



东海内陆架岩心中木质素的沉积记录

刘晓杰, 季银利, 向荣, 张大海, 李先国

引用本文:

刘晓杰, 季银利, 向荣, 张大海, 李先国. 东海内陆架岩心中木质素的沉积记录[J]. 沉积学报, 2022, 40(2): 525–533.

LIU XiaoJie, JI YinLi, XIANG Rong, ZHANG DaHai, LI XianGuo. Sedimentary Lignin Records in a Core from the East China Sea Inner Shelf[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2022, 40(2): 525–533.

相似文章推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

东海表层沉积物碎屑矿物组合分布特征及其物源环境指示

Detrital Mineral Distributions in Surface Sediments of the East China Sea: Implications for Sediment Provenance and Sedimentary Environment

沉积学报. 2016, 34(5): 902–911 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.05.009>

16 ka以来冲绳海槽中南部沉积物物源演化及其对古气候的响应

Sediment Provenance Change and Its Response to Paleoclimate Change in the Middle Okinawa Trough since 16 ka

沉积学报. 2018, 36(6): 1157–1168 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.102>

古近纪气候变化在东海盆地内的化石记录

Sedimentary Response to Paleoclimate Change in the East China Sea Shelf Basin

沉积学报. 2019, 37(2): 320–329 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.133>

南极普里兹湾表层沉积物微量元素分布特征及其物源指示意义

Distribution and Sources of Trace Metals in the Surface Sediments of Prydz Bay, Antarctica

沉积学报. 2016, 34(2): 308–314 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.02.009>

晚更新世江苏海岸带沉积分布模拟研究

Simulations of Coastal Sediment Patterns during the Late Pleistocene in Jiangsu Coasts

沉积学报. 2016, 34(4): 670–678 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.04.007>

东海内陆架岩心中木质素的沉积记录

刘晓杰¹, 季银利¹, 向荣², 张大海¹, 李先国¹

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, 山东青岛 266100

2. 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 510301

摘要 通过对东海内陆架T06岩心样品中木质素的测定, 依据木质素参数对古环境、古气候的指示作用, 探究了陆源有机碳在该区域的沉积记录, 以及8.8 ka B.P.以来浙闽沿岸在不同历史环境下有机物的输送机制。研究结果显示, 东海内陆架海域东亚冬季风驱动的水动力输送对沉积物中木质素酚类单体的含量变化及其相关参数起着至关重要的调控作用; 反之, 木质素含量及其相关参数可以在一定程度上指示东亚冬季风的变化, 可能是重建东亚冬季风的可靠指标。本研究还发现, 木质素相关参数剧烈波动的“50年”时期, 可能是由于气候变化和长江流域洪水不断, 导致大量非木本被子植物残渣和表层土壤的输入, 并最终在水动力和洋流作用下沉积埋藏。

关键词 陆源有机物; 木质素; 沉积记录; 全新世; 东海内陆架

第一作者简介 刘晓杰, 男, 1987年出生, 博士研究生, 海洋有机地球化学, E-mail: xliuxiaojiex@163.com

通信作者 李先国, 男, 教授, E-mail: lixg@ouc.edu.cn

中图分类号 P425.42 **文献标志码** A

0 引言

作为连接陆地与深海的过渡带, 陆架边缘海在陆源有机物的输送与沉积埋藏过程中发挥着重要作用。沉积物中有机物的来源、输送和碳循环机制对陆架海有机质收支的研究, 以及加深陆海物质通量和相互作用的认识都具有重要意义^[1]。陆架海受人类活动影响十分显著, 随着快速的经济发展和城市化进程, 生活污水和工业废弃物大量排放到海洋中, 对海洋环境及生态系统造成了严重的甚至是不可逆转的影响^[2-3]。从长江输入的悬浮颗粒大部分沉积在长江入海口, 其中只有20%~30%随浙闽沿岸流(ZFCC)向南移动, 并最终埋藏在东海内陆架海域^[4]。东海内陆架是连接大陆与东海的纽带, 陆源输入受人文活动和水文特征影响显著, 并且东海沿岸入海河流的输水和输沙量季节性变化明显^[5], 因此, 该海域海洋有机地球化学过程研究意义重大。

8.8 ka B.P.以来, 中国东部海域的现代海洋环流系统初步形成, 东亚季风系统和厄尔尼诺—南方涛

动(ENSO)事件对于东海内陆架海域浙闽沿岸泥质区的有机物输送过程起到至关重要的调控作用^[6-7]。东亚夏季风的研究已有较多学者开展了大量的工作对其进行解读(尤其是对洞穴堆积物 $\delta^{18}\text{O}$ 的研究)^[8-12]; 而冬季风的研究起步相对较晚, 能够指示冬季风的指标也不多(黄土高原的粒径参数是其中比较满意的指标之一), 而且已有的指标还需进一步确认^[13]。Hao *et al.*^[14]通过对南黄海和济州岛西南泥质区岩心中木质素的测定分析发现, 木质素相关参数能够对东亚冬季风产生良好响应, 这不仅弥补了东亚冬季风历史记录指示的不足, 也提供了比较可靠的研究手段。本文以东海内陆架海域T06岩心为研究对象, 以木质素为主要指标, 重建了8.8 ka B.P.以来中国东海内陆架浙闽沿岸泥质区陆源有机碳的沉积记录, 探究了其对古环境、古气候的指示作用, 揭示了不同历史环境下陆源有机物的输送机制。

1 沉积背景资料

Bond *et al.*^[15]通过对北大西洋岩心浮冰标志物的

收稿日期: 2020-03-19; 收修改稿日期: 2020-09-24

基金项目: 国家自然科学基金(41276067, 41476040, 41020164005); 国家重点基础研究发展计划(973计划)(2010CB428901) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 41276067, 41476040, 41020164005; National Key Basic Research and Development Program of China (973 Program), No. 2010CB428901]

