

# 南海西部富颗粒石柱状样的矿物学特征

王富东，邹翔，孙仕勇，马彪彪，陈廷方，赵学钦，董发勤  
西南科技大学非金属矿研究所，固体废物处理与资源化教育部重点实验室，绵阳 621010

**摘要：**颗粒藻生物矿化作用形成的方解石质颗粒化石富含地球化学信息，是古海洋研究的理想材料，而典型样品的获取及其矿物学研究是前提与基础。选取南海西部越南岸外夏季上升流区 MD05-2901 孔柱状样，通过颗粒分布特征、生源组分、矿物物相和红外光谱等矿物学特征研究，探讨了颗粒化石关联的沉积环境信息，进而探索了古海洋研究的新思路和方法。结果显示：南海西部 MD05-2901 孔柱状样从顶部到底部（随着深度的增大）颗粒含量具有表层较高、中部含量最高、底部含量少的分布特征；有机碳含量在 1.19%—2.78%，平均含量为 1.99%，随深度的增加逐渐减小；以颗粒为主的碳酸钙质无机碳含量在 0.85%—1.65% 波动，平均含量为 1.12%，变化呈现较明显的周期性，与颗粒的分布特征有强相关性；柱状样 C/N 分析表明这一时期沉积物主要为海洋自生沉积。富颗粒沉积样品矿物物相主要含有方解石、伊利石、蒙脱石、绿泥石、高岭石，以及少量石英等。FTIR 分析表明蒙脱石中可能吸附有机质，值得矿物学家深入研究。颗粒藻沉积环境的矿物学特征富含沉积信息，为古海洋研究提供了新的研究途径。

**关键词：**颗粒藻；颗粒化石；矿物特征；晚第四纪；南海

## Mineralogical characteristics of coccolith-rich site in western South China Sea

WANG Fudong, ZOU Xiang, SUN Shiyong, MA Biaobiao, CHEN Tingfang, ZHAO Xueqin, DONG Faqin

Institute of Non-metallic minerals, Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle of Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

**Abstract:** *Background, aim, and scope* Coccolithophores is extremely sensitive to the ocean environment and climate change response because of its main growth in the upper light layer of the seawater, and be controlled by the temperature, acidity, light intensity and nutrient quality of the sea water. Coccolith was formed by Coccolithophores through a procedural process of biomimetic mineralization. Calcite fossil contained rich geochemical information, which is an ideal material for paleoceanography study. However, the acquisition of typical samples and the detailed research on mineralogy are the premise and foundation of obtaining reliable information. In this study, we performed a detailed mineralogical study of marine pore columnar samples from the upwelling area in the South China Sea off eastern Vietnam, in order to extract the sedimentary environment information related to coccoliths, and explore new ideas and methods of paleo-marine research. **Materials and methods** In

收稿日期：2018-11-12；录用日期：2019-02-21；网络出版：2019-02-26

**Received Date:** 2018-11-12; **Accepted Date:** 2019-02-21; **Online first:** 2018-02-26

**基金项目：**国家自然科学基金项目（41472310, 41603041）

**Foundation Item:** National Nature Science Foundation of China (41472310, 41603041)

**通信作者：**孙仕勇，E-mail: shysun@swust.edu.cn

**Corresponding Author:** SUN Shiyong, E-mail: shysun@swust.edu.cn

**引用格式：**王富东,邹翔,孙仕勇,等. 2019. 南海西部富颗粒石柱状样的矿物学特征 [J]. 地球环境学报, 10(4): 397–405.

**Citation:** Wang F D, Zou X, Sun S Y, et al. 2019. Mineralogical characteristics of coccolith-rich site in western South China Sea [J]. *Journal of Earth Environment*, 10(4): 397–405.

the presented study, sediment samples were selected from core MD05-2901 which is in the upwelling area in the South China Sea off eastern Vietnam ( $14^{\circ}22'50''\text{N}$ ,  $110^{\circ}44'60''\text{E}$ ), which belongs to the summer upwelling area off the coast of Vietnam in the west of the South China Sea, with a water depth of 1454 m and a column core length of 36.49 m. The bottom age of the sample was MIS 12, about 450 ka, and the time resolution was about 0.3 ka. The mineralogical characteristics of coccolith fossil species, biogenic components, mineral phases and FTIR spectra were identified for discussing coccoliths-related environmental information. New idea and method for study ancient marine environment were explored through presented study. **Results** The results show that: (1) columnar samples from the top to the bottom (with the increase of depth) have higher fossil content in the surface, the highest in the middle, and less in the bottom. (2) The organic carbon content ranged from 1.19% to 2.78%, and the average content is 1.99%, which decreased with the increase of depth. (3) The inorganic carbon content of calcium carbonate, which is dominated by pellets, fluctuates between 0.85% and 1.65%, and the average content is 1.12%, which shows obvious periodicity and is strongly related to the distribution characteristics of the pellets. (4) Columnar C/N analysis show that the sediments in this period were mainly marine authigenic deposits. (5) The mineralogical facies of the samples are mainly composed of calcite, illite, montmorillonite, chlorite, kaolinite and a small amount of quartz, etc. (6) FTIR analysis shows that montmorillonite may adsorb organic matter, which is worthy of further study by mineralogists. **Discussion** The changes of the species of coccoliths in the column reflect the trend of the vegetative cline depth in this area. It is believed that the variation of *F. profunda* content in the South China Sea is manifested as the characteristics of nutrient cline depth, interglacial deep and shallow deep glaciation, reflecting the change of wind intensity. The C/N in the Late Pleistocene columnar section showed a decreasing trend, indicating that the productivity reflected by coccolithophores decreased with the decrease of land source input. The quartz content increased with the increase of deposition depth, indicating that the columnar deposition environment changed to high-energy environment gradually. It is also found that the clay minerals and their compositions in the samples can reflect the control of terrestrial weathering by the East Asian Monsoon. **Conclusions** Based on the study of mineralogical characteristics of coccolith fossil species, biogenic components, mineral phases and FTIR spectra, we obtained the vegetative cline changes reflected by the content of coccolithophores in the column samples, as well as productivity reflected by carbonaceous composition and clay mineral was revealed. All this work shows that the detailed research on mineralogy are the premise and foundation of obtaining reliable information. **Recommendations and perspectives** The mineralogical characteristics of the sedimentary environment of Phaeophyllum are found to be rich in sedimentary information, which provides a new approach for the study of paleoceanography.

