



## 深海底栖有孔虫在古海洋学研究中的应用

郭启梅<sup>1\*\*</sup> 李保华<sup>1</sup> 王晓燕<sup>1</sup> 俞宙菲<sup>1</sup> 徐 烨<sup>1,2</sup> 张 楷<sup>1,3</sup>

1 现代古生物学和地层学国家重点实验室, 中国科学院南京地质古生物研究所, 南京 210008;

2 中国科学院大学, 北京 100049

3 中国科学技术大学, 合肥 230026

**摘要** 通过对海洋沉积物的调查分析, 探讨地质历史上海洋环流模式和海水物理化学性质的变化是古海洋学研究的重要内容之一。深海底栖有孔虫对环境变化敏感、其壳体稳定同位素和微量元素与海水性质密切相关使得它成为研究古海洋学的有力工具。但同时, 底栖有孔虫的生命效应、分布的区域性以及海水自身等因素在一定程度上制约了其应用。本文总结了底栖有孔虫在古海洋学研究中的应用以及限制因素, 以利于在具体研究中客观分析, 提高古海洋环境重建的可靠性。

**关键词** 深海底栖有孔虫 生命效应 稳定同位素 微量元素 古海洋学研究

**中文引用** 郭启梅, 李保华, 王晓燕, 俞宙菲, 徐 烨, 张 楷, 2020. 深海底栖有孔虫在古海洋学研究中的应用. 古生物学报, 59(3): 365–379. DOI: 10.19800/j.cnki.aps.2019.014

**英文引用** Guo Qi-mei, Li Bao-hua, Wang Xiao-yan, Yu Zhou-fei, Xu Ye, Zhang Kai, 2020. Applications of benthic foraminifera in paleoceanography. Acta Palaeontologica Sinica, 59(3): 365–379. DOI: 10.19800/j.cnki.aps. 2019.014

## APPLICATIONS OF BENTHIC FORAMINIFERA IN PALEOCEANOGRAPHY

GUO Qi-mei<sup>1</sup>, LI Bao-hua<sup>1</sup>, WANG Xiao-yan<sup>1</sup>, YU Zhou-fei<sup>1</sup>, XU Ye<sup>1,2</sup> and ZHANG Kai<sup>1,3</sup>

1 State Key Laboratory of Palaeobiology and Stratigraphy, Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3 University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

**Abstract** Exploring ocean circulation patterns and variations in physical and chemical properties of seawater in the geological history through analyses on marine sediments is one of the important contents of paleoceanography. High sensitivity of deep-sea benthic foraminifera to environmental changes, and close correlation of their shell stable isotopes and trace elements with seawater properties make benthic foraminifera a useful tool of paleoceanography. However, the applications are restricted by several factors to a certain degree, such as vital effects, benthic foraminiferal re-

投稿日期: 2019-06-06; 改回日期: 2020-05-25; 录用日期: 2020-05-28

\* 国家自然科学基金项目(41776073, 41806069)、现代古生物学与地层学国家重点实验室(20182104)与中国科学院战略先导科技专项(XDB26000000)联合资助。

\*\* 通讯作者: 郭启梅, 博士; e-mail: qmguo@nigpas.ac.cn

gional distributions and factors from seawater. This review summarizes the applications of benthic foraminifera and their shell isotopes and trace elements in paleoceanography, and possible limiting factors in the process of application, to facilitate objective analyses in specific research, thus improving the reliability of paleoceanographic reconstructions.

**Key words** deep-sea benthic foraminifera, vital effects, stable isotopes, trace elements, paleoceanography

## 1 前 言

有孔虫研究大体上经历了描述和应用两个阶段。从十六世纪至二十世纪初期,有孔虫研究主要集中在其系统分类上。在第一次世界大战之后石油工业发展的刺激下,学者们对有孔虫的研究方向开始从描述阶段向应用阶段转变。有孔虫在确定地层年代和地层沉积环境方面的应用,促使了现代生物地层学和现代微体古生物学的兴起(Haq and Boersma, 1998)。与此同时,微体古生物学开始应用于深海钻孔中。例如, Schott (1935)首次研究深海钻孔中的有孔虫,明确指出对温度反应灵敏的浮游有孔虫是研究第四纪气候变迁的有力工具。随后,深海研究更是推动了有孔虫生态学、古海洋学、古气候学的发展以及有孔虫生物地球化学指标的建立。

在早期深海研究中,底栖有孔虫分布被认为与水深有关(Bandy, 1960),常用于估算古水深变化(Barr and Berggren, 1981; Berggren and Aubert, 1983)。除此之外,底栖有孔虫壳体的稳定氧、碳同位素在古海洋学中也发挥着重要作用,可分别用于估算极地冰盖体积(Shackleton and Opdyke, 1973, 1976)和重建区域深海古洋流变化(Boyle and Keigwin, 1982; Curry and Lohmann, 1983; Shackleton *et al.*, 1983)。虽然底栖有孔虫在新生代古海洋学研究中应用广泛,但在当时对其生态还知之甚少。底栖有孔虫分布与水深的相关性具有一定的区域局限性,加之底栖有孔虫壳体  $\delta^{13}\text{C}$  受属种“生命效应”的影响,促使了研究的焦点逐渐朝着底栖有孔虫微生境转移。底层水营养力和溶解氧含量是控制底栖有孔虫分布的两个重要因素是底栖有孔虫微生境研究的一大重要成果。随着底栖有孔虫生态研究的不断深入,以及近30年来测试设备和分析技术的发展,底栖有孔虫地球化学方法逐渐受到古海洋学家们的青睐。其中,

利用底栖有孔虫壳体 Mg/Ca 比值重建底层水温度得到了广泛应用。底栖有孔虫和其壳体的化学成分已成为古海洋学研究的重要基础(Corliss *et al.*, 1986; Boyle, 1990)。

毋庸置疑,底栖有孔虫在重建古海水环境和古洋流模式等研究中发挥了重要作用,但同时我们也必须清楚其应用存在的限制性因素。本文主要总结了底栖有孔虫和其壳体稳定同位素、微量元素/钙比值在古海洋学研究中的应用原理,列出了一些应用实例,并指出了在具体研究中应注意的一些问题,以期提高古海洋环境重建的可靠性。

## 2 底栖有孔虫作为水团指示种

虽然在早期研究中底栖有孔虫常被用于指示古水深,但人们尚不清楚它与水深关系的本质。对深部大洋表层沉积物中底栖有孔虫的调查显示,其分布更多受控于水团类型而非水深因素(Streeter, 1973)。温度、盐度和溶解氧含量等是水团重要的物理化学性质。在大洋深处(约 2000 m 以下),水团温度低,其他物理化学性质也相对恒定,易演化出高度特化的底栖有孔虫群落(Bernstein *et al.*, 1978)。这些有孔虫在整个有孔虫群落中占绝对优势,是水团的重要指示。底栖有孔虫群落格局在时空上的变化在恢复古洋流环流模式上发挥了重要作用(Streeter, 1973; Schnitker, 1974; Jian and Wang, 1997)。

以现代北大西洋西部为例,在约 2000 m 水深之下主要分布着三大水团,由上至下依次是北大西洋中层水、北大西洋深层水(NADW)和南极底层水(AABW)。 *Hoeglundina*、*Uvigerina* 和 *Gyroidina* 是北大西洋中层水的特色种(Schnitker, 1974); *Cibicidoides wuellerstorfi* 和 *Epistominella exigua* 是 NADW 的指示种(Streeter, 1973); *Osangularia umbonifera* 是 AABW 的指示种

(Douglas and Woodruff, 1981) (图 1-A)。在末次冰期(17000 年前), 在 40° N 以北的整个西大西洋洋盆的底栖有孔虫群落以 *Hoeglundina* 为主; 向南 *E. exigua* 丰度逐渐增加, *E. exigua* 和 *Hoeglundina* 为共同优势种群; 22° N 以南 *Hoeglundina* 丰度降低, *O. umbonifera* 逐渐丰富, 形成了 *E. exigua* 和 *O. umbonifera* 同为优势种的群落格局(图 1-B)。与

现代相比, 末次冰期底栖有孔虫群落格局的变化很可能是由大洋深水环流模式的变化引起的。据推测, 在末次冰期由于形成 NADW 的主要海区挪威海被冰盖覆盖, 导致 NADW 的指示种 *E. exigua* 的分布也随之大大缩减。同时 *Hoeglundina* 向洋盆深水区扩展, 可能与洋盆内形成的类似于环极地深层水的水团有关(Schnitker, 1974)。