追踪记录,发现在全新世时期,北大西洋地区经历周期性变化的浮冰事件,受太阳活动的调控,寒冷的表层水体由极地向东、向南入侵,最终引发北大西洋整个地区的冷事件,这几个主要的寒冷间期被称作“Bond”冷事件。地球的气候系统对太阳能量输出中极其微弱的扰动非常敏感,这不仅体现在年代际的影响,而且百年到千年时间尺度上也是如此。全新世早期的北大西洋漂冰事件对全球气候影响很大,轨道结构从全新世到最近几千年也发生了截然不同的变化,北大西洋的气候对太阳活动的响应依然强烈^[15]。研究结果也证明了过去1 000多年的数据推断出来的假说:太阳活动的变化将在未来继续影响全球气候。如果北大西洋漂冰事件本质上与太阳活动有关,那么,大气动力学及其与海洋环流的联系,对于解释百年和千年时间尺度的气候变化,要比人们所假定的重要得多。浮冰记录峰值对应的年代分别为500、1 400、2 800、4 400、5 500、8 100、9 400、10 300和11 100 cal. yr B.P.,分别标记为“Bond 0”、“Bond 1”、“Bond 2”、“Bond 3”、“Bond 4”、“Bond 5”、“Bond 6”、“Bond 7”和“Bond 8”冷事件^[14]。冷事件出现时,东亚冬季风明显增强,夏季风有减弱趋势。季风变化一方面导致陆源植被的改变,另一方面也影响海洋环流系统(尤其是沿岸流),从而对海洋沉积物中陆源有机物的沉积记录造成不同程度的影响,理论上来说沉积物中的陆源生物标志物及其相关参数能够对季风强度变化产生不同程度的响应,因此,其沉积记录能够指示季风强度的历史变化。

本研究拟通过分析测定东海内陆架T06岩心的高分辨木质素沉积记录,探究中晚全新世时期中国东海内陆架泥质区陆源有机物的来源、输送和沉积机制,尤其是东亚季风系统对陆源有机物向海洋输送过程的驱动作用。同时,通过高分辨木质素沉积记录反演东亚冬季风的历史变化,以期探索大西洋地区“Bond”冷事件对全球气候的驱动机制提供必要的研究数据,为研究大西洋冷事件对全球气候的影响提供依据。

2 材料与方法

2.1 样品采集与处理

2011年4月,搭载中国海洋大学“东方红二号”海洋调查船利用重力岩心取样器在浙闽沿岸泥质区中部取得岩心T06,总长度253 cm,样品每1 cm分

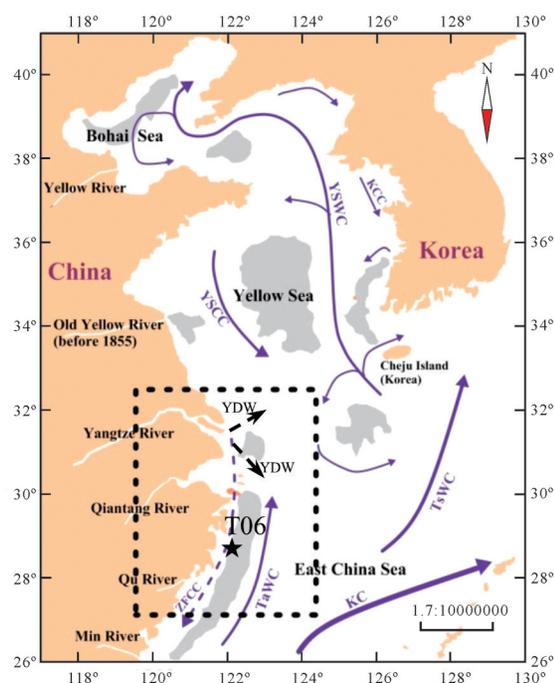


图1 东海内陆架海域采样站位及主要洋流
(图中灰色区域代表泥质区)

YDW (Yangtze Diluted Water, 长江冲淡水), ZFC (Zhejiang-Fujian Coastal Current, 浙闽沿岸流), TaWC (Taiwan Warm Current, 台湾暖流), TsWC (Tsushima Warm Current, 对马暖流), KC (Kuroshio Current, 黑潮), YSCC (Yellow Sea Coastal Current, 黄海沿岸流), YSWC (Yellow Sea Warm Current, 黄海暖流) and KCC (Korean Coastal Current, 朝鲜沿岸流)

Fig.1 Sampling station and major ocean currents in the East China Sea inner shelf (Mud areas marked in gray)

YDW = Yangtze diluted water; ZFC = Zhejiang-Fujian Coastal Current; TaWC = Taiwan Warm Current; KC = Kuroshio Current; TsWC = Tsushima Warm Current; YSCC = Yellow Sea Coastal Current; YSWC = Yellow Sea Warm Current; and KCC = Korean Coastal Current

割,然后用在马弗炉中450℃左右灼烧过的铝箔纸包好,最后用自封袋密封,放入-20℃的冰箱中冷冻保存待测。测试前样品经冷冻干燥,研磨,过80目筛后备用。采样站位和海域的洋流环境如图1所示。

2.2 定年方法

T06岩心采用¹⁴C定年,挑选不同层位的混合种底栖有孔虫进行加速器质谱AMS¹⁴C年代测试^[16]。将样品过63 μm湿筛,选择筛上部分送青岛海洋地质研究所进行有孔虫鉴定,称取15 mg混合有孔虫样品由北京大学加速器质谱实验室和美国Beta Analyses公司进行测年。所测数据通过Calib 6.1.1软件转换为日历年龄(表1)。

年龄转换时采用Marine 09曲线^[17],表面海洋储库年龄数据采用大洋平均碳库年龄400年,已由程序

表1 通过加速器质谱仪(AMS) ^{14}C 测定T06岩心的定年信息
Table 1 Dating information by accelerator mass-spectrometry (AMS) ^{14}C in core T06