**Key words:** coccolithophores; coccolith fossil; mineralogical characteristic; Late Quaternary; South China Sea

颗石藻是海洋中广泛分布的单细胞超细微浮游生物，是海洋中唯一的生物方解石初级生产者（Bolton et al, 2016）。因其主要生长在海水上部透光层，受海水温度、酸度、光线强度和营养物质所控制，故对海洋环境及气候变化响应极为灵敏，以及对大洋生态系统有重要影响（芮晓庆等，2014）。颗石藻分布广、数量多、演化迅速，并能反映海水温度、古生产力、上层海水结构、季风强弱等环境信息，因而颗石藻化石已成为古海洋学和古气候学研究的一种重要手段（Jian et al, 1999; Huang et al, 2003）。

颗石藻在生物矿化作用下形成的碳酸钙质颗石，其“骨骼化石”——经沉积作用赋存在海底沉积物中，并能很好地保存下来而形成富含地球化学信息的沉积物，因此其在微体古生物学研究领域中具有特殊地位，是古海洋与古气候演化的重要代理档案（苏翔，2009；梁丹和刘传联，2012）。因而前人从碳循环（Wang et al, 2003）、深部水体变化（Jian and Wang, 1997）、表层海水温度（Zhao et al, 2006）、古生产力变化（Jian et al, 1999; Huang et al, 2003）等方面进行了相关研究，并取得了显著的进展。

在全球碳循环研究中, 海洋有机质生产也被认为是不可缺少的重要环节, 因而海洋生产力研究一直备受地球科学界瞩目。对于古海洋学研究而言, 寻求反映古海洋生产力变化的指标已成为古海洋学研究的重要内容。作为研究古生产力的最佳替代性指标之一的颗粒藻, 其特征是能够形成精致的方解石鳞片(颗粒) (Paasche, 2001), 据估计, 这些钙化微藻占远洋每年产生的颗粒状无机碳(PIC)的50%以上(Taylor et al., 2017), 它们钙化形成的方解石质颗粒层通过负载有机聚集体使其加速沉入更深的水域, 有助于从海面向海洋内部输出碳。

一直以来海洋生物沉积物、营养元素(或微量元素与同位素)以及古生物指标等都是研究生产力的主要替代性指标(黄永建等, 2005)。因此在南海古生产力研究中, 首选碳同位素、微体化石有机碳含量与碳同位素、氮同位素以及生物标记物法等作为通用方法(Thunell et al., 1992; Higginson et al., 2003; Zhao et al., 2006), 但是这些数据的可靠性都基于前期的矿物学特征研究。经典的颗粒矿物学研究是巴拿马海盆综合大洋钻探计划IODP-1240孔柱状样的颗粒分布规律分析, 也基于此, Cabarcos et al (2014)重建了太平洋赤道东全新世高分辨率古生产力。

与海水碳酸盐化学变化有关的海洋酸化可能损害颗粒藻的钙化和其他代谢功能(Tong et al., 2018), 就像大多数钙化生物一样, 颗粒藻也遭受海洋酸化, 其反应模式是生长速率和钙化立即降低(Riebesell et al., 2000; Bolton et al., 2016; Liu et al., 2017)。这些特征都能被钙化了的颗粒清晰记录下来, 这为评估古海洋环境或现代海洋酸化提供了新的途径。例如O'Dea et al (2014)探讨了56 Ma前古颗粒藻钙化率和颗粒形貌对古新世—始新世极热期(PETM)全球变暖和海洋酸化等环境变化的响应与记录, 为理解当今全球迅速变暖的起因、过程及后果和预测未来气候变化提供了科学依据。

相较于国外, 我国学者对海洋颗粒的研究起步较晚, 主要集中于近海(黄海、东海、南海), 通过统计颗粒藻属种, 研究了颗粒的平面和垂向分布规律, 重点探讨了颗粒藻对重要古海洋事件的响应, 特别是与碳循环周期演变、碳同位素重值事件之间的关系(刘传联等, 2002; 芮晓庆等,

2011; 俞文晔等, 2011; 梁丹和刘传联, 2012)。

尽管颗粒藻是很好的古海洋代理指标, 但在颗粒藻元素地球化学研究中, 难点在于从含有黏土矿物的沉积物中分离单颗粒( $1\text{--}15\mu\text{m}$ ) (苏翔, 2009)。本文拟对南海西部越南岸外MD05-2901孔晚更新世以来( $\sim 100\text{ ka}$ )柱状样应用矿物学的方法, 探讨富含颗粒的沉积样品的矿物学特征, 为提取颗粒藻相关联的沉积信息, 研究古海洋信息提供参考。

## 1 材料与方法

所用样品取自“国际海洋全球变化研究计划”(IMAGES)中法合作MARCO-POLO航次的南海西部越南岸外夏季上升流区MD05-2901孔( $14^{\circ}22'50''\text{N}$ ,  $110^{\circ}44'60''\text{E}$ ), 水深1454 m, 柱状样岩芯全长36.49 m。样品底部年龄达MIS 12期, 约为450 ka, 时间分辨率约为0.3 ka(苏翔等, 2007)。全柱岩性比较均匀, 无明显浊流沉积, 属含钙质和硅质超微化石的粉砂质黏土。本次研究柱状样前部0—10 m(约35.6万年), 共取10个代表性样品进行处理与分析, 样品详细信息见表1。