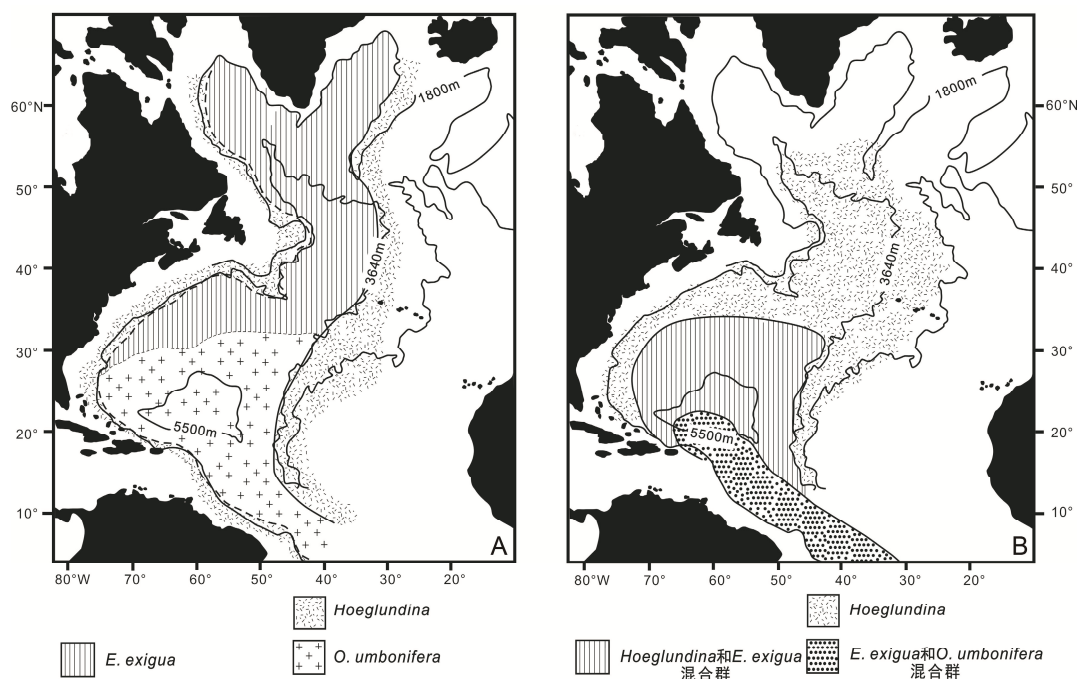


图 1 现代(A)和末次冰期(B)北大西洋西部底栖有孔虫群落主要属种分布示意图(据 Schnitker, 1974)

Fig. 1 Distribution of benthic foraminiferal assemblages in the western Atlantic Ocean at present (A) and at the last glacial maximum (B) (Schnitker, 1974)

在早期乃至现在的研究中, 将底栖有孔虫作为水团指示种发挥着重要作用。在做底栖有孔虫群落分析时, 应注意鉴定的底栖有孔虫个体大小不宜过大和过小。过大的尺寸会导致漏掉重要属种, 而过小的尺寸(> 63  $\mu\text{m}$ )会导致分析耗时更长, 最重要的是> 63  $\mu\text{m}$  的沉积物组份中包含更多难以鉴定的有孔虫幼体, 从而使得群落统计的置信度降低。考虑到细组份(63–125  $\mu\text{m}$ )和粗组份(> 125  $\mu\text{m}$ )中底栖有孔虫群落组成均可以有效地指示海水性质的变化, Schönfeld 等(2012)认为> 125  $\mu\text{m}$  是最适宜尺寸。底栖有孔虫作为指示种在应用过程中需注意以下两点: (1)作为指示种, 其在整个群落中具有较高丰度, 一般为优势种, 若仅少量出现, 则生态指示意义不大, 深海底栖有孔虫多为世界性种, 不能盲目地以某属种的出

现作为水团的标志; (2)指示种具有区域局限性, 同一属种在不同海域可能指示不同水团, 比如在北大西洋 *C. wuellerstorfi* 是 NADW 的指示种, 而在太平洋该种指示了太平洋深层水(PDW) (Gofas, 1978)。因此, 在恢复古水团时, 应结合研究区已有的研究资料进行综合分析, 切勿用一个海域的资料去解释其他海域的水团信息。

### 3 底栖有孔虫反映海水物理化学性质变化

海水溶解氧含量和有机质通量是控制底栖有孔虫群落组成和底栖有孔虫在沉积物中分布的两个重要参数(Phleger and Soutar, 1973; Lutze and Coulbourn, 1984; Caralp, 1985; Corliss and Chen,

1988; Kaiho, 1994)。根据底栖有孔虫在沉积物中生活的深度,可将其划分为四类:表生种、浅内生种、中层内生种和深内生种(Corliss, 1985, 1991; Corliss and Chen, 1988; Corliss and Emerson, 1990; Barmawidjaja *et al.*, 1992; De Stigter *et al.*, 1998)。需要指出的是,底栖有孔虫是表生种还是浅、中、深内生种应由它们在沉积物中生活的平均深度来定义(Jorissen *et al.*, 1995)。之所以用平均深度(ALD; Shirayama, 1984),是因为底栖有孔虫微生物是对环境变化的动态适应(Linke and Lutze, 1993)。这样的动态适应受到诸如季节性食物供应等因素的影响(Barmawidjaja *et al.*, 1992)。Jorissen 等(1995)总结了海水溶解氧含量、营养力和沉积物中底栖有孔虫分布的关系,建立了TROX模型(图2)。该模型显示,在海水贫营养即有机质通量低的环境中,匮乏的食物仅能维持表生种以及少量浅内生种的生存;随着海水营养力逐渐增强,在较高的有机质通量尚不足以消耗大量溶解氧的情况下,沉积物中充足的  $O_2$  和多余的食物使有孔虫的生存空间变大,浅内生种的丰度大大增加,深内生种也开始大量产出;当海水富

营养时,有机质分解会消耗大量溶解氧,此时溶解氧含量成为限制底栖有孔虫生存的最大因素。沉积物的氧化-还原界面变浅,低氧含量仅能支撑对  $O_2$  需求不多的深内生种生存。并且,这些深内生种会随着氧化-还原界面变浅而逐步向上迁移。海水溶解氧含量、有机质通量和底栖有孔虫分布等三者存在的上述关系奠定了利用底栖有孔虫恢复古海水溶解氧含量和有机质通量的理论基础。

### 3.1 底栖有孔虫重建古海水有机质通量变化

$CO_2$  作为导致全球变暖的最主要的温室气体,其在大气中的浓度高度依赖于海洋生物泵的效率。而驱动海洋生物泵的关键因素就是海洋初级生产力和有机质输出的效率。在海水混合层生成的有机质向大洋深部输出即为有机质通量。有机质通量是海洋异养生物重要的结构元素之一,它维系着大部分底栖生物的生存与繁衍(Van der Zwaan *et al.*, 1999)。基于底栖有孔虫的有机质通量的指标主要包括底栖有孔虫堆积速率(BFAR)和“U+B”含量。

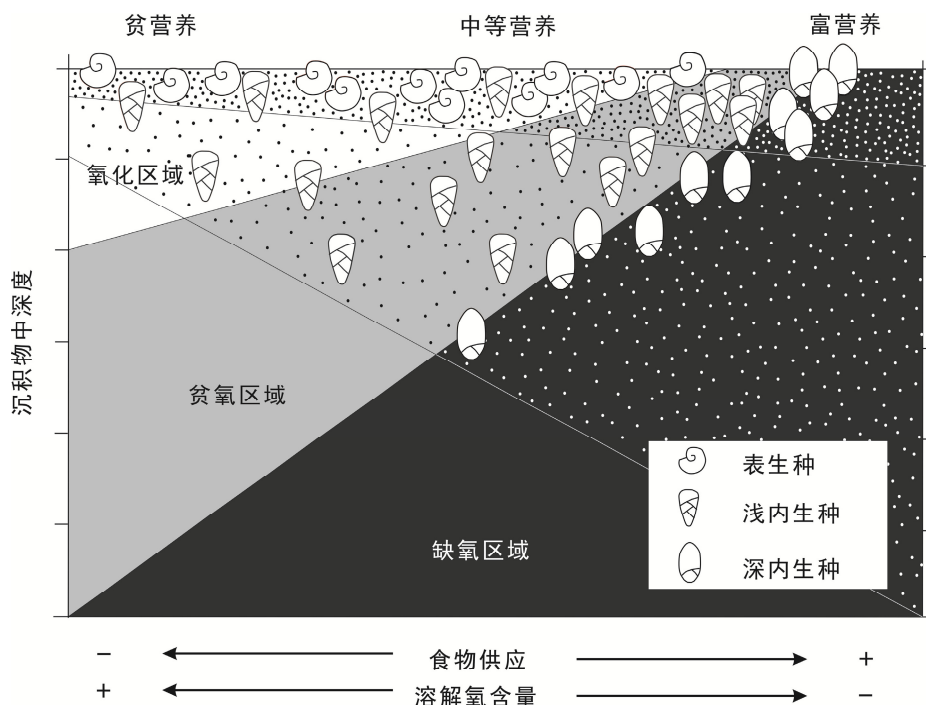


图2 深海底栖有孔虫在沉积物中的分布与海水溶解氧含量和营养力三者之间关系的 TROX 模型(据 Jorissen 等, 1995 和 De Stigter, 1996 修改)

Fig. 2 TROX model about the relationship among benthic foraminiferal distribution in sediments, dissolved oxygen content and trophic levels (after Jorissen *et al.*, 1995; De Stigter, 1996 with modifications)

Herguera 和 Berger (1991)推算, 每 1 mg 有机碳输入海底, 就有一枚尺寸大于 150  $\mu\text{m}$  的底栖有孔虫生成。沉积物中底栖有孔虫密度与有机碳含量呈显著正相关使得 BFAR 成为恢复有机质通量的可靠指标。De Stigter 等(1998)对活体底栖有孔虫的调查研究也发现当有机质通量增加时底栖有孔虫现存量也随之增多。BFAR 的计算公式(Herguera, 1992)如下:

$$\text{BFAR}(\text{cm}^{-2}\text{ky}^{-1}) = N(\text{/g}) \times \text{SR}(\text{cm/ky}) \times \text{BD}(\text{g/cm}^3)$$