层位(孔深)/cm	材料	材料重量/mg	^{14}C age B.P.	2 sigma 年代范围		
				日历年龄 median probability	lower cal range B.P.	upper cal range B.P.
0~2(1)	混合底栖有孔虫	13	490±20	265	133	372
44~48(46)	混合底栖有孔虫	18.5	1 490±20	1 184	1 074	1 267
90~92(91)	混合底栖有孔虫	13.2	1 550±25	1 237	1 138	1 318
166~168(167)	混合底栖有孔虫	23.5	4 000±30	4 191	4 053	4 365
216~218(217)	混合底栖有孔虫	25.8	7 700±35	8 297	8 178	8 385
268~270(269)	混合底栖有孔虫	20.2	8 295±35	9 036	8 896	9 216

自动减去,并消除区域海洋储库效应 $[\Delta R=(-128\pm 35)\text{yr}]$,其中 ΔR 是三个点数据的平均值,一个来自青岛,另两个来自朝鲜半岛^[18-19]。各测定点之间的年龄由线性内插方法获得。T06岩心年龄框架和沉积速率模型见图2。

2.3 木质素测定方法

木质素含量的测定,采用经Zhang *et al.*改进的^[20]常规碱性氧化铜氧化法^[21-24]。在聚四氟乙烯反应釜内加入1.00 g沉积物样品、0.5 g氧化铜粉末(用 CH_2Cl_2 进行预处理,除去有机物质杂质)及0.05g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (作为氧清除剂),放入手套箱,氮气保护下加入2M NaOH溶液,密封在钢套中,170 °C下反应3 h。然后用自来水淬冷至室温后打开反应釜,加入反式肉桂酸和乙基香兰素作为回收内标,充分搅拌混匀,转入50 mL玻璃离心管,经离心后转移上清液至干净的离心管中。最后加盐酸酸化到 $\text{pH}\approx 1$,离心后,上清液倒入PEP-SPE小柱(500 mg, Agela Technologies)内,并用5 mL的乙酸乙酯洗脱。洗脱液利用氮吹仪吹干,加入100 μL 乙腈复溶,待气相色谱测定。气相色谱测定方法:采用DB-1弹性毛

细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 25 μm),初始温度设定为100 °C,4 °C/min升至290 °C,保持10 min,不分流进样,进样量2 μL (1 μL LBSTFA和1 μL 样品,柱上衍生),载气为高纯氮气,进样口和检测器(FID)温度均设定为300 °C。

3 结果与讨论

3.1 木质素酚类单体含量的垂直分布

图3显示了木质素各系列酚类单体及占比的垂直深度分布,其中S、C、V、P和B系列酚类单体含量的平均值分别为(0.070 \pm 0.025)、(0.022 \pm 0.013)、(0.111 \pm 0.039)、(0.053 \pm 0.019)和(0.035 \pm 0.024) mg/10g dw (mg/10g干重),S、C、V、P和B系列酚类单体各自占比分别为24.05%、7.68%、37.86%、18.16%和12.14%。S系列酚类单体主要来自被子维管植物,其含量在8.8 ka B.P.到5.0 ka B.P.之间有减少趋势(图3a),但图3f表明,S系列酚类单体所占比例并没有明显变化,植被输入在该时期呈下降趋势,且自5.0 ka B.P.之后至今,长期处于相对稳定;同时表2也显示S系列酚类单体与 $\Sigma 8$ 和 $\Lambda 8$ 值呈显著正相关,说明被子维管植

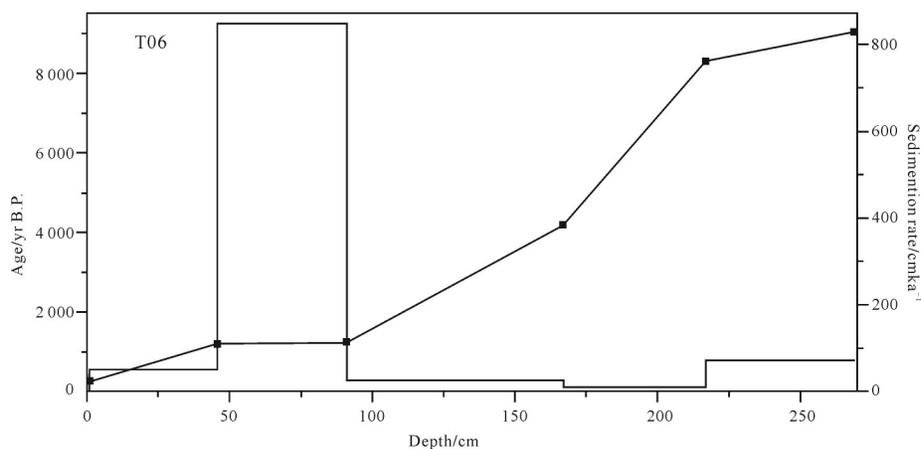


图2 T06岩心年龄框架和沉积速率模型
Fig.2 Age and deposition rate model of core T06

物是该岩心中木质素的主要贡献者。C系列酚类单体主要来自于非木本维管植物,其含量在8.8 ka B.P.到1.2 ka B.P.期间相对稳定(图3b), 233 yr B.P.到1 184 yr B.P.短短的50年左右(图3中III区所示),C系列酚类单体经历了含量突然升高,然后骤降的过程,该区间我们称之为“50年”,以便讨论分析。图3e显示,在“50年”中,C系列酚类单体所占比重激增,说明非木本维管植物在此时期大量输入,这可能是气候变化或长江不间断洪水的影响,导致非木本维管植物组织碎屑在此时期的输送激增。V系列酚类单体普遍存在于被子和裸子植物中,其所占比例一直很高(平均为37.86%),且其含量与 $\Sigma 8$ 和 $\Lambda 8$ 都呈显著正相关(相关系数分别为0.90和0.86);V系列酚类单体与S系列酚类单体的显著相关性($r=0.66$)表明,该岩心汇集的陆源植被主要以被子维管植物为主。8.8 ka B.P.到1.7 ka B.P.期间,V系列酚类单体所占比重长时间处于稳定,1.7 ka B.P.开始,V系列酚类单体在含量和占比上都有明显降低,这主要是由于P和B系列酚类单体在此时同时增长(图3中IV区