表1 实验选取的柱状样代表性沉积样品  
Tab.1 Selected sedimentary samples for experimental analysis

| 样品号<br>Sample name | 位置<br>Site | 纬度<br>Latitude (N)  | 经度<br>Longitude (E)  | 样品长度<br>Distance / cm | 年龄<br>Age / ka |
|--------------------|------------|---------------------|----------------------|-----------------------|----------------|
| S1                 | MD05-2901  | $14^{\circ}22'50''$ | $110^{\circ}44'60''$ | 103—104               |                |
| S2                 | MD05-2901  | $14^{\circ}22'50''$ | $110^{\circ}44'60''$ | 463—464               | $\sim 37$      |
| S3                 | MD05-2901  | $14^{\circ}22'50''$ | $110^{\circ}44'60''$ | 615—616               |                |
| S4                 | MD05-2901  | $14^{\circ}22'50''$ | $110^{\circ}44'60''$ | 663—664               | $\sim 56$      |
| S5                 | MD05-2901  | $14^{\circ}22'50''$ | $110^{\circ}44'60''$ | 719—720               |                |
| S6                 | MD05-2901  | $14^{\circ}22'50''$ | $110^{\circ}44'60''$ | 767—768               | $\sim 65$      |
| S7                 | MD05-2901  | $14^{\circ}22'50''$ | $110^{\circ}44'60''$ | 815—816               |                |
| S8                 | MD05-2901  | $14^{\circ}22'50''$ | $110^{\circ}44'60''$ | 863—864               | $\sim 72$      |
| S9                 | MD05-2901  | $14^{\circ}22'50''$ | $110^{\circ}44'60''$ | 919—920               | $\sim 78$      |
| S10                | MD05-2901  | $14^{\circ}22'50''$ | $110^{\circ}44'60''$ | 967—968               | $\sim 87$      |

分别取沉积底泥样品 0.1 g 放于 1.5 mL 离心管内, 50℃烘干, 待用。另外, 分别取 0.1 g 沉积样品放入 1.5 mL 离心管, 然后加入 0.5 mL 的 10% HCl 消解处理 3 h 后, 加入 1 mL 超纯水, 6000 rpm 离心去除上清液, 清洗三次后 50℃烘干, 待用。

将上述消解前后的沉积样品研磨后, 通过元素分析仪 (Vario EL CUBE, 德国元素分析系统公司) 测定生源组分含量, 误差为 0.3%。有机碳含量为消解前后总碳含量差值。将消解前后沉积样品, 分别加入 200 μL 超纯水, 分散后均匀涂抹在盖玻片上, 采用 X 射线衍射分析仪 (XRD, X'Pert PRO, 荷兰帕纳科公司) 分析沉积样品的矿物物相。消解前后沉积样品的红外光谱分析采用全反射傅里叶红外光谱仪 (ATR-FTIR, Nicolet-5700, Thermo Nicolet Corporation)。沉积样品 50℃烘干后, 粘在导电胶上, 通过扫描电子显微镜 (TM3000, 日本日立公司) 观察沉积样品微观形貌。

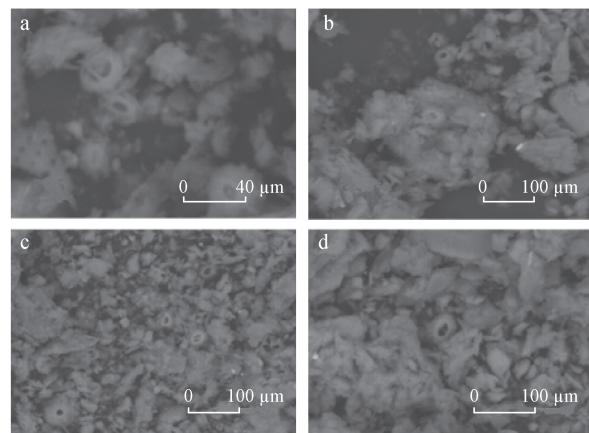
## 2 分析结果

南海西部 MD05-2901 柱状样沉积样品的 SEM 图见图 1。超微化石组合中颗石藻属种 *Florisphaera profunda* (深水花球藻) 是绝对优势种 (图 1a), 平均百分含量为 49.2%; 其次为 *Gephyrocapsa oceanica*, 平均含量 11.4%; 第三位为 *Emiliania huxleyi*, 平均含量达到 6.28% (苏翔和刘传联, 2008)。从沉积表层到底部的分布特征看, 随着深度的增大, 颗石化石含量总体表现为表层较高、中部含量最高、底部样品仅有零星分布 (图 1d)。

利用元素分析仪对 MD05-2901 柱状样中生源组分的沉积特征进行了测量 (表 2)。柱状样的有机碳含量在 1.19%—2.78%, 平均含量为 1.99%。可见该海域有机碳含量较高, 从柱状样顶部到底部, 随深度的增加逐渐减小, 海底沉积表层是有机碳赋存的主要场所。与有机碳含量变化趋势不同, 以颗石为主的碳酸钙质无机碳含量在 0.85%—1.65% 波动, 平均含量为 1.12%, 变化呈现较明显的周期性, 总体表现为中部含量高、底部低、表层较高的特点。

样品中的 C/N 小于 5, 平均值为 2.6 (表 2), 反映这一时期沉积物主要是海洋自生沉积。值得注意的是, 沉积表层样品 C/N 比值较大, 表明这一时期陆源性沉积物输入作用相对较强。另外, C/N 比值的变化趋势与无机碳含量变化有很好的

相关性 (表 2), 表明这一时期陆源输入的营养物质增加是导致表层颗石藻生产力升高的可能原因。



深度: a: 103—104 cm; b: 663—664 cm; c: 815—816 cm; d: 967—968 cm.