$N$  表示每 g 干沉积物中底栖有孔虫的数量;  $\text{SR}$  表示线性沉积速率;  $\text{BD}$  表示干样密度。BFAR 指的是每千年每  $\text{cm}^2$  的沉积物中底栖有孔虫个数, BFAR 值越高, 指示有机质通量越高。Jennions 等(2015)对 1.8 Ma 前后始新世极热期(ETM2)东南大西洋两邻近钻孔(水深分别为 1500 m 和 3600 m)的底栖有孔虫进行研究, 发现在 ETM2 峰值期较浅站位比较深站位的底栖有孔虫分异度和 BFAR 下降的更迅速更剧烈, 推测底栖有孔虫群落在这两钻孔中的差异是由洋流变化引起的中层水更显著的变暖致使营养供应大幅减少造成的。“U+B”含量指的是 *Uvigerina peregrina* 和 *Bulimina aculeata* 占整个底栖有孔虫群落的比例。大量研究表明 *U. peregrina* 和 *B. aculeata* 常见于有机质含量高的沉积物中(Seiglie, 1968; Van der Zwaan, 1982; Jorissen *et al.*, 1992; Bernhard and Sen Gupta, 1999)。Jian 等(1999)也发现这两个种的分布主要受到有机碳通量的控制, 尤其当有机碳通量超过  $3.5 \text{ g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  时, 它们的丰度和堆积速率均很高。在末次冰期极盛期, “U+B”高含量指示南海南部海底有机碳含量增加, 推测可能与冬季风活动加剧以及低海平面带来的陆源营养物增加有关。

虽然 BFAR 和 “U+B” 含量已被广泛用于重建海水营养力变化, 但在应用中还存在一些问题。将 BFAR 作为有机质通量的指标是 Herguera 和 Berger (1991)基于从氧化海水环境中取得的样品提出的, 如果利用取自贫氧环境的样品, 那么 BFAR 与有机碳含量的相关性很可能被打破(Van der Zwaan and Jorissen, 1991)。Den Dulk 等(2000)分别对位于阿拉伯海北部现代低氧区(OMZ,  $[\text{O}_2] < 0.05 \text{ mL/L}$ )以及该区之下( $[\text{O}_2]$ 约为  $0.9 \text{ mL/L}$ )

的两个钻孔的沉积物进行研究时发现, 位于 OMZ 钻孔的 BFAR 值与有机碳含量并无相关性, 并且在部分时段当有机碳含量较高时 BFAR 值反而很低, 在很大程度上反映了 BFAR 值受到低溶解氧含量的影响。而位于 OMZ 之下的钻孔的 BFAR 值与有机碳含量具有一致的变化趋势。因此, 在缺氧及贫氧环境( $< 0.3 \text{ mL/L}$ ) BFAR 指标需谨慎用。在南海, “U+B” 含量可以可靠地反映海底有机质通量的变化(Jian *et al.*, 1999), 该指标能否应用于其他海域还需结合其海域已有的研究资料。

### 3.2 底栖有孔虫指示底层水溶解氧含量变化

底层水溶解氧在调节有机碳的循环和保存(Dauwe *et al.*, 2001; Koho *et al.*, 2013), 以及控制底栖生态系统的结构和生物多样性方面发挥着重要作用(Levin, 2003; Levin *et al.*, 2009)。重建古海洋溶解氧水平有助于理解大洋环流史、气候变化、生物灭绝原因以及海洋生物演化(Kaiho, 1994)。

海水溶解氧含量的高低在一定程度上决定了底栖有孔虫属种的存在与否(Van der Zwaan *et al.*, 1999)。当海水溶解氧含量高时, 底栖有孔虫的属种分异度也相对较高; 反之, 在低溶解氧含量环境下, 底栖有孔虫的属种分异度也随之偏低(Den Dulk *et al.*, 1998)。底栖有孔虫对底层水溶解氧含量的变化反应灵敏, 在不同的溶解氧水平之下底栖有孔虫的类型也不同, Kaiho(1994)将除胶结质壳外的所有钙质底栖有孔虫分为三大类: 贫氧环境(dysoxic,  $0.1 < [\text{O}_2] < 0.3 \text{ mL/L O}_2$ )指示种、次氧化环境(suboxic,  $0.3 < [\text{O}_2] < 1.5 \text{ mL/L O}_2$ )指示种以及氧化环境(oxic,  $[\text{O}_2] > 1.5 \text{ mL/L O}_2$ )指示种, 并提出了底栖有孔虫溶解氧指标(BFOI)的计算公式, 如下:

$$\text{BFOI} = O / (O + D) \times 100 (O > 0)$$

$$\text{BFOI} = [S / (S + D) - 1] \times 100 (O = 0)$$

其中  $O$ 、 $D$ 、 $S$  分别代表一个样品中 oxic 指示种、dysoxic 指示种以及 suboxic 指示种的数量。BFOI 与海水溶解氧浓度显著正相关, 相关性系数高达  $\sim 0.9$  (Kaiho, 1999; 图 3), 说明 BFOI 可作为重建古海水溶解氧水平的有力指标。Drinia 等(2003)对希腊 Gavdos 岛上塞拉瓦尔阶长 112 m 的





### 3.3 底栖有孔虫指示底流水动力变化

相比于水体营养状况和含氧量,深海底流水动力对底栖有孔虫分布影响的研究相对较少,其主要原因可能在于深海底流流速一般比较滞缓,对有孔虫分布的影响也相应较弱,故很少引起学者们的注意。但在靠近直布罗陀海峡处存在全球最快的温盐底层流——地中海溢流(MOW),其流速高达 3 m/s (Ambar and Howe, 1979),即使在远离直布罗陀海峡的葡萄牙西岸也保持相当高的流速,约 0.12 m/s (Zenk and Armi, 1990)。高能 MOW 作用于沉积物-水界面,增强了水体湍流度,强烈影响了悬浮物载荷(Grousset *et al.*, 1988),从而影响底栖有孔虫的分布。所以 MOW 对底栖有孔虫分布的影响在某种意义上就是海水营养力对底栖有孔虫影响的衍生结果。

Schönfeld (1997, 2002)对受到 MOW 影响的卡迪斯湾和葡萄牙岸外的大量表层沉积物中的活体底栖有孔虫群落进行调查发现,栖息在较高底质(至少高出沉积物表面 0.5 cm)上的底栖有孔虫在 MOW 路径所到之处非常丰富,而在不受 MOW 影响的区域却极少,这类底栖有孔虫主要包括 *Cibicides lobatulus*、*Cibicides refulgens*、*Discanomalina coronata*、*Discanomalina semipunctata*、*Hanzawaia concentrica*、*Vulvulina pennatula*、*Spiroplectinella wrightii*、*Textularia pseudogramen* 和 *Planulina ariminensis* 等,被称为“elevated epibenthos”,即栖息在高底质上的表生底栖有孔虫。高的底质穿过水体黏滞层,增加的流速和剪切应力为这些表生底栖有孔虫带去大量食物(Linke and Lutze, 1993)。“Elevated epibenthos”组合丰度与溢出流强度的正相关关系使之可以作为重建 MOW 强度的重要指标(Schönfeld and Zahn, 2000; Schönfeld, 2002)。基于该指标,研究揭示末次冰期 MOW 的深度比现在下沉约 700 m (Schönfeld and Zahn, 2000); MOW 上部核心区(600–900 m 水深)的强度在冰阶-间冰阶时间尺度上具有显著周期性,表现为在冰阶增加,在间冰阶减弱(Singh *et al.*, 2015); MOW 下部核心区(1000–1500 m 水深)的强度在过去 90 万年以来具有间冰期比冰期强的变化规律(Guo *et al.*, 2017)。

“Elevated epibenthos”组合在恢复 MOW 强度上具有重要作用,该指标能够应用于其他海域的水动力重建还有待研究。

## 4 底栖有孔虫壳体稳定同位素

### 4.1 底栖有孔虫壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 建立氧同位素地层框架以及重建地质时期全球气候变化趋势

海洋生物壳体  $\delta^{18}\text{O}$  的变化主要是温度效应和冰期效应共同作用的结果(Epstein *et al.*, 1953)。冰期效应占主导地位(Shackleton and Opdyke, 1973),是各海洋钻孔中底栖有孔虫壳体的  $\delta^{18}\text{O}$  呈现出同步变化的主要原因,这为稳定氧同位素作为地层划分对比的工具奠定了理论基础。Hays 等(1976)对南印度洋深海沉积物柱状样的有孔虫氧同位素记录进行频谱分析,发现该记录的周期与米兰科维奇预测的地球轨道参数周期一致。这使得米兰科维奇理论得到广泛认可。随后,天文调谐法(Morley and Hays, 1981)应运而生,并直接促成了氧同位素地层学的建立。目前,常用的氧同位素地层标尺有 Imbrie 等(1984)、Prell 等(1986)以及 Lisiecki 和 Raymo (2005)。将研究区有孔虫壳体  $\delta^{18}\text{O}$  曲线与  $\delta^{18}\text{O}$  标准曲线进行对比,确定相邻氧同位素界线处深度对应的年龄,利用内插法即可获得每个沉积物样品对应的年龄,即确立了研究区的地层年代框架。

底栖有孔虫壳体  $\delta^{18}\text{O}$  在一定程度上还反映了大洋深层水温的变化,进而有助于探讨全球气候变化的趋势。Zachos 等(2001)从文献中搜集了不同地质时间段的 40 多个取自全球各大洋的 DSDP 和 ODP 站位的底栖有孔虫  $\delta^{18}\text{O}$  数据,并将其合成一条完整的新生代全球深水  $\delta^{18}\text{O}$  记录。该记录显示 6500 万年以来全球气候在逐渐变冷,这与 Emiliani (1955)以及 Shackleton 和 Kennett (1975)的研究结果是一致的。全球气候在始新世出现长达约 1700 万年的变冷时期。由于这段时期内地球处于无冰期(Miller *et al.*, 1987),所以底栖有孔虫  $\delta^{18}\text{O}$  变化直接反映了底层水温度的变化,全球大洋深层水温度从  $\sim 12^\circ\text{C}$  降至  $\sim 4.5^\circ\text{C}$ 。漫长的降温之后,全球气候发生了三次大的跃变,对应于底栖有孔虫  $\delta^{18}\text{O}$  的三次显著正漂移,分别是始新世/