所示)。五种单体含量在不同程度波动中一直保持着各自占比的相对稳定。

P系列酚类单体来源于陆源维管植物和/或海源生物;B系列酚类单体则来源于土壤中的降解有机质和/或浮游植物。P和B系列酚类单体表现出极其相似的变化趋势(图3),并且二者具有较强的相关性($r=0.78$,表2),表明二者具有同源性,比如浮游植物或者是土壤。

此外,我们发现岩心中木质素酚类单体对“Bond”冷事件有明显响应(图3),图中I、IV、V和VI分别对应着“Bond 0”、“Bond 1”、“Bond 2”和“Bond 4”冷事件。以P和B系列酚类单体对“Bond 1”冷事件的响应为例,冷期东亚冬季风响应增强;作为对东亚冬季风增强的响应,近海沿岸流的强度也会增强,强化的洋流使沉积物再悬浮强度和陆源碎屑的冲刷侵蚀增加,同时可能会随浙闽沿岸流将更多的陆源有机物往南输送,沉积在浙闽沿岸泥质区,导致P和B系列酚类单体含量同时大幅增加。这体现了木质素酚类单体对“Bond”冷事件的指示作用。

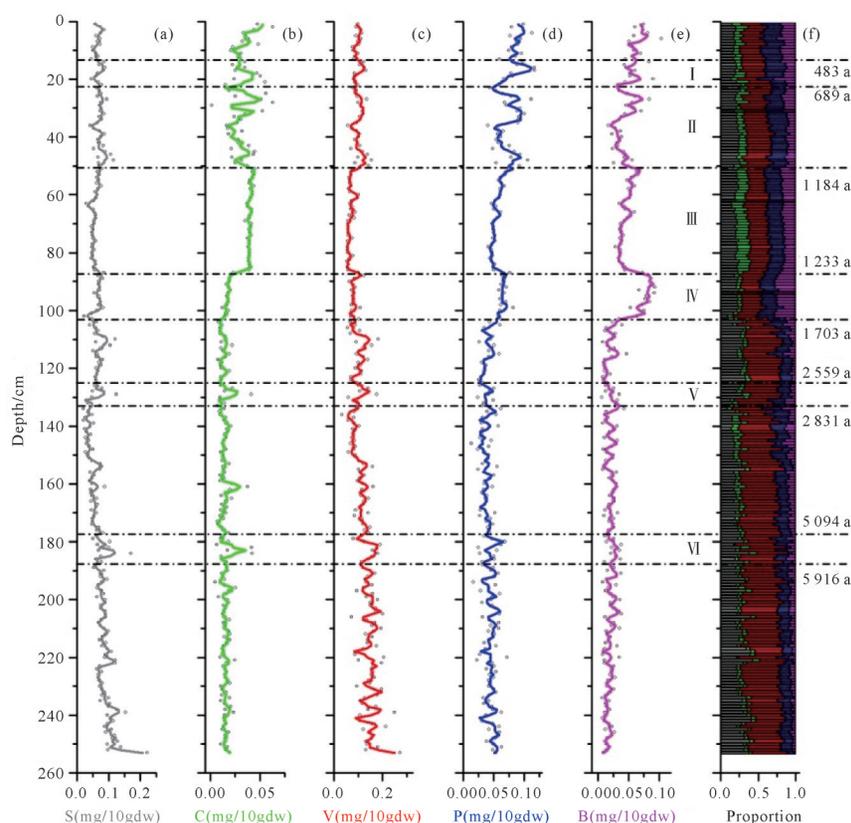


图3 T06岩心中木质素各系列酚类单体含量垂直深度分布
(a)S系列酚类;(b)C系列酚类;(c)V系列酚类;(d)P系列酚类;(e)B系列酚类;(f)五种木质素酚类单体含量比例

Fig.3 Vertical distribution of lignin phenols content in core T06

(a) S phenols; (b) C phenols; (c) V phenols; (d) P phenols; (e) B phenols; (f) proportion of 5 lignin phenols

3.2 其他木质素参数指标的垂直分布

3.2.1 木质素的降解参数和来源指标

木质素V系列和S系列酚类单体的酸醛比((Ad/Al)_v和(Ad/Al)_s)随着其氧化降解程度提高而增加,是判断陆源有机物降解程度的良好指标。新鲜植被的酸醛比小于0.3,而高度降解植被的酸醛比大于0.6^[25-29]。T06岩心的(Ad/Al)_v和(Ad/Al)_s平均值分别为1.627±0.882和0.720±0.325,可见T06岩心中的木质素表现出高度降解特征;其中(Ad/Al)_v指示的降解程度波动很大(图4),可能与V系列酚类单体受沉积环境条件的影响更大有关。3,5-Bd/V值是指示土壤有机质腐殖化程度的指标,一般来说,新鲜植物碎屑的3,5-Bd/V值小于0.02,泥炭为0.12~0.13,表层土壤小于0.4,地下或矿质土壤3,5-Bd/V值为0.4~1.5。T06岩心中3,5-Bd/V的平均值为0.148±0.106,说明具有一定腐殖化程度的表层土壤对T06岩心中陆源有机质的贡献不可忽略。