Depth: a: 103—104 cm; b: 663—664 cm; c: 815—816 cm; d: 967—968 cm.

图 1 柱状样沉积样品的 SEM 图  
Fig.1 SEM images of selected sedimentary samples

表 2 柱状样沉积样品的生源组分定量分析  
Tab.2 Quantitative analysis of biogenic components of selected sedimentary samples

| 样品号<br>Sample<br>name | 有机碳含量<br>TOC/% | 无机碳含量<br>TIC/% | 碳氮含量<br>比值<br>C/N | 年龄<br>Age<br>/ka |
|-----------------------|----------------|----------------|-------------------|------------------|
| S1                    | 2.78           | 1.24           | 3.9               |                  |
| S2                    | 2.01           | 1.18           | 3.0               | ~37              |
| S3                    | 2.37           | 1.15           | 4.6               |                  |
| S4                    | 2.07           | 1.65           | 2.1               | ~56              |
| S5                    | 2.37           | 1.23           | 2.5               |                  |
| S6                    | 1.94           | 0.95           | 2.7               | ~65              |
| S7                    | 2.19           | 1.13           | 2.0               |                  |
| S8                    | 1.19           | 0.85           | 1.7               | ~72              |
| S9                    | 1.55           | 0.93           | 1.6               | ~78              |
| S10                   | 1.46           | 0.94           | 2.1               | ~87              |

TOC 为有机碳含量, TIC 为无机碳含量, C/N 为碳氮含量比值。

TOC represents organic carbon contents, TIC represents inorganic carbon contents, C/N represents ratio of carbon to nitrogen.

因硅质生物矿化作用形成的蛋白石为非晶质二氧化硅, 无法用 XRD 表征, 其分布特征在本文中未作探讨。XRD 矿物物相分析表明: 富颗石沉积样品矿物物相主要含有方解石、伊利石、蒙脱石、绿泥石、高岭石, 以及少量石英 (图 2)。

刘志飞等(2007)对MD05-2901孔柱状样的孔的黏土矿物做了分析, 黏土矿物主要由伊利石(26%—46%)、蒙脱石(15%—40%)、绿泥石(15%—30%)和高岭石(7%—23%)组成。

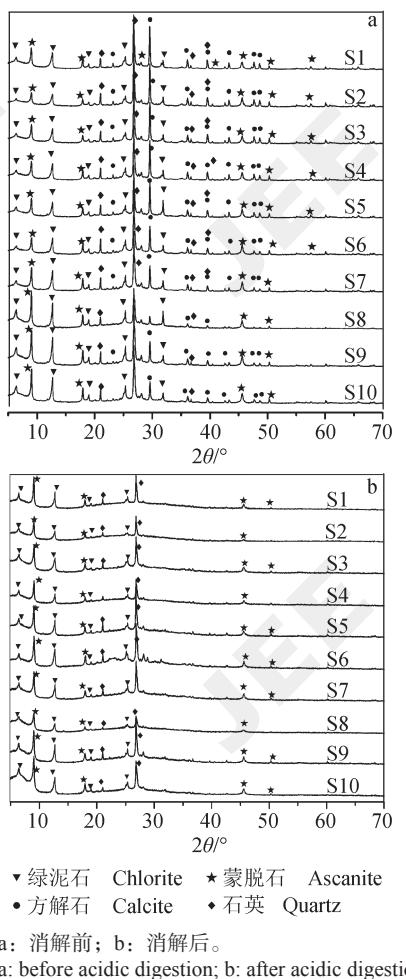


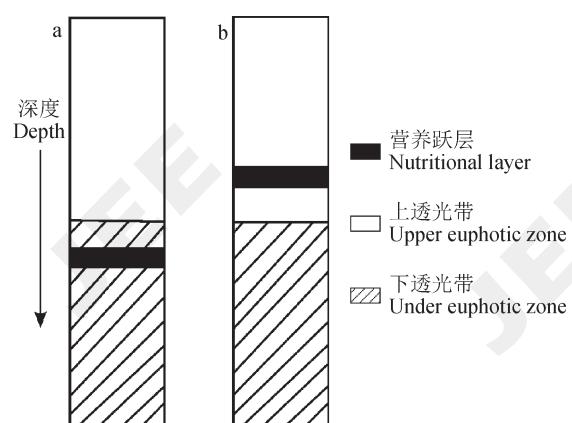
图2 柱状样沉积样品的矿物物相分析  
Fig.2 XRD patterns of selected sedimentary samples

### 3 讨论

#### 3.1 颗石藻含量与营养跃层

作为海洋中主要初级生产者之一的颗石藻, 因进行光合作用而其中大部分均生活在透光带 上部(0—60 m), 最为常见的少数几种如深水花球藻 *F. profunda*, 则喜欢生活在透光带下部(60—200 m)(Okada and Honjo, 1973)。正因为该种属具有这样的特征, Molino and McIntyre(1990)在研究赤道大西洋沿13°39'W(RC24-1站)到11°30'W(RC24-2站)的一个南北向剖面后, 提出了 *F. profunda* 对海水营养跃层深度响应的概念模式(图3): 当营养跃层深、处在下透光带时, 有

利于 *F. profunda* 的生产, *F. profunda* 百分含量相对于其他颗石藻的百分含量较多; 当营养跃层浅、处在上透光带时, 则有利于其他颗石藻的生产, 不利于 *F. profunda* 生产, *F. profunda* 相对含量低。



a: 深营养跃层, *F. profunda*>其他颗石藻类;  
b: 浅营养跃层, 其他颗石藻类>*F. profunda*。  
a: deep trophic layer, *F. profunda* > other coccolithophores;  
b: shallow trophic layer, other coccolithophores > *F. profunda*.

