



南海东北部陆坡区浮游有孔虫壳体的原位微区Mg/Ca分析

张广璐, 杨俊, 龙海燕, 赵彦彦, 邹立, 魏浩天, 刘盛, 杨丹丹, 孙国静

In situ geochemical analysis of Mg/Ca ratios of planktonic foraminifera shells in the northeastern continental slope of the South China Sea

ZHANG Guanglu, YANG Jun, LONG Haiyan, ZHAO Yanyan, ZOU Li, WEI Haotian, LIU Sheng, YANG Dandan, and SUN Guojing

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2021122101>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

南海北部陆坡神狐海域SH-CL38站位的粒度特征及沉积记录

Sediment grain size characteristics of the Core SH-CL38 in the Shenhu area on the northern continental slope of the South China Sea
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 90

南海北部神狐海域SH37岩芯浊流沉积及其物源分析

Turbidity deposits and their provenance: evidence from core SH37 in Shenhu area of the South China Sea
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 101

南海南部浅表层柱状沉积物孔隙水地球化学特征对甲烷渗漏活动的指示

Pore water geochemistry of shallow surface sediments in the southern South China Sea and its implications for methane seepage activities
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 112

东海陆坡—冲绳海槽水体剖面地球化学特征与指示意义

Geochemistry of the water profiles at the slope of East China Sea and Okinawa Trough and its implications
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 102

北康盆地基底卷入断层特征及其对南海南部构造演化的启示

Features of the basement-involved faults in the Beikang Basin and their implications for the tectonic evolution of the southern South China Sea
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(4): 116

构造—沉积耦合过程的数值模拟：以南海北部阳江凹陷为例

Numerical modeling of the coupling between strike-slip faulting and sedimentation: A case from the Yangjiang Sag of northern South China Sea
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 139



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

张广璐, 杨俊, 龙海燕, 等. 南海东北部陆坡区浮游有孔虫壳体的原位微区 Mg/Ca 分析 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2022, 42(6): 43-58.

ZHANG Guanglu, YANG Jun, LONG Haiyan, et al. In situ geochemical analysis of Mg/Ca ratios of planktonic foraminifera shells in the northeastern continental slope of the South China Sea[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2022, 42(6): 43-58.

南海东北部陆坡区浮游有孔虫壳体的原位微区 Mg/Ca 分析

张广璐¹, 杨俊¹, 龙海燕¹, 赵彦彦^{1,2}, 邹立³, 魏浩天¹, 刘盛¹, 杨丹丹¹, 孙国静¹

1. 深海圈层与地球系统教育部前沿科学中心, 海底科学与探测技术教育部重点实验室, 中国海洋大学海洋地球科学学院, 青岛 266100

2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237

3. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100

摘要: 有孔虫碳酸钙质壳体是海洋沉积物中普遍存在的环境记录载体之一, 原位微区分析技术的发展为更进一步详细、直观地了解有孔虫壳体内微量元素的分布和变化提供了新方法, 并带动了应用有孔虫壳体微区的元素含量和比值作为工具进行古环境反演相关研究的快速发展。利用电子探针 (EPMA)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 并结合扫描电镜, 对南海东北部陆坡区表层沉积物中的 *Globigerinoides ruber*、*Neoglobobulimina dutertrei*、*Pulleniatina obliquiloculata* 和 *Globorotalia inflata* 4 种浮游有孔虫壳体的 Mg/Ca 进行了原位地球化学分析。电子探针面扫描结果显示, *G.ruber* 具有多条高 Mg 条带, 这些周期性的条带变化可能与共生藻类有关; 而 *N.dutertrei*、*P.obliquiloculata* 和 *G.inflata* 外部具有较厚的低 Mg 方解石壳。同时, LA-ICP-MS 测试结果也显示出 *N.dutertrei*、*P.obliquiloculata* 和 *G.inflata* 的壳体中存在明显的低 Mg/Ca 层, 而 *G.ruber* 中可见多组 Mg/Ca 比的高低变化, 这与电子探针面扫描的结果一致。有孔虫自身的生物矿化过程会影响壳体中 Mg/Ca 比的分布, 而污染相的存在会导致 Mg/Ca 测试结果的偏高。因此, 认为有孔虫壳体 Mg/Ca 比的较大变化不仅受到周围海水温度的影响, 而且还与共生藻等因素有关。此外, 利用 LA-ICP-MS 测试可获得较为可靠的 Mg/Ca 比, 避免了常规复杂的前处理过程, 可以为今后高效、快速、高空间分辨率、低样品量的测试提供技术依据。

关键词: 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析; 电子探针; Mg/Ca 比; 温度

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2021122101

In situ geochemical analysis of Mg/Ca ratios of planktonic foraminifera shells in the northeastern continental slope of the South China Sea

ZHANG Guanglu¹, YANG Jun¹, LONG Haiyan¹, ZHAO Yanyan^{1,2}, ZOU Li³, WEI Haotian¹, LIU Sheng¹, YANG Dandan¹, SUN Guojing¹

1. Frontier Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, Key Laboratory of Submarine Geosciences and Prospecting Techniques, College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

