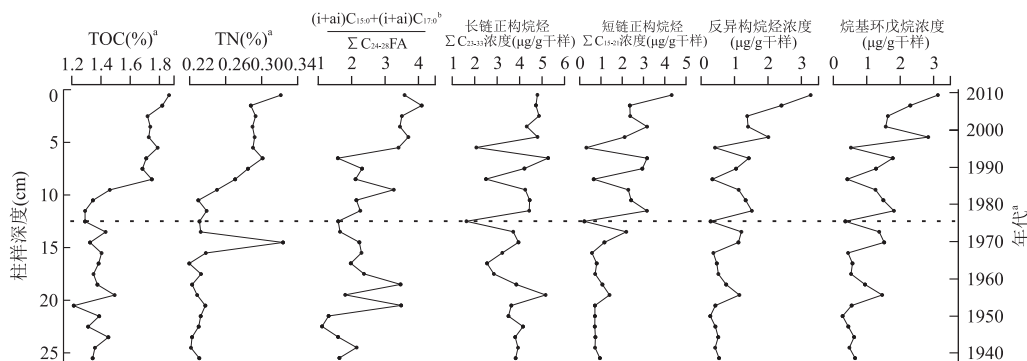


图 5 沉积样柱中 TOC、TN、脂肪酸指标和各组分饱和烃浓度的垂向分布

Fig.5 Vertical distributions of TOC, TN, proxy of fatty acids and saturated hydrocarbon concentrations of each component in sediment core

a. TOC、TN、年代数据引自胡利民等 (2015); b. $C_{15:0}$ 、 $C_{17:0}$ 异构/反异构脂肪酸之和比 C_{24-28} 饱和正构脂肪酸之和

年以来,海源输入相对陆源输入量显著增大。

自 20 世纪 70 年代以来,全球气温持续升高,全球变暖已经引起人们广泛的关注 (Pachauri *et al.*, 2014), 并且由于“北极放大”效应的存在,使得高纬度温度变化十分突出 (Screen and Simmonds, 2010)。而随着温度升高,北极海冰覆盖范围呈不断减小的变化趋势,1979—2012 年间,北极海冰范围以每 10 年呈 3.5%~4.1% 的速率在缩小 (Pachauri *et al.*, 2014), 这对亚北极白令海地区也产生着重

要影响。在全球变暖的影响下,白令海以及北极地区海冰边缘明显退缩,海水透光层增加和海面无冰期延长,在海面无冰的情况下风的作用使得深层水团进一步混合和上涌,将营养盐带到上层水,从而导致更高的初级生产力和碳埋藏 (Goñi *et al.*, 2013)。特别是约 40 a 以来,在白令海陆架区的增温直接导致了该地区的生态系统发生了改变,更加有利于浮游生物的繁盛 (Grebmeier *et al.*, 2006b), 引发了藻类、细菌、真菌等低等生物的繁荣,从而导致沉积柱

中海源的短链正构烷烃、反异构烷烃和烷基环戊烷浓度,以及脂肪酸中海源短链异构、反异构脂肪酸含量与陆源长链脂肪酸含量比值明显升高(图 5)。并且这些变化在沉积柱中还表现出与总有机碳含量(TOC)、总氮含量(TN)一致的趋势(图 5),可能共同反映了海洋初级生产力持续增加的趋势,并对气候变化作出的灵敏响应。

4 结论

(1)对白令海陆架区 BL16 沉积柱中的饱和烃和脂肪酸进行研究,发现沉积物中含有丰富的正构烷烃、烷基环戊烷、反异构烷烃、饱和正构脂肪酸和不饱和脂肪酸以及异构、反异构脂肪酸,其中正构烷烃大多呈双峰型分布,显示为陆源和海源的混合输入,其中长链正构烷烃和长链饱和正构脂肪酸主要来源于陆源高等植物,短链正构烷烃、反异构烷烃、烷基环戊烷以及短链异构、反异构脂肪酸来源较为一致,主要来源于海洋低等生物。

(2)BL16 沉积柱中陆源长链正构烷烃、海源短链正构烷烃、反异构烷烃以及烷基环戊烷浓度与粒度均无明显相关性,显示粒度对于饱和烃的保存并无明显影响,海源正构烷烃与陆源正构烷烃的比值 $\sum C_{15-21} / \sum C_{23-33}$ 在 0.14~0.90 之间,表明该沉积柱中正构烷烃主要以陆源输入为主。

(3)沉积柱中海洋来源的短链正构烷烃、反异构烷烃、烷基环戊烷浓度以及脂肪酸中组分的相对变化与 TOC、TN 变化相一致,特别是在 20 世纪 70 年代以来北极加速增温的背景下明显升高,可能反映了海洋初级生产力的持续增加趋势,并且对全球变暖做出了灵敏的响应。

致谢:感谢 2012 年中国第 5 次北极科学考察队为样品的采集付出的艰辛劳动。感谢海洋沉积与环境地质国家海洋局重点实验室胡利民副研究员提供的粒度等数据。感谢两位审稿专家给出的宝贵意见!