图3 *F. profunda* 对海水营养跃层深度变化响应模式(据 Molino and McIntyre(1990)修改)

Fig.3 *F. profunda* response mode to the change of seawater trophic skip depth(modified from Molino and McIntyre (1990))

基于上述模型, 苏翔和刘传联(2008)通过本文研究中的剖面, 结合南海北部和南部ODPII43站柱状样(9°21'43"N, 113°17'06"E), 对比分析了晚第四纪以来南海不同区域营养跃层深度变化的趋势, 即: 45—34万年整个南海营养跃层逐渐变浅, 伴随 *F. profunda* 含量的降低; 34—25万年(MIS9-8期)营养跃层深度明显加深; 25—7万年(MIS7-5)营养跃层深度保持相对稳定的状态。同时认为南海的 *F. profunda* 含量变化表现为海水营养跃层深度在间冰期深、冰期浅的特征, 反映了风力强度变化作用, 即当风力强时, 表层海水受风影响营养跃层变浅, 上透光带颗石藻获得营养较多而大量繁盛, *F. profunda* 含量相对减少。

晚更新世以来(图4), 南海南部在MIS5期有较为剧烈的营养跃层加深过程; MIS4期和MIS2期南海营养跃层深度发生两次急剧变浅过程, MIS3期深度保持稳定; 进入全新世后, 南海南部又有着营养跃层深度变浅的趋势。从剖面中沉积表层到底部的分布特征看, *F. profunda*、*Syracosphaera* spp. 和 *U. tenuis* 种属含量上具有震荡变化, 但整体保持

稳定; *E. huxley* 和 *H. carter* 种属含量具有变少的趋势, 引起了剖面自顶到底颗粒石含量变少; 中部含量

最高是由 *G. muellera*、*G. oceanica*、*G. ericsonii* 和 *F. profunda* 在 MIS3 阶段繁盛所致。

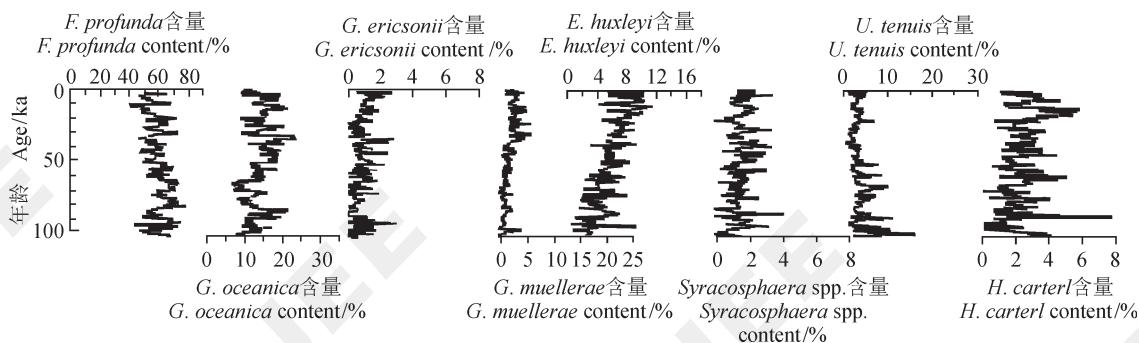


图 4 晚更新世以来 MD05-2901 站颗粒石藻属种变化  
Fig.4 Downcore variations of coccolith species at MD-2901

### 3.2 碳质成分与生产力

海洋沉积物的生源组分包括生物质有机碳、生物矿化作用形成的碳酸钙质无机碳(方解石)和非晶质二氧化硅(蛋白石)。通常有机碳含量的变化是衡量古生产力的指标。晚更新世以来表现为冰期早期低、冰消期高、间冰期整体较高的特点, 而生产力却没有明显的变化, 其中的原因可能是: 生产力的不同, 替代性指标指代的初级生产者不同。末次冰期的初期 MIS4 阶段, 有机碳堆积速率由低值持续增大并在 MIS3 期达到峰值(陈国成, 2008)。说明末次冰期开始的初期, 深层海水处于较为贫氧的环境, 水体流动性可能较差, 同时上层水体间的交换即上升流作用也不发育, 从而带给表层水体的营养盐较少, 致使表层生产力较低(金晓波等, 2012)。MIS4 开始后, 温跃层逐步变浅, 上升流加强, 上层水体的交换作用增强, 表层生产力逐渐增高, MIS3 期生产力较高。

除上述沉积组分有机碳和无机碳的变化, C/N 比值也是古海洋环境研究中的参考性指标, 通常认为海洋沉积物中 C/N 平均值为 6, C/N 超过 15 时则认为沉积物主要是陆源性输入(向霏等, 2006)。晚更新世以来的柱样剖面中 C/N 呈逐渐降低的趋势, 表明陆源输入的减少, 颗粒石藻反映的生产力有随陆源输入减少而降低的趋势。结合陈国成(2008)的研究, 海平面变化对南海西南部陆坡陆源碎屑的沉积作用可能并不是很大, 但呈现较高频率变化的夏季风可能通过影响风化剥蚀以及河流的搬运作用等, 对此区域的沉积特征起着主导的作用。因此, 夏季风引起的上升流变