Pn基本上只来源于木质素衍生化,而其他P系列酚类单体却还有可能来源于海洋浮游生物(例如氨基酸的分解),因此,Pn/P通常被用来指示木质素对P系列酚类单体的贡献。T06岩心中Pn/P的平均值为0.147±0.060,说明木质素衍生出的Pn在P系列酚类单体中含量占比很少;同时,表2显示Pn/P值与木质素含量参数Σ8和Λ8都没有相关性,表明木质素衍生的P系列酚类单体对Σ8和Λ8的影响不大。二者都表明浙闽沿岸泥质区的P系列酚类单体主要来源于海源有机质,而不是木质素所指示的陆源有机质。P/(V+S)是衡量木质素甲基酚类(V和S系列)单体的去甲基/去甲氧基化降解程度的参数。一般来说,较弱的去甲基/去甲氧基化P/(V+S)值小于0.39,较强的去甲基/去甲氧基化P/(V+S)大于0.63^[6,26-27]。T06岩心中P/(V+S)的平均值为0.317±0.134,说明该岩心中木质素去甲基/去甲氧基化降解程度不高,且有一定程度的波动。但是也要注意,如果海源浮游生物产生的P系列单体含量增加,也会导致P/(V+S)值增大。由于P系列单体含量主要受海源有机质的影响,本文不以采用P/(V+S)值进一步讨论木质素的降解程度。

图4中,木质素降解参数(Ad/Al)_v、(Ad/Al)_s和3,5-Bd/V在8.8 ka B.P.到1.7 ka B.P.期间,基本处于平稳状态;1 703 a B.P.到1 233 a B.P.时(对应着“Bond 1”冷事件),降解程度明显增大;经历“50年”时期时,

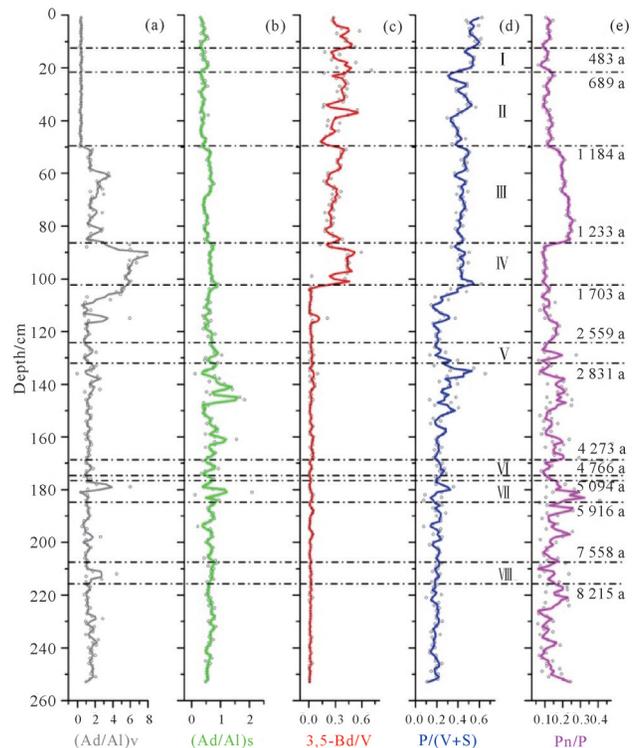


图4 T06岩心木质素降解和来源参数的垂直深度分布 (a)V系列酚类单体的酸醛比;(b)S系列酚类单体的酸醛比;(c)腐殖化降解参数3,5-Bd/V;(d)去甲基/去甲氧基化降解参数P/(V+S);(e)木质素来源参数Pn/P

Fig.4 Vertical distribution of lignin degradation and source parameters in core T06

(a) acid to aldehyde ratio of V phenols (Ad/Al)_v; (b) acid to aldehyde ratio of S phenols (Ad/Al)_s; (c) humification parameter 3,5-Bd/V; (d) demethylation/demethoxylation parameter P/(V+S); (e) lignin source parameter Pn/P

降解程度开始下降;近一千年以来降解参数指标一直相对平稳。(Ad/Al)_v参数对东亚冬季风有明显的响应,图4中的I、IV、V、VI、VII和VIII区域分别对应着“Bond 0”、“Bond 1”、“Bond 2”、“Bond 3”、“Bond 4”和“Bond 5”冷事件。由于东亚冬季风与“Bond”冷事件存在明显的气候耦合关系,当受到东亚冬季风影响时,降解参数(Ad/Al)_v的值增大,表明强冬季风驱动下的水动力作用对降解参数也起到明显的控制作用:在强冬季风驱动下,水动力扰动变强,近岸沉积物再悬浮增强,导致粗颗粒的比例和溶解氧增加,富氧状态下更有利于陆源有机质的降解,表现出较高的(Ad/Al)_v值。相对而言,3,5-Bd/V对东亚冬季风响应比较模糊,比较明显的响应仅体现在“Bond 1”冷事件期间,高度腐殖化的表层土壤随地表径流输送至海洋,并在浙闽沿岸流和台湾暖流作用下,沉积埋藏在该海域。3,5-Bd/V值对冬季风的模糊响应,进一步表明水动力作用在陆源有机质输送机制中起着重要的控制作用^[14]。

表2 T06岩心中木质素含量及各参数相关性矩阵

Table 2 Correlation matrix of lignin content and related parameters in core T06

	Σ8	Λ8	S	C	V	P	B	(Ad/Al) _v	(Ad/Al) _s	3,5-Bd/V	P/(V+S)	Pn/P	S/V	C/V	LPVI
Σ8	1	0.82	0.88	0.04	0.90	0.19	-0.11	0.19	-0.10	-0.27	-0.44	0.03	-0.06	-0.31	-0.22
Λ8		1	0.70	-0.28	0.86	-0.18	-0.44	0.35	-0.01	-0.56	-0.67	0.03	-0.24	-0.52	-0.46
S			1	0.03	0.66	0.14	-0.11	0.42	-0.16	-0.16	-0.40	0.07	0.34	-0.24	-0.11
C				1	-0.28	0.49	0.54	-0.17	-0.12	0.63	0.56	0.34	0.37	0.88	0.77
V					1	0.04	-0.26	0.08	-0.01	-0.50	-0.58	-0.12	-0.43	-0.59	-0.51
P						1	0.78	-0.20	-0.05	0.60	0.73	-0.30	0.13	0.31	0.29
B							1	-0.20	-0.02	0.80	0.77	-0.18	0.20	0.46	0.43
(Ad/Al) _v								1	0.11	-0.20	-0.28	0.08	0.33	-0.19	-0.15
(Ad/Al) _s									1	-0.10	0.05	0.02	-0.22	-0.10	-0.13
3,5-Bd/V										1	0.79	-0.04	0.43	0.67	0.61
P/(V+S)											1	-0.13	0.26	0.65	0.56
Pn/P												1	0.19	0.38	0.33
S/V													1	0.50	0.60
C/V														1	0.92
LPVI															1