References

Blumer, M., Guillard, R. R. L., Chase, T., 1971. Hydrocarbons of Marine Phytoplankton. *Marine Biology*, 8(3): 183—189. <https://doi.org/10.1007/bf00355214>

Colombo, J. C., Silverberg, N., Gearing, J. N., 1996. Lipid Biogeochemistry in the Laurentian Trough: I—Fatty Acids, Sterols and Aliphatic Hydrocarbons in Rapidly Settling Particles. *Organic Geochemistry*, 25(3—4): 211—225. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(96\)00115-5](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(96)00115-5)

Eglinton, G., Hamilton, R. J., 1967. Leaf Epicuticular Waxes. *Science*, 156(3780): 1322—1335. <https://doi.org/10.1126/science.156.3780.1322>

Goni, M. A., O'Connor, A. E., Kuzyk, Z. Z., et al., 2013. Distribution and Sources of Organic Matter in Surface Marine Sediments across the North American Arctic Margin. *Journal of Geophysical Research (Oceans)*, 118(9): 4017—4035.

Grebmeier, J. M., Cooper, L. W., Feder, H. M., et al., 2006a. Ecosystem Dynamics of the Pacific-Influenced Northern Bering and Chukchi Seas in the Amerasian Arctic. *Progress in Oceanography*, 71(2—4): 331—361. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2006.10.001>

Grebmeier, J. M., Overland, J. E., Moore, S. E., et al., 2006b. A Major Ecosystem Shift in the Northern Bering Sea. *Science*, 311(5766): 1461—1464.

Guan, H. X., Chen, D. F., Wu, N. Y., 2010. Distribution and Origin of Cycloalkane and Monocyclic aromatic in Seep Carbonates from Lower Slopes of Gulf of Mexico. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 30(3): 113—118 (in Chinese with English abstract).

Hu, L. M., Guo, Z. G., Feng, J. L., et al., 2009. Distributions and Sources of Bulk Organic Matter and Aliphatic Hydrocarbons in Surface Sediments of the Bohai Sea, China. *Marine Chemistry*, 113(3—4): 197—211. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2009.02.001>

Hu, L. M., Shi, X. F., Liu, Y. G., et al., 2015. Geochemical Characteristics and Burial Record of Organic Carbon in the Column Sediments from Western Bering Sea. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 35(3): 37—47 (in Chinese with English abstract).

Hunt Jr, G. L., Stabeno, P., Walters, G., et al., 2002. Climate Change and Control of the Southeastern Bering Sea Pelagic Ecosystem. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(26): 5821—5853. [https://doi.org/10.1016/s0967-0645\(02\)00321-1](https://doi.org/10.1016/s0967-0645(02)00321-1)

Lu, B., Pan, J. M., Wang, Z. P., et al., 2002. The Composition Indexes of *n*-Alkanes in Sediments and Study on Paleoenvironment in the Arctic. *Acta Oceanologica Sinica*, 24(6): 34—48 (in Chinese with English abstract).

Lu, B., Zhou, H. Y., Chen, R. H., et al., 2004. The Composition Characteristic of *n*-Alkanes in the Modern Sediments of the Arctic and the Comparison with That of Sea Areas of Different Latitudes. *Chinese Journal of Polar Research*, 16(4): 281—294 (in Chinese with English abstract).