化和海流的搬运作用是影响南海西部地区生产力变化的重要因素。总之, 海洋表层输出的颗粒石在海底的沉积丰度可以作为衡量古生产力变化的参考指标。

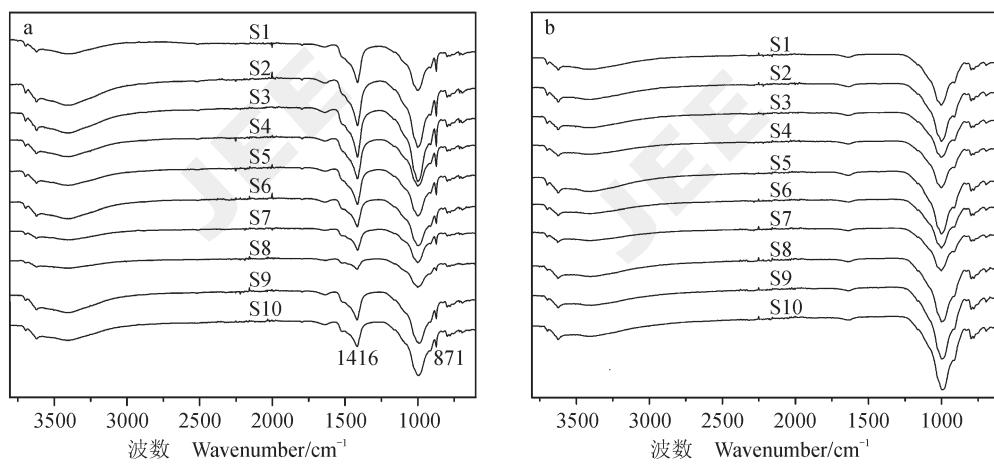
### 3.3 黏土矿物与生产力

海洋沉积物中包含有孔虫、蛋白石、微体化石等生源物质和主要由黏土矿物、石英等岩屑组成的陆源碎屑物质(陈国成等, 2007)。前期黏土矿物与颗粒石藻共培养的实验结果表明黏土矿物对颗粒石藻生长的影响作用不同(邹翔等, 2017)。蒙脱石因对营养元素的吸附和微生物絮凝作用, 对颗粒石藻的生长影响较大。颗粒石藻分泌的生物分子可通过插层作用进入并储存于蒙脱石层间, 但不能进入伊利石层间。因此, 这一时期陆源性输入黏土矿物因组成的不同, 可能会对颗粒石藻为代表的古初级生产力研究造成干扰, 其相关性值得进一步关注。颗粒石藻生物矿化作用形成的方解石质颗粒石是海底碳酸盐的主要组成部分, 其分布特征从沉积表层到底部, 随着深度的增加而下降。方解石含量的降低表明颗粒石藻生产力的降低。酸消解后, 方解石特征峰消失(图 2b)。石英随沉积深度的增加含量增大, 表明柱状样沉积环境逐渐向高能环境转变。

本次研究的柱状样沉积样品的 FTIR 特征见图 5。方解石质颗粒石对应的碳酸钙的 O—C—O 反反对称伸缩振动、面外弯曲和面内弯曲振动分别出现在  $1433\text{ cm}^{-1}$ 、 $878\text{ cm}^{-1}$  和  $713\text{ cm}^{-1}$ 。从沉积表层到底部, 均可见颗粒石吸收振动, 酸消解后颗粒石吸收振动消失。黏土矿物的 FTIR 吸收振动主要有:

$3620\text{ cm}^{-1}$ 、 $3420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1035\text{ cm}^{-1}$ 、 $915\text{ cm}^{-1}$ 、 $847\text{ cm}^{-1}$ 和 $525\text{ cm}^{-1}$ 等。其中 $3620\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收振动为黏土矿物结构或吸附水的羟基伸缩振动,  $3420\text{ cm}^{-1}$ 附近为层间水分子羟基伸缩振动,  $1000\text{ cm}^{-1}$ 附近为硅氧四面体 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动,  $915\text{ cm}^{-1}$ 附

近属于铝氧八面体中 $\text{Al}-\text{OH}$ 弯曲振动,  $847\text{ cm}^{-1}$ 附近属于 $\text{Mg}-\text{OH}$ 弯曲振动,  $525\text{ cm}^{-1}$ 属于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$ 弯曲振动。在 $2925\text{ cm}^{-1}$ 和 $1400\text{ cm}^{-1}$ 处出现的显著有机物吸收振动, 证明蒙脱石中吸附了有机质。



a: 酸消解前; b: 消解后。  
a: before acidic digestion; b: after acidic digestion.

图 5 柱状样沉积样品的 FTIR 特征  
Fig.5 FTIR spectra of selected sedimentary samples

前期工作中的物源分析(刘志飞等, 2007)表明: 黏土矿物中的蒙脱石主要由其他陆架及其主要源区印度尼西亚岛弧提供, 伊利石和绿泥石主要由湄公河和红河提供, 而高岭石则主要由珠江提供。但并不代表各物源区选择性地输入不同种类的黏土矿物, 仅反映这些物源区对南海贡献的主要黏土矿物种类。研究还发现南海沉积物中黏土矿物及其组合能反映东亚季风对陆地风化作用的控制(Liu et al., 2003, 2005; Boulay et al., 2005)。

李建如(2007)进一步研究发现: 伊利石、高岭石以及蒙脱石都显示出明显的周期性, 是冰期间/冰期旋回的特征, 绿泥石、伊利石和蒙脱石都具有强烈的4万年斜率周期, 是北半球冰盖响应轨道参数的表现。这种约4万年周期, 都指示了高纬冰盖的变化, 推测是冰盖张缩, 驱动东亚冬季风周期性变化, 从而影响到低纬区陆地风化强弱程度, 最终记录于海洋沉积物中。另外, 研究还发现黏土矿物含量表现出清晰的周期岁差( $23\text{ ka}$ 、 $19\text{ ka}$ )以及半岁差周期( $13\text{ ka}$ ), 这些都是低纬过程的记录, 应是东亚夏季风响应天文岁差, 引