渐新世之交, 南极海冰大规模形成时期; 中中新世, 南极大陆冰盖形成时期; 以及晚上新世, 北半球冰盖开始形成时期。

当我们需要获取一条连续的底栖有孔虫壳体  $\delta^{18}\text{O}$  记录时需注意, 即使生活在同样的物理化学环境下, 不同有孔虫属种的稳定同位素组成也有较大差异(Grazzini, 1976)。若该种在深海钻孔中非连续出现时, 可在缺失它的层位选取别的属种来代替并将  $\delta^{18}\text{O}$  值校正到同一属种水平上。关于校正不同属种间  $\delta^{18}\text{O}$  值的研究有很多, 具体可参考 Shackleton 和 Hall (1984)、Zahn 等(1987)、Kaboth 等(2017)。其次, 即使选择同一属种, 若个体大小差异较大也会造成稳定同位素组成的较大差异(Broecker, 1982), 在研究中应尽量选取尺寸相近的个体。此外, 在重建底层水古温度时还需要考虑海水自身  $\delta^{18}\text{O}$  的影响, 无冰期和冰期海水  $\delta^{18}\text{O}$  值分别为  $-1.2\text{‰}$  (Shackleton and Kennett, 1975), 和  $-0.28\text{‰}$  (现代海水  $\delta^{18}\text{O}$  平均值; Craig, 1965)。

#### 4.2 $\delta^{13}\text{C}$ 重建大洋深水环流模式

由于表生底栖有孔虫壳体在钙化过程中始终与海水保持同位素的平衡状态, 故其成为记录大洋深层水团  $\delta^{13}\text{C}$  的重要载体(Zahn *et al.*, 1986)。表生底栖有孔虫的  $\delta^{13}\text{C}$  是全球效应(如陆地植被面积或陆架有机碳埋藏)以及深水环流效应(如深水团  $\delta^{13}\text{C}$ 、深水团在不同海盆中的滞留时间或 NADW 与 AABW 混合比例的变化)的综合反映。由于全球效应只会改变整个大洋的  $\delta^{13}\text{C}$  平均值, 因此, 利用底栖有孔虫  $\delta^{13}\text{C}$  的区域梯度变化可以重建深部大洋环流模式的重要特征(Curry *et al.*, 1988)。

底栖有孔虫  $\delta^{13}\text{C}$  已被广泛应用于重建过去大西洋的水团分布(Curry *et al.*, 1988; Duplessy *et al.*, 1988; Sarnthein *et al.*, 1994; Mackensen *et al.*, 2001; Bicker and Mackensen, 2004; Curry and Oppo, 2005; Hesse *et al.*, 2011), 其中对东大西洋的研究更为深入。Duplessy 等(1988)利用末次冰期极盛期大西洋  $60^{\circ}\text{N}$ – $45^{\circ}\text{S}$  深水区 34 个钻孔表生种 *Cibicides* spp. 壳体  $\delta^{13}\text{C}$  值, 推测 3000 m 之下的深层水主要来自南大洋, 北大西洋深层水仅在  $40^{\circ}\text{N}$  以北生成,  $45^{\circ}\text{N}$ – $15^{\circ}\text{S}$  区域的中层水体

被高  $\delta^{13}\text{C}$  值的冰期北大西洋中层水 GNAIW 占据。Sarnthein 等(1994)重建了过去三万年以来东大西洋( $70^{\circ}\text{N}$ – $50^{\circ}\text{S}$ )可能存在的三种不同的深水环流模式:

(1) 全新世/间冰期模式, 与现代深水环流模式相似, 适用于全新世、新仙女木期(YD)和氧同位素(MIS) 3/2;

(2) 冰期模式, 适用于 MIS 2 期, 表现为  $35^{\circ}\text{N}$  以北以高  $\delta^{13}\text{C}$  的水体为主, 该水体从 Rockall 高原开始下沉直至 3600 m 水深, 且下沉过程中  $\delta^{13}\text{C}$  值逐渐降低, 分布范围为  $45^{\circ}\text{N}$ – $35^{\circ}\text{N}$ , 与 Duplessy 等(1988)的结论十分相近。在  $35^{\circ}\text{N}$ – $10^{\circ}\text{S}$ , 2000–3500 m 水深  $\delta^{13}\text{C}$  进一步降低, 是受到大量富营养的 AABW 水团稀释的结果。3500 m 水深以下由 AABW 水团占据, 其分布范围可向北追溯至  $50^{\circ}\text{N}$ ;

(3) 冰融水模式, 以 2000 m 水深以下水体通风差为特征, 很可能来自通风差的南大洋深层水, 适用于终止期 Ia 和 Ib 早期。

海气交换过程是影响海水碳同位素组成的重要因素之一(Charles *et al.*, 1993; Lynch-Stieglitz and Fairbanks, 1994), 底栖有孔虫壳体的  $\delta^{13}\text{C}$  不单反映生物地球化学过程中的同位素变化, 还包括海气交换过程中的同位素信息  $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$  (Broecker and Maier-Reimer, 1992), 这为利用底栖有孔虫壳体的  $\delta^{13}\text{C}$  重建古洋流变化带来不确定因素。其次是底栖有孔虫微生境的影响, 只有表生种在碳酸钙壳体沉淀过程中才会与周围海水达到同位素平衡, 内生种  $\delta^{13}\text{C}$  则与沉积物中孔隙水的  $\delta^{13}\text{C}$  密切相关(Woodruff *et al.*, 1980; Grossman, 1984)。与  $\delta^{18}\text{O}$  一样, 选取的有孔虫个体大小需尽量保持一致; 不同属种间  $\delta^{13}\text{C}$  值的校正可参考 Shackleton 和 Hall (1984)、Zahn 等(1987)、Kaboth 等(2017)。溶解作用会导致底栖有孔虫壳体  $\delta^{13}\text{C}$  值偏低(McCorkle *et al.*, 1995), 在测试时尽量选择未被溶解或溶解程度极弱的壳体。另外, “植物碎屑效应”(Phytodetritus effect; Mackensen and Bickert, 1999)也是影响  $\delta^{13}\text{C}$  重建古洋流的一个重要因素。在季节性生物勃发区, 快速沉降的有机质颗粒会在沉积物-水界面之上形成植物碎屑层(Gooday, 1988), 表生种在该层内迅速生长使得壳体产生



强烈的同位素分馏,从而导致其  $\delta^{13}\text{C}$  值比无植物碎屑层时的值要低(McConnaughey *et al.*, 1997)。这可能是造成 Oppo 等(1990)认为末次冰期极盛期南大洋比赤道太平洋深层水更富营养的重要原因。

## 5 底栖有孔虫壳体微量元素

当有孔虫的碳酸钙壳体从海水中沉淀出来时,壳体会直接从海水中吸收微量元素,因此有孔虫壳体成分可以反映海水组成以及碳酸钙壳体析出过程中海水的物理、化学和生物环境。根据与古环境之间的关系,Lea (2003)将微量元素分为四类:

(1) 营养力指标如 Cd 和 Ba, 可提供海水营养状况、碳和碳酸盐水平等信息;

(2) 物理环境指标如 Mg、Sr、F、B, 主要反映海水物理性质变化(温度、压强等);

(3) 化学环境指标如 Li、U、V、Sr、Nd, 用于指示海水化学性质的变化;

(4) 成岩作用指标如 Mn, 反映沉积过程中的环境变化。本文主要选取 Cd、Mg、Mn 三种微量元素与 Ca 的比值, 来讨论它们在重建古环境方面的具体应用, 以及需要注意的问题。

### 5.1 Cd/Ca 指示底层水营养力

有孔虫壳体的 Cd/Ca 比值与海水的 Cd/Ca 比值之间存在一定系数关系  $D_{\text{Cd}}$ ,  $D_{\text{Cd}}$  是深度的函数, 已知  $D_{\text{Cd}}$  那么有孔虫壳体的 Cd/Ca 比值可以记录海水的 Cd/Ca 比值以及  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度(Boyle, 1992)。海水中  $\text{Cd}^{2+}$  与 P 随着有机质沉降而脱离表层水体, 而后随着有机质的再矿化而被释放到大洋深部, 两者分布模式十分接近, 其含量变化均表现为在表层很低, 随着深度增加而逐渐升高, 在中层水达到最大, 随后保持相对恒定(Boyle, 1976)。  $\text{Cd}^{2+}$  与 P 的含量在全球范围内存在线性关系(Boyle, 1976, 1988; Elderfield and Rickaby, 2000), 而 P 是海水初级生产力的重要营养元素, 因此有孔虫壳体的 Cd/Ca 比值可用于指示地质历史上海水的营养水平, 进而重建古洋流变化(Boyle and Keigwin, 1982; Boyle, 1988)。与 AABW 相比, NADW 的 Cd 离子浓度更低。底栖有孔虫壳体 Cd/Ca 比值揭示

在新仙女木期 (YD), 北大西洋海区 NADW 形成减弱, 而 GNAIW 活动加强(Boyle and Keigwin, 1987)。这一结论也通过底栖有孔虫壳体  $\delta^{13}\text{C}$  的变化得到印证(Boyle and Keigwin, 1987; Duplessy *et al.*, 1988)。