Pn/P在T06岩心中对东亚冬季风也有很好的响应。图4中的I、V、VI、VII和VIII区域分别对应着“Bond 0”、“Bond 2”、“Bond 3”、“Bond 4”、和“Bond 5”冷事件。如上文所述,P系列酚类单体主要来源于非木质素源,且对东亚冬季风有明显的响应。Bond冷事件导致Pn/P值增大,说明木质素源输入的P系列酚类单体增长比重比非木质素源要高。但是,“Bond 1”期间,木质素增长比重和P系列酚类单体(包括木质素和非木质素源)相仿,该时期Pn/P没有明显变化。

3.2.2 木质素的植被参数

木质素的植被参数有S/V、C/V和LPVI三种。其中,S/V可以指示被子植物和裸子植物的相对贡献,裸子植物的S/V接近于0,而被子植物的S/V大于0.9;C/V可以指示木本植物组织和非木本植物组织的相对贡献,木本植物组织的C/V小于0.1,而非木本植物组织的C/V大于0.2。T06岩心中的S/V和C/V平均值分别为 0.666 ± 0.202 和 0.193 ± 0.180 ,说明8.8 ka B.P.以来,该区域植被类型是以被子植物非木本组织为主的混合源。图5明确显示了两种植被参数的植被类型归属,有90%以上的样品处于混合源区(中间空白区间),表明T06岩心中植被来源的多样性。表2中S/V和C/V的相关性($r=0.50$)表明S系列和C系列酚类单体的同源性。

另一个木质素酚类单体植被指数LPVI的计算公式如下^[30]:

$$LPVI = [S\% (S\% + 1)] / (V\% + 1) + 1 \times [C\% (C\% + 1)] / (V\% + 1) + 1$$

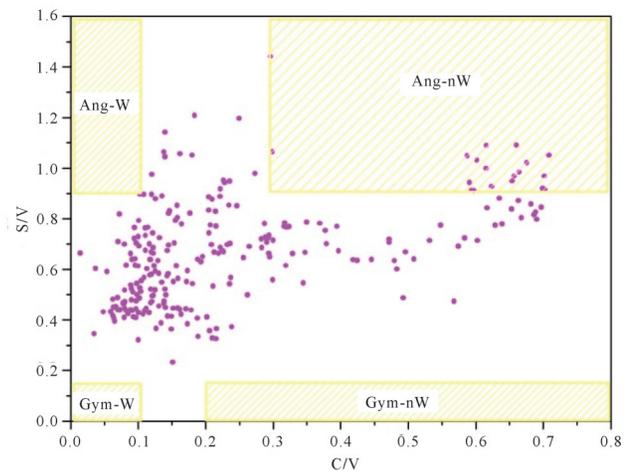


图5 T06岩心中木质素植被参数S/V和C/V对植被种类的划分

Gym: 裸子植物; Ang: 被子植物; W: 木本组织; nW: 非木本组织

Fig.5 Classification of lignin vegetation parameters S/V and C/V in core T06.

Gym: gymnosperm; Ang: angiosperm; W: woody tissue; nW: non-woody tissue

其中,S、V、C分别表示S、V和C系列酚类单体在木质素总量Λ8中所占比例(%)。LPVI参数的优点是仅利用数值就能区分四种植被类型:木本裸子植物(小于1),非木本裸子植物(3~27),木本被子植物(67~415)和非木本被子植物(176~2782)。T06岩心的LPVI平均值为 79.556 ± 96.968 ,指示该岩心主要的植被类型为木本被子植物,与前述S/V和C/V所指示的植被类型不尽一致。这种不一致性在T02^[31]、T08^[32]柱状样及上文提到的东海表层样也出现过,而且黄海海域LPVI值明显高于东海海域。可能是由于东

海海域的木质素酚类单体中,V系列酚类单体比重较大(37.86%),S和C系列酚类单体比重较小(分别为24.05%和7.68%),导致LPVI值的减小。此外,LPVI在整根柱样中波动较大,也不排除植被类型结构的改变以及木质素降解带来的影响。

8.8 ka B.P.以来,S/V平稳增大或减小,说明植被类型以被子或者裸子植物为主,其相互转换较为平稳。LPVI值表明,8.8 ka B.P.到1.2 ka B.P.时期主要以裸子植物为主,但“50年”时期非木本被子植物所占比重明显增加。C/V和LPVI值的变化趋势具有显著相关性($r=0.90$),许倩等^[32]在附近海域的T08岩心中也发现了相似的数据变化。据Moy *et al.*^[33]报道,ENSO事件在1.2 ka B.P.前后频率最高,长江流域洪水泛滥也与ENSO事件有着密切关联。可以推测,“50年”期间的气候变化和洪水不断,长江流域大量的非木本被子植物碎屑在水动力和洋流作用下,被输送到该海域沉积埋藏,最终导致C/V和LPVI值的剧烈波动。近千年来,气候又开始渐渐回暖,非木本被子植物的大量生长改变了陆源植被类型结构,C/V和LPVI值开始缓慢增长。

尽管C/V与S/V相关性相对较弱($r=0.50$),但对东亚冬季风的响应却有着显著的一致性。图6中的I-VI区域,分别对应着“Bond 0”、“Bond 1”、“Bond 2”、“Bond 3”、“Bond 4”和“Bond 5”冷事件。东亚冬季风增强时,南方长江流域风雨和地表径流都会从内陆携带大量陆源有机物汇集到该海域,改变了沉积物中的C/V和S/V值;这种变化也说明东海沿岸植被与长江沿岸内陆地区植被存在一定差异,即内陆以非木本被子植物为主。因此,木质素的植被参数(S/V和C/V)也能够一定程度上指示东亚冬季风的变化。