起降水周期性变化, 进而反映在陆地风化过程中。

#### 4 结论

南海西部MD05-2901孔柱状样沉积样品的矿物学特征分析表明: 从柱状样顶部到底部, 随着深度的增大, 颗粒化石含量总体表现为表层较高、中部含量最高、底部含量少的分布特征。柱状样的有机碳含量在 $1.19\%—2.78\%$ , 平均含量为 $1.99\%$ , 随深度的增加逐渐减小。而以颗粒为主的碳酸钙质无机碳含量在 $1.13\%—1.65\%$ 波动, 平均含量为 $1.12\%$ , 变化呈现较明显的周期性, 与颗粒的分布特征有强相关性。柱状样C/N分析表明这一时期沉积物主要为海洋自生沉积。富颗粒沉积样品矿物相主要含有方解石、伊利石、蒙脱石、绿泥石、高岭石, 以及少量石英等。FTIR分析表明蒙脱石中吸附了有机质, 值得矿物学家深入研究。本文研究显示颗粒藻沉积环境的矿物学特征富含沉积信息, 为古海洋研究提供了新的研究途径。

致谢: 感谢同济大学海洋地质国家重点实验室刘传联教授课题组提供的MD05-2901孔柱状样品。

## 参考文献

- 陈国成, 郑洪波, 李建如, 等. 2007. 南海西部陆源沉积粒度组成的控制动力及其反映的东亚季风演化 [J]. 科学通报, 52(23): 2768–2776. [Chen G C, Zheng H B, Li J R, et al. 2007. Dynamic control on grain-size distribution of terrigenous sediments in the western South China Sea: implication for East Asian monsoon evolution [J]. *Chinese Science Bulletin*, 52(23): 2768–2776.]
- 陈国成. 2008. 南海西部越南岸外 45 万年来沉积与地球化学记录及其古海洋学意义 [D]. 上海: 同济大学: 1–60. [Chen G C. 2008. Sedimentary and geochemical records of 450,000 years off the Vietnamese coast in the west of the South China Sea and their paleoceanographic significance [D]. Shanghai: Tongji University: 1–60.]
- 黄永建, 王成善, 汪云亮. 2005. 古海洋生产力指标研究进展 [J]. 地学前缘, 12(2): 163–170. [Huang Y J, Wang C S, Wang Y L. 2005. Progress in the study of proxies of paleocean productivity [J]. *Earth Science Frontiers*, 12(2): 163–170.]
- 金晓波, 刘传联, 褚智慧. 2012. 末次冰消期以来苏拉威西海颗石藻化石记录与古海洋变化 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 32(4): 131–137. [Jin X B, Liu C L, Chu Z H. 2012. Coccolithophore records and their response to paleoclimatic and paleoenvironmental changes in Sulawesi Sea from the last deglacial [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 32(4): 131–137.]
- 李建如. 2007. 低纬海区碳储库与季风气候的轨道周期 [D]. 上海: 同济大学: 1–96. [Li J R. 2007. Carbon reservoir in low-latitude oceans and orbital cycles of monsoon climate [D]. Shanghai: Tongji University: 1–96.]
- 梁丹, 刘传联. 2012. 颗石藻元素地球化学研究进展 [J]. 地球科学进展, 27(2): 217–223. [Liang D, Liu C L. 2012. Advances in element geochemistry analysis of coccolith [J]. *Advances in Earth Science*, 27(2): 217–223.]
- 刘传联, 成鑫荣, 祝幼华, 等. 2002. 南海南部近百万年来钙质超微化石氧、碳同位素记录 [J]. 科学通报, 47(5): 330–335. [Liu C L, Cheng X R, Zhu Y H, et al. 2002. Oxygen and carbon isotope records of calcareous nannofossils for the past 1 Ma in the southern South China Sea [J]. *Chinese Science Bulletin*, 47(5): 330–335.]
- 刘志飞, 赵玉龙, 李建如, 等. 2007. 南海西部越南岸外晚第四纪黏土矿物记录: 物源分析与东亚季风演化 [J]. 中国科学 (D 辑: 地球科学), 37(9): 1176–1184. [Liu Z F, Zhao Y L, Li J R, et al. 2007. Late quaternary clay minerals off middle Vietnam in the western South China Sea: implications for source analysis and East Asian monsoon evolution [J]. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 37(9): 1176–1184.]
- 芮晓庆, 刘传联, 李志明. 2014. 颗石藻室内培养及应用研究进展 [J]. 地球科学进展, 29(11): 1303–1313. [Rui X Q, Liu C L, Li Z M. 2014. Advances in coccolithophore laboratory culture and their application research [J]. *Advances in Earth Science*, 29(11): 1303–1313.]
- 芮晓庆, 刘传联, 梁丹, 等. 2011. 南黄海表层沉积物中钙质超微化石的分布 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 31(5): 89–94. [Rui X Q, Liu C L, Liang D, et al. 2011. Distribution of calcareous nannofossils in the surface sediments of the southern Yellow Sea [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 31(5): 89–94.]
- 苏翔, 刘传联, 李建如. 2007. 越南岸外上升流区 45 万年来上层海水变化的颗石藻证据 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 27(2): 71–76. [Su X, Liu C L, Li J R. 2007. Coccolith evidence for variations in upper ocean water in upwelling area off the coast of Vietnam for the past 450000 years [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 27(2): 71–76.]
- 苏翔, 刘传联. 2008. 颗石藻自动鉴定系统及其古海洋学应用——以南海 MD05-2901 柱状样研究为例 [J]. 微体古生物学报, 25(4): 385–392. [Su X, Liu C L. 2008. Application of automatic recognition system for coccoliths in paleoceanography: a case study at site MD05-2901, South China Sea [J]. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 25(4): 385–392.]
- 苏翔. 2009. 南海晚第四纪颗石藻化石记录及古海洋学意义 [D]. 上海: 同济大学: 1–63. [Su X. 2009. Fossil record and paleoceanographic significance of late Quaternary algae from the South China Sea [D]. Shanghai: Tongji University: 1–63.]
- 向霏, 王汝建, 李建如, 等. 2006. 越南岸外上升流区 48 万年来高分辨率的生源组分记录及其古海洋学意义 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 26(6): 81–89. [Xiang F, Wang R J, Li J R, et al. 2006. High-resolution records of biogenic components and their paleoceanographic implications in the upwelling area of the South China Sea off eastern Vietnam over past 480 ka [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 26(6): 81–89.]
- 俞文晔, 刘传联, 苏翔. 2011. 南海南部中布容期颗石藻化石记录及其意义 [J]. 海洋地质与第四纪地质,