然而, 利用底栖有孔虫 Cd/Ca 比值重建古环境也受到诸多因素的影响, 它们是: (1) 吸收系数  $D_{\text{Cd}}$  受海水碳酸盐饱和度的影响(Mccorkle *et al.*, 1995), 当有孔虫碳酸钙壳体发生溶解时, 会优先丢失壳体中的 Cd, 导致 Cd/Ca 比值降低; (2) 在缺氧环境下, 海水中的  $\text{Cd}^{2+}$  会与  $\text{S}^{2-}$  结合形成 CdS 沉淀, 在此情况下如果仍用 Cd/Ca 比值作为营养力指标, 会导致结果偏低(Wefer, 1999); (3) Cd 在水体中滞留时间短, 仅 5 万年(Bruland, 1980), 超过 5 万年的研究记录可能无法可靠地重建底层水营养力。

### 5.2 Mg/Ca 指示底层水温度

温度是水团重要的物理参数之一, 识别古洋流、古水团从某种意义上讲就是判别古水温, 因为水温梯度是洋流存在的必要条件。我们可以从古水温的平面分布再造古洋流、古水团格局, 从古水温的垂向(时间上)变化判断古气候变迁。海水温度已成为古海洋学研究中一项至关重要的基础资料。

有孔虫的碳酸钙壳体在结晶过程中, 其壳体中的 Mg 替换 Ca 是吸热过程。实验发现随着温度升高, 底栖有孔虫壳体中 Mg/Ca 比值也逐渐增加(Izuka, 1988)。底栖有孔虫壳体 Mg/Ca 比值的变化受温度主导使之成为重建底层水温度的可靠指标。底栖有孔虫 Mg/Ca 比值与温度的经验公式有两种: 指数函数关系(Rosenthal *et al.*, 1997; Lear *et al.*, 2002; Martin *et al.*, 2002; Rathmann *et al.*, 2004), 和线性函数关系(Toyofuku *et al.*, 2000; Cacho *et al.*, 2006; Marchitto, 2007)。到目前为止, 已建立了 *Cibicides* spp.、*Planulina ariminensis*、*Planulina* spp.、*Uvigerina* spp.、*Oridorsalis umbonatus*、*Melonis barleeanum*、*Melonis pomilioides*、*Gyrogonoides* spp. 等多个底栖有孔虫属种 Mg/Ca 比值与底层水温度的经验公式(Elderfield *et al.*, 2006)。Lear 等(2000)采用 Rosenthal 等(1997)

的 Mg/Ca-温度经验公式,重建了过去 50 万年以来全球深层水温度变化记录。该温度记录显示在过去 50 万年以来全球深层水温度降低了约 12°C。结合底栖有孔虫  $\delta^{18}\text{O}$  数据,提取了过去冰盖体积变化的重要信息,揭示地球上首次重要的陆地冰盖扩张发生在早渐新世 34 Ma,且冰盖扩张同时并未见底层水温度降低。Martin 等(2002)利用 *Cibicidoides* Mg/Ca 记录估算了过去 30 万年以来热带大西洋东部深水区(~4 km 水深)温度变化,结果显示在间冰期温度高,在冰期温度低,且冰期-间冰期温度差为 2–4°C,与 Labeyrie 等(1987)的估算结果相当。

有孔虫 Mg/Ca 比值在重建底层水古温度方面发挥了重要作用,不但灵敏度高(误差 $\pm 1.1^\circ\text{C}$ ; Lear *et al.*, 2002),更重要的是结合同一样品中同一有孔虫属种的  $\delta^{18}\text{O}$  还可以获取全球冰量变化和区域海水盐度信息(Lea *et al.*, 2000; Cacho *et al.*, 2006)。但同时有孔虫 Mg/Ca 比值重建古温度的准确性也受到多种因素的限制,在保证正确选取有孔虫属种、大小,排除壳体自身因素(如次生壳或富镁方解石增生等)以及实验室清洗过程中的影响等的前提下,其限制因素主要来自这几个方面:(1)海水 Mg/Ca 比值的影响。在地质历史上海水 Mg/Ca 比值是不断变化的,考虑到现代海水的 Mg/Ca 比值是一定值(5.17 mol/mol; Bruland, 1983),  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  在大洋中的滞留时间分别为~1 Ma 和 13–17 Ma (Broecker and Peng, 1982),因此 Mg/Ca 比值估温法只能较精确地重建晚第四纪以来海水的温度变化;(2)有孔虫在生长过程中对 Mg 的吸收受到海水碳酸盐饱和度的影响。Elderfield 等(2006)发现当温度低于 3°C 时,碳酸盐饱和度迅速下降,且每降低 1  $\mu\text{mol/kg}$ , *Cibicidoides wuellerstorfi* 的 Mg/Ca 比值降低~0.01 mmol/mol;(3)海水盐度的影响。当盐度过高或过低时,盐度主导了 Mg/Ca 比值的变化(Nürnberg *et al.*, 1996);(4)不同的经验公式适用于不同属种,不同的温度范围和不同区域。经验公式选取不当,会对估算结果带来很大影响。Cacho 等(2006)利用 Lear 等(2002)提出的经验公式估算西地中海深层水温度,发现温度估值总比实测的平均值低~5°C。地中海是半封闭海盆,有其独特的物理化

学条件,因此需要应用在地中海建立的经验公式重建古温度变化。

### 5.3 Mn/Ca 指示沉积物孔隙水和底层水溶解氧含量变化

古海洋溶解氧含量的估算方法有很多,主要包括沉积物中生物扰动强度(Savrda and Bottjer, 1986)、沉积硫/有机碳比值(Berner and Raiswell, 1983)、硫同位素(Kajiwara and Kaiho, 1992)、稀土元素浓度(Anderson *et al.*, 1989)以及之前提到的底栖有孔虫溶解氧指标 BFOI (Kaiho, 1994)等。但这些方法有一个共同的缺点:只能定性反映海水溶解氧的一般状态,即氧化、次氧化、贫氧和缺氧,而不能定量重建海水溶解氧含量。Koho 等(2015)指出结合底栖有孔虫生态和壳体 Mn/Ca 比值可以定量反演古海洋溶解氧含量变化。

当底层水充氧时, Mn 以氧化物  $\text{MnO}_2$  或氢氧化物  $\text{MnOOH}$  的形式包裹沉积物颗粒并随之运输至海底(Finney *et al.*, 1988)。在沉积物-水界面以下,随着深度增加,孔隙水中  $\text{O}_2$  浓度降低,  $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$  被还原成溶于水的  $\text{Mn}^{2+}$  (Froelich *et al.*, 1979),使得深部沉积物孔隙水中  $\text{Mn}^{2+}$  浓度增加。相反,当底层水贫氧时,孔隙水中的  $\text{Mn}^{2+}$  会向上扩散并释放到上层水体中,从而导致沉积物孔隙水中  $\text{Mn}^{2+}$  被耗尽(Van der Weijden *et al.*, 1999; Law *et al.*, 2009)。有孔虫壳体在钙化过程中会从周围环境中吸收  $\text{Mn}^{2+}$ ,并且一旦被固定在有孔虫壳体中,就不易受外界氧化还原环境的影响(Schenau *et al.*, 2002),因此,我们可以根据底栖有孔虫壳体 Mn/Ca 比值判断孔隙水中  $\text{Mn}^{2+}$  浓度变化,从而反推孔隙水中  $\text{O}_2$  浓度,并进一步获悉底层水溶解氧含量的变化。Koho 等(2015)对比阿拉伯海多个底栖有孔虫属种 Mn/Ca 比值以及底层水溶解氧含量,发现中层内生种 *Melonis barleeianum* 的 Mn/Ca 比值与底层水溶解氧含量具有显著的线性相关性,这表明底栖有孔虫壳体 Mn/Ca 比值有望成为重建深海底层水溶解氧含量变化的重要工具(Koho *et al.*, 2015, 2017)。除了深海区,荷兰 Grevelingen 湖和中国长江河口区的研究分别表明底栖有孔虫 *Ammonia tepida* 和 *Florilus decorus* 壳体的 Mn/Ca 比值也可以有效地

指示底层水的溶解氧状况,并且同一个壳体连续不同房室的 Mn/Ca 比值变化很可能反映了有孔虫个体在整个生命过程中周围水体溶解氧的变化(Petersen *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2019), 这为了解过去低氧区溶解氧含量的季节性变化提供了重要参考。

虽然早在十多年前已有学者尝试将底栖有孔虫 Mn/Ca 比值与底层水溶解氧联系起来(Reichert *et al.*, 2003), 但 Mn/Ca 比值真正被意识到可以作为指示底层水溶解氧含量变化的指标得益于激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析技术的广泛应用。Mn/Ca 比值的应用研究目前还处于发展阶段, 作为重建底层水溶解氧的新兴手段, 在应用时应注意两个方面: (1)应利用 LA-ICP-MS 技术进行 Mn/Ca 比值测试。Guo 等(2019)通过对比实验发现, 即使对有孔虫壳体采取严格的物理和化学方法的清洗, 利用传统的测试手段 ICP-OES 或 ICP-MS 获得的有孔虫壳体的 Mn/Ca 比值只能作为检测壳体是否清洗干净的指标。而 LA-ICP-MS 技术是对有孔虫壳体倒数第二个房室进行激光剥蚀取样和测试, 即便仅对壳体进行简单的物理清洗也可以有效地剔除壳体外层 MnCO<sub>3</sub> 增生对 Mn/Ca 比值结果的干扰, 从而获得更精确的有孔虫壳体 Mn/Ca 比值; (2)不是所有底栖有孔虫的 Mn/Ca 比值与溶解氧含量都具有相关性(Koho *et al.*, 2015), 应根据已有的调查研究合理地选取底栖有孔虫属种。