4 结论

木质素酚类单体及各参数指标都能不同程度上指示东亚冬季风变化对研究海域沉积记录的影响。木质素含量($\Sigma 8$ 和 $\Lambda 8$)、降解参数(Ad/Al)_v和植被参数(S/V、C/V)对8.8 ka B.P.以来6个“Bond”冷事件都有显著的响应。LPVI所指示的植被类型与S/V和C/V得到的结果有所偏差,与东海沉积物中V系列酚类单体比重较大有关,也不排除植被类型结构的改变以及木质素降解造成的影响。总体来说,东海内陆架海域东亚冬季风驱动的水动力作用,对沉积物中木质素酚类单体含量及相关参数的变化起着重要

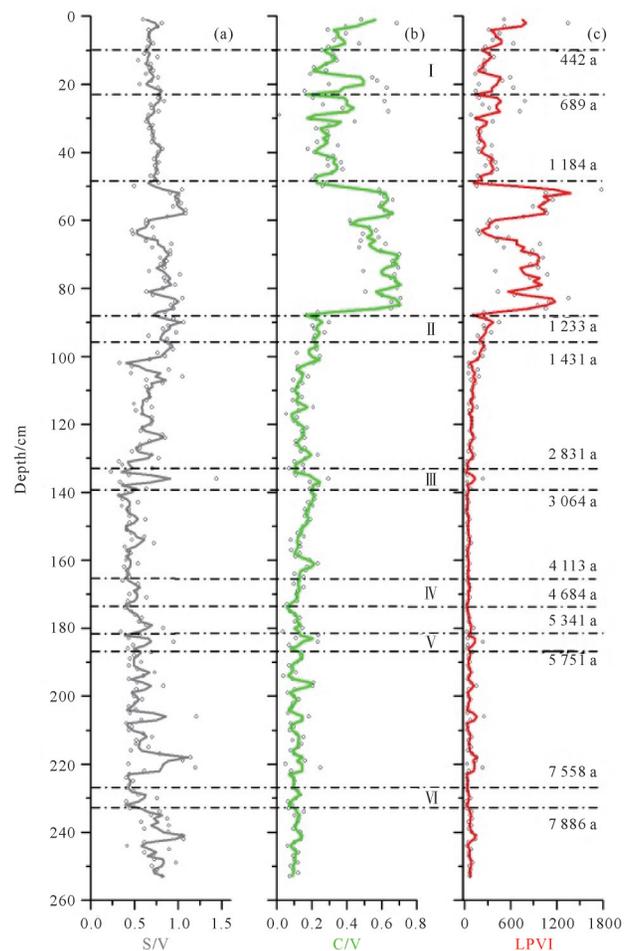


图6 T06岩心木质素植被参数垂直深度分布
(a)S/V;(b)C/V;(c)LPVI

Fig.6 Vertical distribution of lignin vegetation parameters
in core T06
(a) S/V; (b) C/V; (c) LPVI

的调控作用。木质素含量及其相关参数可以作为重建东亚冬季风记录的可靠指标。

参考文献(References)

- [1] 章伟艳,金海燕,张富元,等. 长江口-杭州湾及其邻近海域不同粒级沉积有机碳分布特征[J]. 地球科学进展,2009,24(11): 1202-1209. [Zhang Weiyuan, Jin Haiyan, Zhang Fuyuan, et al. Organic carbon distribution in the Yangtze River Estuary-Hangzhou Bay and its adjacent sea area [J]. Advances in Earth Science, 2009, 24(11): 1202-1209.]
- [2] 张传松,王修林,石晓勇,等. 东海赤潮高发区COD和石油烃分布特征及其与赤潮发生关系的初步研究[J]. 应用生态学报,2003,14(7): 1093-1096. [Zhang Chuansong, Wang Xiulin, Shi Xiaoyong, et al. Distributions of COD and petroleum hydrocarbons and their relationships with occurrence of red tide in East China Sea [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2003, 14 (7): 1093-1096.]