- 31(6): 85–90. [Yu W Y, Liu C L, Su X. 2011. Coccolith records and their meanings for the mid-brunhes interval in the southern South China Sea [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 31(6): 85–90.]
- 邹翔, 孙仕勇, 林森, 等. 2017. 海洋粘土矿物与颗粒藻 *Emiliania huxleyi* 共培养的实验研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 36(2): 274–280. [Zou X, Sun S Y, Lin S, et al. 2017. An experimental study of co-culturing marine clay minerals and *Emiliania huxleyi* [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 36(2): 274–280.]
- Bolton C T, Hernández-Sánchez M T, Fuertes M Á, et al. 2016. Decrease in coccolithophore calcification and CO<sub>2</sub> since the middle Miocene [J]. *Nature Communications*, 7: 10284. DOI: 10.1038/ncomms10284.
- Boulay S, Colin C, Trentesaux A, et al. 2005. Sediment sources and East Asian monsoon intensity over the last 450 ky. Mineralogical and geochemical investigations on South China Sea sediments [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 228(3/4): 260–277.
- Cabarcos E, Flores J A, Sierra F J. 2014. High-resolution productivity record and reconstruction of ENSO dynamics during the Holocene in the Eastern Equatorial Pacific using coccolithophores [J]. *The Holocene*, 24(2): 176–187.
- Higginson M J, Maxwell J R, Altabet M A. 2003. Nitrogen isotope and chlorin paleoproductivity records from the northern South China Sea: remote vs. local forcing of millennial- and orbital-scale variability [J]. *Marine Geology*, 201(1/2/3): 223–250.
- Huang B Q, Jian Z M, Cheng X R, et al. 2003. Foraminiferal responses to upwelling variations in the South China Sea over the last 220000 years [J]. *Marine Micropaleontology*, 47(1/2): 1–15.
- Jian Z M, Wang L J. 1997. Late Quaternary benthic foraminifera and deep-water paleoceanography in the South China Sea [J]. *Marine Micropaleontology*, 32(1/2): 127–154.
- Jian Z M, Wang L, Kienast M, et al. 1999. Benthic foraminiferal paleoceanography of the South China Sea over the last 40000 years [J]. *Marine Geology*, 156(1/2/3/4): 159–186.
- Liu N N, Tong S Y, Yi X Q, et al. 2017. Carbon assimilation and losses during an ocean acidification mesocosm experiment, with special reference to algal blooms [J]. *Marine Environmental Research*, 129: 229–235.
- Liu Z F, Colin C, Trentesaux A, et al. 2005. Late Quaternary climatic control on erosion and weathering in the eastern Tibetan Plateau and the Mekong Basin [J]. *Quaternary Research*, 63(3): 316–328.
- Liu Z F, Trentesaux A, Clemens S C, et al. 2003. Clay mineral assemblages in the northern South China Sea: implications for East Asian monsoon evolution over the past 2 million years [J]. *Marine Geology*, 201(1/2/3): 133–146.
- Molfino B, McIntyre A. 1990. Precessional forcing of nutricline dynamics in the Equatorial Atlantic [J]. *Science*, 249(4970): 766–769.
- O'Dea S A, Gibbs S J, Bown P R, et al. 2014. Coccolithophore calcification response to past ocean acidification and climate change [J]. *Nature Communications*, 5: 5363. DOI: 10.1038/ncomms6363.
- Okada H, Honjo S. 1973. The distribution of oceanic coccolithophorids in the Pacific [J]. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 20(4): 355–374.
- Paasche E. 2001. A review of the coccolithophorid *Emiliania huxleyi* (Prymnesiophyceae), with particular reference to growth, coccolith formation, and calcification-photosynthesis interactions [J]. *Phycologia*, 40(6): 503–529.
- Riebesell U, Zondervan I, Rost B, et al. 2000. Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO<sub>2</sub> [J]. *Nature*, 407(6802): 364–367.
- Taylor A R, Brownlee C, Wheeler G. 2017. Coccolithophore cell biology: chalking up progress [J]. *Annual Review of Marine Science*, 9: 283–310.
- Thunell R C, Miao Q M, Calvert S E, et al. 1992. Glacial-Holocene biogenic sedimentation patterns in the South China Sea: productivity variations and surface water pCO<sub>2</sub> [J]. *Paleoceanography*, 7(2): 143–162.
- Tong S Y, Gao K S, Hutchins D A. 2018. Adaptive evolution in the coccolithophore *Gephyrocapsa oceanica* following 1000 generations of selection under elevated CO<sub>2</sub> [J]. *Global Change Biology*, 24(7): 3055–3064.
- Wang P X, Tian J, Cheng X R, et al. 2003. Carbon reservoir changes preceded major ice-sheet expansion at the mid-Brunhes event [J]. *Geology*, 31(3): 239–242.
- Zhao M X, Huang C Y, Wang C C, et al. 2006. A millennial-scale U<sub>37</sub><sup>K</sup> sea-surface temperature record from the South China Sea (8°N) over the last 150 kyr: monsoon and sea-level influence [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 236(1/2): 39–55.