## 6 结 论

深海底栖有孔虫及其壳体稳定同位素( $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$ )、微量元素与钙的比值(如 Mg/Ca、Cd/Ca、Mn/Ca 等)在指示水团来源、建立氧同位素地层框架、查明新生代全球气候变化趋势、恢复区域深水古洋流模式以及重建底层水物理化学性质(营养力、溶解氧含量、水动力等)等方面发挥着非常重要的作用。但无论是生物指标, 还是稳定同位素、微量元素等地球化学指标, 它们在古海洋学研究中的应用都存在某些限制因素, 如区域局限性、底栖有孔虫生命效应、海水性质等。因此, 在具体研究中, 我们应该对可能

存在的限制因素多加重视, 尽量采用多指标对比的方法, 例如同时利用底栖有孔虫壳体  $\delta^{13}\text{C}$  和 Cd/Ca 比值重建古洋流变化, 以规避这些限制因素对古环境解释带来的影响, 提高古环境重建的可靠性。

致谢 评审专家提出宝贵修改建议, 特此致谢。

## 参考文献 (References)

- Ambar I, Howe M R, 1979. Observations of the Mediterranean outflow-II the deep circulation in the vicinity of the Gulf of Cádiz. *Deep-Sea Research*, 26: 555–568.
- Anderson R F, Leheray A P, Fleisher M Q, Murray J W, 1989. Uranium deposition in Saanich Inlet sediments, Vancouver Island. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 2205–2213.
- Bandy O L, 1960. General correlation of foraminiferal structure with environment. Report of the International Geological Congress, 21<sup>st</sup> Session, Copenhagen, 22: 7–19.
- Barmawidjaja D J, Jorissen F J, Puskarić S, Van der Zwaan G J, 1992. Microhabitat selection by benthic foraminifera in the northern Adriatic Sea. *Journal of Foraminiferal Research*, 22: 297–317.
- Barr F T, Berggren W A, 1981. Lower Tertiary biostratigraphy and tectonics of northeastern Libya. In: Solem M, Buswail M T (eds.), *The Geology of Libya*, vol. 1. London: Academic Press. 163–192.
- Berggren W A, Aubert J, 1983. Paleogene benthic foraminiferal biostratigraphy and paleobathymetry of the Central Ranges of California. United States Geological Survey Professional Paper, 1213: 4–21.
- Berner R A, Raiswell R, 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 855–862.
- Bernhard J M, 1986. Characteristic assemblages and morphologies of benthic foraminifera from anoxic, organic-rich deposits: Jurassic through Holocene. *Journal of Foraminiferal Research*, 16: 207–215.
- Bernhard J M, Sen Gupta B K, 1999. Foraminifera of oxygen-depleted environments. In: Sen Gupta B K (ed.), *Modern Foraminifera*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 201–216.
- Bernstein B B, Hessler R R, Smith R, Jumars P A, 1978. Spatial dispersion of benthic foraminifera in the abyssal central North Pacific. *Limnology and Oceanography*, 23: 401–416.
- Bickert T, Mackensen A, 2004. Last Glacial to Holocene changes in South Atlantic deep water circulation. In: Wefer G, Mulitza S, Ratmeyer V (eds.), *The South Atlantic in the Late Quaternary: Reconstruction of Material Budgets and Current Systems*. Berlin: Springer. 671–695.
- Boyle E A, 1976. On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, 263: 42–44.

- Boyle E A, 1988. Cadmium: chemical tracer of deepwater paleoceanography. *Paleoceanography*, 3: 471–489.
- Boyle E A, 1990. Quaternary deepwater paleoceanography. *Science*, 247: 863–869.
- Boyle E A, 1992. Cadmium and  $\delta^{13}\text{C}$  paleochemical ocean distributions during the Stage 2 glacial maximum. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 20: 245–287.
- Boyle E A, Keigwin L D, 1982. Deep circulation of the North Atlantic over the last 200,000 years: Geochemical evidence. *Science*, 218: 784–787.
- Boyle E A, Keigwin L D, 1987. North Atlantic thermohaline circulation during the past 20,000 years linked to high-latitude surface temperature. *Nature*, 330: 35–40.
- Broecker W S, 1982. Glacial to interglacial changes in ocean chemistry. *Progress in Oceanography*, 11: 151–197.
- Broecker W S, Peng T H, 1982. Tracers in the sea. New York: Lamont-Doherty Geological Observatory, 1–690.
- Bruland K W, 1980. Oceanographic distribution of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 47: 176–198.
- Bruland K W, 1983. Trace elements in seawater. In: Riley J P, Chester R (eds.), *Chemical Oceanography*, London: Academic Press. 158–220.
- Cacho I, Shackleton N J, Elderfield H, Sierro F J, Grimalt J O, 2006. Glacial rapid variability in deep-water temperature and  $\delta^{18}\text{O}$  from the Western Mediterranean Sea. *Quaternary Science Review*, 25: 3294–3311.
- Caralp M H, 1985. Quaternary calcareous benthic foraminifers, Leg 80. In: de Graciansky P C, Poag C W, Cunningham R, Loubere Jr P, Masson D G, Mazzullo J M, Montadert L, Müller C, Otsuka K, Reynolds L, Sigal J, Snyder S, Townsend H A (eds.), *Initial reports of the deep sea Drilling Project*, 80: 725–755.
- Corliss B H, 1985. Microhabitats of benthic foraminifera within deep-sea sediments. *Nature*, 314: 435–438.
- Corliss B H, 1991. Morphology and microhabitat preferences of benthic foraminifera from the northwest Atlantic Ocean. *Marine Micropaleontology*, 17: 195–236.
- Corliss B H, Chen C, 1988. Morphotype patterns of Norwegian Sea deep-sea benthic foraminifera and ecological implications. *Geology*, 16: 716–719.
- Corliss B H, Emerson S, 1990. Distribution of Rose Bengal stained deep-sea benthic foraminifera from the Nova Scotian continental margin and Gulf of Maine. *Deep-Sea Research*, 37: 381–400.
- Corliss B H, Martison D G, Keffer T, 1986. Late Quaternary deep-ocean circulation. *Geological Society of America Bulletin*, 97: 1106–1121.
- Craig H, 1965. The measurement of oxygen isotope palaeotemperatures. In: Tongiorgi E (ed.), *Stable isotopes in Oceanographic studies and palaeotemperatures*. Italy: Consiglio Nazionale delle Ricerche, Pisa: Laboratorio di Geologia Nucleare. 161–182.
- Curry W B, Duplessy J C, Labeyrie L D, Shackleton N J, 1988. Changes in the distribution of  $\delta^{13}\text{C}$  of deep water  $\Sigma\text{CO}_2$  between the last glaciation and the Holocene. *Paleoceanography*, 3: 317–341.
- Curry W B, Lohmann G P, 1983. Reduced advection into Atlantic Ocean deep eastern basins during last glaciation maximum. *Nature*, 306: 577–580.
- Curry W B, Oppo D W, 2005. Glacial watermass geometry and the distribution of  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\Sigma\text{CO}_2$  in the western Atlantic Ocean. *Paleoceanography*, 20: PA1017.
- Dauwe B, Middelburg J J, Herman P M J, 2001. Effect of oxygen on the degradability of organic matter in subtidal and intertidal sediments of the North Sea area. *Marine Ecology Progress Series*, 215: 13–22.
- Den Dulk M, Reichert G J, Memon G A, Roelofs E M P, Zachariasse W J, Van der Zwaan G J, 1998. Benthic foraminiferal response to variations in intensity of the oxygen minimum zone in the northeast Arabian Sea. *Marine Micropaleontology*, 35: 43–66.
- Den Dulk M, Reichert G J, van Heyst S, Zachariasse W J, Van der Zwaan G J, 2000. Benthic foraminifera as proxies of organic matter flux and bottom water oxygenation? A case history from the northern Arabian Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 161: 337–359.
- De Stigter H C, 1996. Recent and fossil foraminifera in the Adriatic Sea: distribution patterns in relation to organic carbon flux and oxygen concentration at the seabed. *Geologica Ultraiectina*, 144: 1–254.
- De Stigter H C, Jorissen F J, Van der Zwaan G J, 1998. Bathymetric distribution and microhabitat partitioning of live (Rose Bengal stained) benthic foraminifera along a shelf to deep sea transect in the southern Adriatic Sea. *Journal of Foraminiferal Research*, 28: 40–65.
- Douglas R, Woodruff F, 1981. Deep-sea benthic foraminifera. In: Emiliani C (ed.), *The Sea, The Oceanic Lithosphere*, New York: Wiley. 1233–1328.
- Drinia H, Tsaparas N, Antonarakou A, Goumas G, 2003. Benthic foraminiferal biofacies associated with middle to early Late Miocene oxygen deficient conditions in the eastern Mediterranean. 8<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology Lemnos island, Greece: 191–198.
- Duplessy J C, Shackleton N J, Fairbanks R G, Labeyrie L, Oppo D, Kallel N, 1988. Deepwater source variations during the last climatic cycle and their impact on the global deepwater circulation. *Paleoceanography*, 3: 343–360.
- Elderfield H, Rickaby R E, 2000. Oceanic Cd/P ratio and nutrient utilization in the glacial Southern Ocean. *Nature*, 405: 305–310.
- Elderfield H, Yu Ji-Ming, Anand P, Kiefer T, Nyland B, 2006. Calibrations for benthic foraminiferal Mg/Ca paleothermometry and the carbonate ion hypothesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 250: 633–649.
- Emiliani C, 1955. Pleistocene temperatures. *Journal of Geology*, 63: 538–578.
- Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam H A, Urey H C, 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bulletin of the Geological Society of America*, 64: 1315–1326.
- Finney B P, Lyle M W, Heath G R, 1988. Sedimentation at MANOP site H (eastern Equatorial Pacific) over the past 400,000 years: climatically induced redox variations and their effects on transi-