Lu, Z. H., Gan, H. J., Shi, Y., et al., 2016. Geochemical Characteristics of Crude Oil and Oil-Source Correlation in

- the Western Fushan Depression. *Earth Science*, 41(11): 1909–1920 (in Chinese with English abstract).
- Lü, X. X., Versteegh, G. J. M., Song, J. M., et al., 2016. Geochemistry of Middle Holocene Sediments from South Yellow Sea: Implications to Provenance and Climate Change. *Journal of Earth Science*, 27(5): 751–762. <https://doi.org/10.1007/s12583-015-0577-0>
- Matsumoto, G. I., Friedmann, E. I., Watanuki, K., et al., 1992. Novel Long-Chain Anteiso-Alkanes and Anteiso-Alkanoic Acids in Antarctic Rocks Colonized by Living and Fossil Cryptoendolithic Microorganisms. *Journal of Chromatography*, 598(2): 267–276. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(92\)85056-y](https://doi.org/10.1016/0021-9673(92)85056-y)
- Méheust, M., Fahl, K., Stein, R., 2013. Variability in Modern Sea Surface Temperature, Sea Ice and Terrigenous Input in the Sub-Polar North Pacific and Bering Sea: Reconstruction from Biomarker Data. *Organic Geochemistry*, 57: 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.01.008>
- Méheust, M., Stein, R., Fahl, K., et al., 2015. High-Resolution IP25-Based Reconstruction of Sea-Ice Variability in the Western North Pacific and Bering Sea during the Past 18 000 Years. *Geo-Marine Letters*, 36(2): 101–111.
- Meyer, V. D., Max, L., Hefter, J., et al., 2016. Glacial-to-Holocene Evolution of Sea Surface Temperature and Surface Circulation in the Subarctic Northwest Pacific and the Western Bering Sea. *Paleoceanography*, 31(7): 916–927. <https://doi.org/10.1002/2015pa002877>
- Meyers, P. A., Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine Organic Geochemistry—An Overview of Indicators of Organic Matter Sources and Diagenesis in Lake Sediments. *Organic Geochemistry*, 20(7): 867–900. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90100-p](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90100-p)
- Müller, P. J., 1977. Cn Ratios in Pacific Deep-Sea Sediments; Effect of Inorganic Ammonium and Organic Nitrogen Compounds Sorbed by Clays. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(6): 765–776. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90047-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90047-3)
- Nagashima, K., Asahara, Y., Takeuchi, F., et al., 2012. Contribution of Detrital Materials from the Yukon River to the Continental Shelf Sediments of the Bering Sea Based on the Electron Spin Resonance Signal Intensity and Crystallinity of Quartz. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 61–64: 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2011.12.001>
- Naidu, A. S., Cooper, L. W., Finney, B. P., et al., 2000. Organic Carbon Isotope Ratios ($\delta^{13}\text{C}$) of Arctic Amerasian Continental Shelf Sediments. *International Journal of Earth Sciences*, 89(3): 522–532. <https://doi.org/10.1007/s005310000121>
- Naidu, A. S., Scalan, R. S., Feder, H. M., et al., 1993. Stable Organic Carbon Isotopes in Sediments of the North Bering- South Chukchi Seas, Alaskan-Soviet Arctic Shelf. *Continental Shelf Research*, 13(5–6): 669–691. [https://doi.org/10.1016/0278-4343\(93\)90099-j](https://doi.org/10.1016/0278-4343(93)90099-j)
- Overland, J. E., Roach, A. T., 1987. Northward Flow in the Bering and Chukchi Seas. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 92(C7): 7097–7105. doi: 10.1029/JC092iC07p07097
- Pachauri, R. K., Allen, M. R., Barros, V. R., et al., 2014. Climate Change 2014: Synthesis Report. IPCC, Switzerland.
- Ruan, J. P., Huang, Y. H., Shi, X. F., et al., 2017. Holocene Variability in Sea Surface Temperature and Sea Ice Extent in the Northern Bering Sea: A Multiple Biomarker Study. *Organic Geochemistry*, 113: 1–9.
- Schubert, C. J., Calvert, S. E., 2001. Nitrogen and Carbon Isotopic Composition of Marine and Terrestrial Organic Matter in Arctic Ocean Sediments; Implications for Nutrient Utilization and Organic Matter Composition. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 48(3): 789–810. [https://doi.org/10.1016/s0967-0637\(00\)00069-8](https://doi.org/10.1016/s0967-0637(00)00069-8)
- Screen, J. A., Simmonds, I., 2010. The Central Role of Diminishing Sea Ice in Recent Arctic Temperature Amplification. *Nature*, 464(7293): 1334–1337. <https://doi.org/10.1038/nature09051>
- Shaffer, G., Bendtsen, J., 1994. Role of the Bering Strait in Controlling North Atlantic Ocean Circulation and Climate. *Nature*, 367(6461): 354–357. <https://doi.org/10.1038/367354a0>
- Takahashi, K., Fujitani, N., Yanada, M., 2002. Long Term Monitoring of Particle Fluxes in the Bering Sea and the Central Subarctic Pacific Ocean, 1990–2000. *Progress in Oceanography*, 55(1–2): 95–112. [https://doi.org/10.1016/s0079-6611\(02\)00072-1](https://doi.org/10.1016/s0079-6611(02)00072-1)
- Takahashi, K., 2005. The Bering Sea and Paleoceanography. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 52(16–18): 2080–2091. doi: 10.1016/j.dsr2.2005.08.003
- Tanaka, S., Takahashi, K., 2005. Late Quaternary Paleoceanographic Changes in the Bering Sea and the Western Subarctic Pacific Based on Radiolarian Assemblages. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 52(16–18): 2131–2149. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2005.07.002>
- Thiel, V., Jenisch, A., Wörheide, G., et al., 1999. Mid-Chain Branched Alkanoic Acids from “Living Fossil” Demo-