- [3] Paerl H W. Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and groundwater as "new" nitrogen and other nutrient sources[J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42(5): 1154-1165.
- [4] 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.
- [5] 宫敏娜. 黄河及河口颗粒物中正构烷烃与多环芳烃的分布研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006. [Gong Minna. The distribution of n-alkane and PAH in particulate matter within the Huanghe Estuary and Huanghe River[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2006.]
- [6] Gong F, Hao T, Liu Y, et al. Evidence for paleoclimate changes from lignin records of sediment core A02 in the southern Yellow Sea since ~ 9.5 cal. kyr B. P. [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2017, 479: 173-184.
- [7] Li D, Yao P, Bianchi T S, et al. Historical reconstruction of organic carbon inputs to the East China Sea inner shelf: Implications for anthropogenic activities and regional climate variability [J]. *The Holocene*, 2015, 25(12): 1869-1881.
- [8] Liu J B, Chen J H, Zhang X J, et al. Holocene East Asian summer monsoon records in northern China and their inconsistency with Chinese stalagmite $\delta^{18}\text{O}$ records [J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 148: 194-208.
- [9] Liu Z Y, Wen X Y, Brady E C, et al. Chinese cave records and the East Asia Summer Monsoon [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2014, 83: 115-128.
- [10] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, et al. A high-resolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China[J]. *Science*, 2001, 294(5550): 2345-2348.
- [11] Sone T, Kano A, Okumura T, et al. Holocene stalagmite oxygen isotopic record from the Japan Sea side of the Japanese Islands, as a new proxy of the East Asian winter monsoon [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2013, 75: 150-160.
- [12] Cai Y J, Zhang H W, Cheng H, et al. The Holocene Indian monsoon variability over the southern Tibetan Plateau and its teleconnections[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 335-336: 135-144.
- [13] Maher B A. Palaeoclimatic records of the loess/palaeosol sequences of the Chinese Loess Plateau [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2016, 154: 23-84.
- [14] Hao T, Liu X J, Ogg J, et al. Intensified episodes of East Asian Winter Monsoon during the middle through Late Holocene driven by North Atlantic cooling events: High-resolution lignin records from the South Yellow Sea, China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 479: 144-155.
- [15] Bond G, Kromer B, Beer J, et al. Persistent solar influence on North Atlantic climate during the Holocene [J]. *Science*, 2001, 294(5549): 2130-2136.
- [16] Fang L, Xiang R, Zhao M X, et al. Phase evolution of Holocene paleoenvironmental changes in the southern Yellow Sea: Benthic foraminiferal evidence from core CO₂ [J]. *Journal of Ocean University of China*, 2013, 12(4): 629-638.
- [17] Stuiver M, Reimer P J. Extended ¹⁴C data base and revised CALIB 3.0 ¹⁴C Age calibration program [J]. *Radiocarbon*, 1993, 35(1): 215-230.
- [18] Southon J, Kashgarian M, Fontugne M, et al. Marine reservoir corrections for the Indian Ocean and Southeast Asia [J]. *Radiocarbon*, 2002, 44(1): 167-180.
- [19] Kong G S, Lee C W. Marine reservoir corrections (ΔR) for southern coastal waters of Korea [J]. *Journal of the Korean Society of Oceanography*, 2005, 10(2): 124-128.
- [20] Zhang T, Li X G, Sun S W, et al. Determination of lignin in marine sediment using alkaline cupric oxide oxidation-solid phase extraction-on-column derivatization-gas chromatography [J]. *Journal of Ocean University of China*, 2013, 12(1): 63-69.
- [21] Goñi M A, Hedges J I. Lignin dimers: Structures, distribution, and potential geochemical applications [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(11): 4025-4043.
- [22] Hedges J I, Ertel J R. Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products [J]. *Analytical Chemistry*, 1982, 54(2): 174-178.
- [23] ten Have R, Teunissen P J M. Oxidative mechanisms involved in lignin degradation by white-rot fungi [J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(11): 3397-3414.
- [24] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, et al. The Holocene Asian monsoon: Links to solar changes and North Atlantic climate [J]. *Science*, 2005, 308(5723): 854-857.
- [25] Feng X J, Feakins S J, Liu Z G, et al. Source to sink: Evolution of lignin composition in the Madre de Dios River system with connection to the Amazon basin and offshore [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2016, 121(5): 1316-1338.
- [26] Dittmar T, Lara R J. Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazônia, Brazil) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(9): 1417-1428.
- [27] Otto A, Simpson M J. Evaluation of CuO oxidation parameters for determining the source and stage of lignin degradation in soil [J]. *Biogeochemistry*, 2006, 80(2): 121-142.
- [28] Karlsson E, Gelting J, Tesi T, et al. Different sources and degradation state of dissolved, particulate, and sedimentary organic matter along the Eurasian Arctic coastal margin [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2016, 30(6): 898-919.
- [29] Feng X J, Simpson M J. The distribution and degradation of biomarkers in Alberta grassland soil profiles [J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(9): 1558-1570.
- [30] Tareq S M, Kitagawa H, Ohta K. Lignin biomarker and isotopic records of paleovegetation and climate changes from Lake

- Erhai, southwest China, since 18.5 ka BP[J]. *Quaternary International*, 2011, 229(1/2): 47-56.
- [31] 张婷, 黄、东海木质素沉积记录及其在陆源有机物示踪和环境演变研究中的应用[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012. [Zhang Ting. Sedimentary records of lignin in Yellow Sea and East China Sea and the application to the study of fate of terrestrial organic carbon and environmental changes[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.]
- [32] 许倩, 李先国, 张大海, 等. 东海闽浙沿岸泥质区T08柱样的木质素特征[J]. 中国海洋大学学报, 2016, 46(5): 70-77. [Xu Qian, Li Xianguo, Zhang Dahai, et al. Lignin characteristics in a sediment core in the Fujian-Zhejiang coastal mud area[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2016, 46(5): 70-77.]
- [33] Moy C M, Seltzer G O, Rodbell D T, et al. Variability of El Niño/southern Oscillation activity at millennial timescales during the Holocene epoch [J]. *Nature*, 2002, 420 (6912): 162-165.

Sedimentary Lignin Records in a Core from the East China Sea Inner Shelf

LIU XiaoJie¹, JI YinLi¹, XIANG Rong², ZHANG DaHai¹, LI XianGuo¹

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

2. CAS Key Laboratory of Ocean and Marginal Sea Geology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

Abstract: The sedimentary record of organic carbon from the East China Sea inner shelf was explored by determining the lignin in core T06. The transport mechanism of organic matter in different historical environments along the Zhejiang-Fujian coast was also investigated for the period since 8.8 ka B.P. by the indicator function of lignin on the paleoenvironment and paleoclimate. The results revealed that hydrodynamic transport driven by the East Asian winter monsoon in the East China Sea inner shelf played an important role in the variation of the content and its related parameters of lignin phenols in the sediments. Vice versa, the lignin content and its related parameters in the mud areas along the Zhejiang-Fujian coast indicate the influence of variation in the East Asian winter monsoon in the study area to some extent. Therefore, these are reliable indicators for reconstructing East Asian winter monsoonal climate change. The current study also revealed a “50 years” period during which dramatic data fluctuations were observed. The period might have been due to climate change and continuous flooding in the Yangtze River Basin. This led to the transport of a large amount of non-woody angiosperm residue and surface soil to the study area, which were finally deposited and buried in the sediment core, via hydrodynamic transport and ocean currents.

Key words: terrestrial organic matter; lignin; sedimentary record; Holocene; East China Sea inner shelf