- tion metal cycling. *Paleoceanography*, 3: 169–189.
- Froelich P N, Klinkhammer G P, Bender M L, Luedtke N A, Heath G R, Cullen D, Dauphin P, Hammond D, Hartman B, Maynard V, 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 1075–1090.
- Gooday A J, 1988. A response by benthic foraminifera to the deposition of phytodetritus in the deep sea. *Nature*, 332: 70–73.
- Gofas S, 1978. Une approche du paléoenvironnement océanique: Les foraminifères benthiques calcaires, traceurs de la circulation abyssale. Brest: Thèse doct. Université de Bretagne Occidentale. 1–149.
- Grazzini C V, 1976. Non-equilibrium isotopic compositions of shells of planktonic foraminifera in the Mediterranean sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 20: 263–276.
- Grossman E L, 1984. Stable isotope fractionation in live benthic foraminifera from the southern California Borderland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 47: 301–327.
- Grousset F E, Joron J L, Biscaye P E, Latouche C, Treull M, Maillet N, Faugères J C, Gonthier E, 1988. Mediterranean Outflow through the Strait of Gibraltar since 18,000 years B. P.: mineralogical and geochemical arguments. *Geo-Marine Letters*, 8: 25–34.
- Guo Qi-mei, Li Bao-hua, Kim J K, IODP Expedition 339 Scientists, 2017. Benthic foraminiferal assemblages and bottom water evolution off the Portuguese margin since the Middle Pleistocene. *Global and Planetary Change*, 150: 94–108.
- Guo Xiao-yi, Xu Bo-chao, Burnett W C, Yu Zhi-gang, Yang Shou-ye, Huang Xiang-tong, Wang Fei-fei, Nan Hai-ming, Yao Peng, Sun Feng-lin, 2019. A potential proxy for seasonal hypoxia: LA-ICP-MA Mn/Ca ratios in benthic foraminifera from the Yangtze River Estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 245: 290–303.
- Haq B U, Boersma A, 1998. Introduction to marine micropaleontology. Singapore: Elsevier Science. 1–376.
- Hays J D, Imbrie J, Shackleton N J, 1976. Variations in the Earth's orbit: Pacemaker of the Ice Age. *Science*, 194: 1121–1132.
- Herguera J C, 1992. Deep-sea benthic foraminifera and biogenic opal: Glacial to postglacial productivity changes in the western equatorial Pacific. *Marine Micropaleontology*, 19: 79–98.
- Herguera J C, Berger W H, 1991. Paleoproductivity from benthic foraminifera abundance: Glacial to postglacial change in the west-equatorial Pacific. *Geology*, 19: 1173–1176.
- Hesse T, Butzin M, Bickert T, Lohmann G, 2011. A model-data comparison of  $\delta^{13}\text{C}$  in the glacial Atlantic Ocean. *Paleoceanography*, 26: P3220.
- Imbrie J, Hays J D, Martison D G, McIntyre A, Mix AC, Morley J J, Pisias N G, Prell W L, Shackleton N J, 1984. The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine  $\delta^{18}\text{O}$  record. In: Berger A J, Imbrie J, Hays H, Kukla G, Saltzman B (eds.), *Milankovitch and Climate, Part 1*. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company. 269–305.
- Izuka S K, 1988. Relationship of magnesium and other minor elements in tests of *Cassidulina subglobosa* and *C. oriangularata* to physical oceanic properties. *Journal of Foraminiferal Research*, 18: 151–157.
- Jennions S M, Thomas E, Schmidt D N, Lunt D, Ridgwell A, 2015. Changes in benthic ecosystems and ocean circulation in the Southeast Atlantic across Eocene Thermal Maximum 2. *Paleoceanography*, 30: 1059–1077.
- Jian Z, Wang L, 1997. Late Quaternary benthic foraminifera and deep-water paleoceanography in the South China Sea. *Marine Micropaleontology*, 32: 127–154.
- Jian Z, Wang L, Kienast M, Sarnthein M, Kuhnt W, Lin H, Wang P, 1999. Benthic foraminiferal paleoceanography of the South China Sea over the last 40,000 years. *Marine Geology*, 156: 159–186.
- Jorissen F J, de Stigter H C, Widmark J G V, 1995. A conceptual model explaining benthic foraminiferal microhabitats. *Marine Micropaleontology*, 26: 3–15.
- Jorissen F J, Barmawidjaja D M, Puskarić S, Van der Zwaan G J, 1992. Vertical distribution of benthic foraminifera in the northern Adriatic Sea: the relation with the organic flux. *Marine Micropaleontology*, 19: 1–2.
- Kaboth S, de Boer B, Bahr A, Zeeden C, Lourens L J, 2017. Mediterranean Outflow Water dynamics during the past ~570 kyr: Regional and global implications. *Paleoceanography*, 32: 634–647.
- Kaiho K, 1994. Benthic foraminiferal dissolved-oxygen index and dissolved-oxygen levels in the modern ocean. *Geology*, 22: 719–722.
- Kaiho K, 1999. Effect of organic flux and dissolved oxygen on the benthic foraminiferal oxygen index (BFOI). *Marine Micropaleontology*, 37: 67–76.
- Kajiwa Y, Kaiho K, 1992. Oceanic anoxia at the Cretaceous/Tertiary boundary supported by the sulfur isotopic record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 99: 151–162.
- Koho K A, de Nooijer L J, Fontanier C, Toyofuku T, Oguri K, Kitazato H, Reichert G J, 2017. Benthic foraminiferal Mn/Ca ratios reflect microhabitat preferences. *Biogeosciences*, 14: 3067–3082.
- Koho K A, de Nooijer L J, Reichert G J, 2015. Combining benthic foraminiferal ecology and shell Mn/Ca to deconvolve past bottom water oxygenation and paleoproductivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 165: 294–306.
- Koho K A, Garcia R, de Stigter H C, Epping E, Koning E, Kouwenhoven T J, Van der Zwaan G J, 2008. Sedimentary labile organic carbon and pore water redox control on species distribution of benthic foraminifera: a case study from Lisbon-Setubal Canyon (southern Portugal). *Progress in Oceanography*, 79: 55–82.
- Koho K A, Nierop K G J, Moodley L, Middelburg J J, Pozzato L, Soetaert K, Van Der Plicht J, Reichert G-J, 2013. Microbial bioavailability regulates organic matter preservation in marine sediments. *Biogeosciences*, 10: 1131–1141.
- Labeyrie L D, Duplessy J C, Blanc P L, 1987. Variations in mode of formation and temperature of oceanic deep waters over the past 125,000 years. *Nature*, 327: 477–482.
- Law G T W, Shimmield T M, Shimmield G B, Cowie G L, Breuer E