- sponges: A Link to Ancient Sedimentary Lipids? *Organic Geochemistry*, 30(1): 1–14. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(98\)00200-9](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(98)00200-9)
- Volkman, J. K., Barrett, S. M., Blackburn, S. I., et al., 1998. Microalgal Biomarkers: A Review of Recent Research Developments. *Organic Geochemistry*, 29(5–7): 1163–1179. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(98\)00062-x](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(98)00062-x)
- Volkman, J. K., Johns, R. B., Gillan, F. T., et al., 1980. Microbial Lipids of an Intertidal Sediment—I. Fatty Acids and Hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(8): 1133–1143. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90067-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90067-8)
- Wehner, H., Teschner, M., Bosecker, K., 1986. Chemical Reactions and Stability of Biomarkers and Stable Isotope Ratios during in Vitro Biodegradation of Petroleum. *Organic Geochemistry*, 10(1–3): 463–471. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90046-x](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90046-x)
- Xie, S. C., Liang, B., Guo, J. Q., et al., 2003. Biomarkers and the Related Global Change. *Quaternary Sciences*, 23(5): 521–528 (in Chinese with English abstract).
- Yang, H., Ding, W. H., Xie, S. C., 2014. Distribution of Microbial Fatty Acids and Fatty Alcohols in Soils from an Altitude Transect of Mt. Jianfengling in Hainan, China: Implication for Paleoaltimetry and Paleotemperature Reconstruction. *Science China; Earth Sciences*, 57(5): 999–1012. <https://doi.org/10.1007/s11430-013-4729-8>.
- Yu, X. G., Bian, Y. P., Ruan, X. Y., et al., 2015. Glycerol Dialkyl Glyceroltetraethers and TEX₈₆ Index in Surface Sediments of the Arctic Ocean and the Bering Sea. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 35(3): 11–22 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, M. X., Zhang, Y. Z., Xing, L., et al., 2011. The Composition and Distribution of *n*-Alkanes in Surface Sediments from the South Yellow Sea and Their Potential as Organic Matter Source Indicators. *Periodical of Ocean University of China*, 41(4): 90–96 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 管红香, 陈多福, 吴能友, 2010. 墨西哥湾深水下陆坡区冷泉碳酸盐岩中的环烷烃及单环芳烃的特征与来源. *海洋地质与第四纪地质*, 30(3): 113–118.
- 胡利民, 石学法, 刘焱光, 等, 2015. 白令海西部柱样沉积物中有机碳的地球化学特征与埋藏记录. *海洋地质与第四纪地质*, 35(3): 37–47.
- 卢冰, 潘建明, 王自磐, 等, 2002. 北极沉积物中正构烷烃的组合特征及古沉积环境的研究. *海洋学报*, 24(6): 34–48.
- 卢冰, 周怀阳, 陈荣华, 等, 2004. 北极现代沉积物中正构烷烃的分子组合特征及其与不同纬度的海域对比. *极地研究*, 16(4): 281–294.
- 卢政环, 甘华军, 时阳, 等, 2016. 福山凹陷西部地区原油地化特征与油源对比. *地球科学*, 41(11): 1909–1920.
- 谢树成, 梁斌, 郭建秋, 等, 2003. 生物标志化合物与相关的全球变化. *第四纪研究*, 23(5): 521–528.
- 于晓果, 边叶萍, 阮小燕, 等, 2015. 北冰洋沉积物中四醚脂类来源与 TEX₈₆ 指数初步研究. *海洋地质与第四纪地质*, 35(3): 11–22.
- 赵美训, 张玉琢, 邢磊, 等, 2011. 南黄海表层沉积物中正构烷烃的组成特征、分布及其对沉积有机质来源的指示意义. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 41(4): 90–96.