- R, Martyn H S, 2009. Manganese, iron, and Sulphur cycling on the Pakistan margin. *Deep-Sea Research Part II*, 56: 305–323.
- Lea D W, 2003. Trace elements in foraminiferal calcite. *In*: Sen Gupta B K (ed.), *Modern Foraminifera*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 259–277.
- Lea D W, Pak D K, Spero H J, 2000. Climate impact of Late Quaternary equatorial Pacific sea surface temperature variations. *Science*, 289: 1719–1724.
- Lear C H, Elderfield H, Wilson P A, 2000. Cenozoic deep-sea temperatures and global ice volumes from Mg/Ca in benthic foraminiferal calcite. *Science*, 287: 269–272.
- Lear C H, Rosenthal Y, Slowey N, 2002. Benthic foraminiferal Mg/Ca-paleothermometry: a revised core-top calibration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 3375–3387.
- Levin L A, 2003. Oxygen minimum zone benthos: adaptation and community response to hypoxia. *Oceanography and Marine Biology Annual Review*, 41: 1–45.
- Levin L A, Whitcraft C R, Mendoza G F, Gonzalez J P, Cowie G, 2009. Oxygen and organic matter thresholds for benthic faunal activity on the Pakistan margin oxygen minimum zone (700–1100 m). *Deep-Sea Research Part II*, 56: 449–471.
- Linke P, Lutze G F, 1993. Microhabitat preferences of benthic foraminifera—a static concept or a dynamic adaption to optimize food acquisition? *Marine Micropaleontology*, 20: 215–234.
- Lisiecki L E, Raymo M E, 2005. A Plio-Pleistocene Stack of 57 Globally Distributed Benthic  $\delta^{18}\text{O}$  Record. *Paleoceanography*, 20: PA1003.
- Lutze G F, Coulbourn W T, 1984. Recent benthic foraminifera from the continental margin of northwest Africa: community structure and distribution. *Marine Micropaleontology*, 8: 361–401.
- Mackensen A, Bickert T, 1999. Stable carbon isotopes in benthic foraminifera: Proxies for deep and bottom water circulation and new production. *In*: Fischer G, Wefer G (eds.), *Use of Proxies in Paleoceanography: Examples from the South Atlantic*, Berlin: Springer-Verlag, 229–254.
- Mackensen A, Rudolph M, Kuhn G, 2001. Late Pleistocene deep-water circulation in the subantarctic eastern Atlantic. *Global and Planetary Change*, 30: 197–229.
- Marchitto T M, Bryan S P, Curry W B, McCorkle D C, 2007. Mg/Ca temperature calibration for the benthic foraminifer *Cibicides* *pachyderma*. *Paleoceanography*, 22: PA1203.
- Martin P A, Lea D W, Rosenthal Y, Shackleton N J, Sarnthein M, Papenfuss T, 2002. Quaternary deep sea temperature histories derived from benthic foraminiferal Mg/Ca. *Earth and Planetary Science Letters*, 198: 193–209.
- McConnaughey T, Burdett J, Whelan J F, Paull C K, 1997. Carbon isotopes in biological carbonates: respiration and photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 611–622.
- McCorkle D C, Martin P A, Lea D W, Klinkhammer G P, 1995. Evidence of a dissolution effect on benthic foraminiferal shell chemistry:  $\delta^{13}\text{C}$ , Cd/Ca, Ba/Ca, and Sr/Ca results from the Ontong Java Plateau. *Paleoceanography*, 10: 699–714.
- Miller K, Fairbanks R G, Mountain G, 1987. Tertiary oxygen isotope synthesis, Sea level history, and continental margin erosion. *Paleoceanography*, 2: 1–19.
- Morley J J, Hays J D, 1981. Towards a high-resolution, global, deep-sea chronology for the last 750,000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, 53: 279–295.
- Nürnberg D, Bijma J, Hemleben C, 1996. Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 803–814.
- Oppo D W, Fairbanks R G, Gordon A L, Shackleton N J, 1990. Late Pleistocene southern ocean  $\delta^{13}\text{C}$  variability. *Paleoceanography*, 5: 43–54.
- Peterson J, Barras C, Bezos A, La C, de Nooijer L J, Meysman F J R, Mouret A, Slomp C, Jorissen F J, 2018. Mn/Ca intra-test variability in the benthic foraminifer *Ammonia tepida*. *Biogeosciences*, 15: 331–348.
- Phleger F B, Soutar A, 1973. Production of benthic foraminifera in three East Pacific oxygen minima. *Micropaleontology*, 19: 110–115.
- Prell W L, Imbrie J, Martinson D G, Morley J J, Pisias N G, Shackleton N J, Streeter H F, 1986. Graphic correlation of oxygen isotope stratigraphy application to the late Quaternary. *Paleoceanography*, 1: 137–162.
- Rathmann S, Hess S, Kuhnert H, Mulitza S, 2004. Mg/Ca ratios of the benthic foraminifera *Oridorsalis umbonatus* obtained by laser ablation from core top sediments: relationship to bottom water temperature. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5: Q12013.
- Reichart G J, Jorissen F, Anschutz P, Mason P R D, 2003. Single foraminiferal test chemistry records the marine environment. *Geology*, 31: 355–358.
- Rosenthal Y, Boyle E A, Slowey N, 1997. Temperature control on the incorporation of magnesium, strontium, fluorine, and cadmium into benthic foraminiferal shells from Little Bahama Bank: Prospects for thermocline paleoceanography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 3633–3643.
- Sarnthein M, Winn K, Jung S J A, Duplessy J C, Labeyrie L, Erlenkeuser H, Ganssen G, 1994. *Paleoceanography*, 9: 209–267.
- Savrdra C E, Bottjer D J, 1986. Trace-fossil model for reconstruction of paleo-oxygenation in bottom waters. *Geology*, 14: 3–6.
- Schenu S J, Reichart G J, de Lang G J, 2002. Oxygen minimum zone controlled Mn redistribution in Arabian Sea sediments during the late Quaternary. *Paleoceanography*, 17: 10–11.
- Schnitker D, 1974. West Atlantic abyssal circulation during the past 120,000 years. *Nature*, 248: 385–387.
- Schnitker D, 1980. Quaternary deep-sea benthic foraminifera and bottom water masses. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 8: 343–370.
- Schönfeld J, 1997. The impact of the MOW on benthic foraminiferal assemblages and surface sediments at the southern Portuguese continental margin. *Marine Micropaleontology*, 29: 211–236.
- Schönfeld J, 2002. A new benthic foraminiferal proxy for near-bottom current velocities in the Gulf of Cádiz, northeastern Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research I*, 49: 1853–1875.
- Schönfeld J, Alve E, Geslin E, Jorissen F, Korsun S, Spezzaferri S, Members of the FOBIMO group, 2012. The FOBIMO (FORami-

- niferal BIO-MONitoring) initiative—Towards a standardized protocol for soft-bottom benthic foraminiferal monitoring studies. *Marine Micropaleontology*, 94–95: 1–13.
- Schönfeld J, Zahn R, 2000. Late Glacial to Holocene history of the Mediterranean Outflow. Evidence from benthic foraminiferal assemblages and stable isotopes at the Portuguese margin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 159: 85–111.
- Schott W, 1935. Die Foraminiferen in dem äquatorialen Teil des Atlantischen Ozeans. *Deutsche Atlantische Expedition & Meteor*, 1925–1927, 3: 43–134.
- Seiglie G A, 1968. Foraminiferal assemblages as indicators of high organic carbon content in sediments and of polluted waters. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 52: 2231–2241.
- Shackleton N J, Hall M A, 1984. Oxygen and carbon isotope stratigraphy of deep sea during project hole 552A: Plio-Pleistocene glacial history. *Initial Reports of Deep Sea Drilling Project*, 81: 599–609.
- Shackleton N J, Imbrie J, Hall, M A, 1983. Oxygen and carbon isotope record of east Pacific core V19-30: implications for the formation of deep water in the late Pleistocene North Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters*, 65: 233–244.
- Shackleton N J, Kennett J P, 1975. Paleotemperature history of the Cenozoic and the Initiation of Antarctic Glaciation: Oxygen and Carbon isotope analyses in DSDP Sites 277, 279 and 281. *Initial Reports of the DSDP*, 29: 743–755.
- Shackleton N J, Opdyke N D, 1973. Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-238: Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a  $10^5$  year and  $10^6$  year scale. *Quaternary Research*, 3: 39–55.
- Shackleton N J, Opdyke N D, 1976. Oxygen-isotope and paleomagnetic stratigraphy of Pacific Core V28-239: Late Pliocene to Latest Pleistocene. *Memoir of the Geological Society of America*, 145: 449–463.
- Shirayama Y, 1984. Vertical distribution of meiobenthos in the sediment profile in bathyal, abyssal and hadal deep sea systems of the western Pacific. *Oceanologica Acta*, 7: 123–129.
- Singh A D, Rai A K, Tiwari M, Naidu P D, Verma K, Chaturvedi M, Niyogi A, Pandey D, 2015. Fluctuations of Mediterranean Outflow Water circulation in the Gulf of Cádiz during MIS 5 to 7: Evidence from benthic foraminiferal assemblage and stable isotope records. *Global and Planetary Change*, 133: 125–140.
- Streeter S S, 1973. Bottom water and benthonic foraminifera in the North Atlantic—glacial-interglacial contrasts. *Quaternary Research*, 3: 131–141.
- Tachikawa K, Vidal L A, Cornuault M, Garcia M, Pothin A, Sonzogni C, Bard E, Menot G, Revel M, 2015. Eastern Mediterranean Sea circulation inferred from the conditions of S1 sapropel deposition. *Climate of the Past*, 11: 855–867.
- Toyofuku T, Kitazato H, Kawahata H, Tsuchiya M, Nohara M, 2000. Evaluation of Mg/Ca thermometry in foraminifera: Comparison of experimental results and measurements in nature. *Paleoceanography*, 15: 456–464.
- Van der Weijden C H, 1982. Paleoecology of Late Miocene foraminifera. *Utrecht Micropaleontological Bulletin*, 25: 1–202.
- Van der Weijden C H, Jorissen F, 1991. Biofacial patterns in river-induced shelf anoxia. In: Tyson R V, Pearson T H (eds.), *Modern and ancient continental shelf anoxia*. London: Geological Society of Special Publication, 58: 65–82.
- Van der Weijden C H, Reichert G J, Visser H J, 1999. Enhanced preservation of organic matter in sediments deposited within the oxygen minimum zone in the northeastern Arabian Sea. *Deep-Sea Research I: Oceanographic Research Papers*, 46: 807–830.
- Wang Na, Huang Bao-qi, Dong Yi-ting, Xie Xin, 2018. The evolution of deepwater dissolved oxygen in the northern South China Sea since 400 ka. *Palaeoworld*, 27: 301–308.
- Wefer G, Berger W H, Bijma J, Fischer G, 1999. Clues to Ocean History: a brief overview of proxies. In: Fischer G, Wefer G (eds.), *Use of proxies in Paleoceanography: examples from the South Atlantic*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1–68.
- Wilson B, 2007. Benthic foraminiferal paleoecology of the Brasso Formation (Globorotalia fohsi lobata and Globorotalia fohsi robusta [N11–N12] Zones), Trinidad, West Indies: a transect through an oxygen minimum zone. *Journal of South American Earth Sciences*, 23: 91–98.
- Woodruff F, Savin S M, Douglas R G, 1980. Biological fractionation of oxygen and carbon isotopes by recent benthic foraminifera. *Marine Micropaleontology*, 5: 3–11.
- Zachos J, Pagani M, Sloan L, Thomas E, Billups K, 2001. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to Present. *Science*, 292: 686–693.
- Zahn R, Sarnthein M, Erlenkeuser H, 1987. Benthic isotope evidence for changes of the Mediterranean Outflow during the Late Quaternary. *Paleoceanography*, 2: 543–559.
- Zahn R, Winn K, Sarnthein M, 1986. Benthic foraminiferal  $\delta^{13}\text{C}$  and accumulation rates of organic carbon: *Uvigerina peregrina* group and *C. wuellerstorfi*. *Paleoceanography*, 1: 27–42.
- Zenk W, Armi L, 1990. The complex spreading pattern of Mediterranean water off the Portuguese continental slope. *Deep-Sea Research*, 37: 1805–1823.