2. Laboratory for Marine Geology, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China

3. College of Environmental Science and Engineering, Qingdao 266100, China

Abstract: Planktonic foraminifera is one of the important materials that can provide the information of the physico-chemical environments. The development of in-situ microscopic analysis technology provides a new opportunity to carry out the detailed and intuitive understanding of the distribution and variation of trace elements in biological shells. At the same time, it also promotes the rapid development of paleoenvironmental inversion related research by using the element contents and ratios of the foraminifera shells microregion. In this paper, we used electron microprobe analysis (EPMA), laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and scanning electron microscopy (SEM) to conduct in-situ geochemical analysis of Mg/Ca in the four planktonic foraminifera shells of *Globigerinoides ruber*, *Neoglobobulimina dutertrei*, *Pulleniatina obliquiloculata* and *Globorotalia inflata* in the surface sediments of the northeastern slope of the South China Sea. The results of electron microprobe mapping showed that *G.ruber* had periodic bands with high Mg contents, which might be associated with

资助项目: 中央高校基本科研业务费专项 (202172002); 国家自然科学基金“华南新元古代盖帽白云岩沉积微相的镁硅同位素研究” (41873006); 试采海底孔隙压力监测与海洋物理环境研究项目 (2018C-03-186)

作者简介: 张广璐 (1996—), 女, 硕士研究生, 研究方向为海洋地质, E-mail: zg14730@stu.ouc.edu.cn

通讯作者: 赵彦彦 (1978—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事海洋沉积化学的研究, E-mail: zhaoyanyan@ouc.edu.cn

收稿日期: 2021-12-21; **改回日期:** 2022-03-19. 文凤英编辑

symbionts. However, *N.dutertrei*, *P.obliquiloculata* and *G.inflata* had thicker calcite crusts with low Mg contents. The results of LA-ICP-MS also showed that there were obvious low Mg/Ca calcite crusts with of *N.dutertrei*, *P.obliquiloculata* and *G.inflata*, while multiple sets of Mg/Ca ratios can be seen in the shells of *G. ruber*, which were consistent with the results of electron microprobe mapping. The distribution of Mg/Ca ratios in shells were affected by the biomineralization process of foraminifera, and the presence of contaminants also led to higher Mg/Ca ratios. Therefore, we conclude that the large variations of Mg/Ca ratios in foraminifera shells are not only affected by the surrounding seawater temperature, but also constrained by other factors. In addition, we found that reliable Mg/Ca ratios can be obtained by the LA-ICP-MS test. The application of this method can avoid the complex pretreatment process, and provide a technical basis for efficient, fast, high spatial resolution and low sample volume testing in the future.

Key words: LA-ICP-MS; electron microprobe analysis; Mg/Ca ratios; temperature

钙质有孔虫壳体的同位素和微量元素是反演古海洋环境和古气候的重要手段和获取现代海洋信息的重要方式^[1]。浮游有孔虫壳体的碳氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$)能反映海平面变化、生产力水平,指示季风和洋流变化等^[2-4];浮游有孔虫的 $\delta^{18}\text{O}$ 值和Mg/Ca比能恢复晚第四纪以来的表层海水温度(SST)和盐度(SSS)^[5-7];而底栖有孔虫的Mn/Ca比和B/Ca比能够对底层海水的化学环境作出指示^[8-9]。

近些年来,随着测试技术的不断发展,电子探针(EPMA)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)、离子探针(Nano SIMS)等原位测试技术已经在双壳类^[10]、耳石^[11]、珊瑚^[12]、石笋^[13]等碳酸盐样品上得到越来越广泛的应用。相较于传统的溶液法其复杂的前处理过程^[14],原位分析方法仅需少量个体和简单的前处理步骤,便可获取高空间分辨率下不同生物壳体、壳体上不同位置的主微量元素含量的分布信息,进而反映出生物体在不同生长阶段中周围环境的变化,尤其为一些珍贵样品的测试提供新的思路方法。

有孔虫壳体在形成时,海水中的Mg会与壳体中的Ca发生置换,该过程为吸热过程,因此壳体中的Mg/Ca比能敏感地反映出海水的温度变化^[15]。先前的研究显示有孔虫壳体的Mg/Ca与其周围海水温度呈指数相关,并且认为温度是控制有孔虫壳体Mg/Ca比的主要机制^[16-17]。但有孔虫的微区测试则直观地表明,其壳壁上呈现出不均一的变化,并且往往超过了其栖息深度海水温度变化可以解释的范围^[18-20],这些结果都指向了Mg/Ca比变化的影响因素可能不仅仅是温度。一些有孔虫壳壁上存在高Mg/Ca比条带,如*G.sacculifer*、*G.ruber*和*O.universa*等,这些条带变化有着一定的形成时间和形成机制,但是对于另外一些属种如*N.dutertrei*等,Mg/Ca分布则相对比较均匀,且受到溶解的影响较大^[21-23]。也可能由于都选择了同一结壳程度的个体,导致Mg/Ca比的整体测试结果明显偏高或偏

低^[24-26]。这些有孔虫壳体中的元素分布和变化情况,在传统测试中无法进行直接观测,因此利用有孔虫高空间分辨率原位测试方法,对研究和解释Mg/Ca比的影响因素、避免重建海水温度的误差有着重要意义。

南海作为西太平洋最大的边缘海,有着丰富的沉积物质来源以及较快的沉积速率,是古海洋学研究的重点场所,但以往南海的研究多选择水深较浅的陆架及陆坡区沉积物样品进行测试分析,站位水深均小于2 000 m,位于碳酸盐溶跃面(CCD)之上,有孔虫壳体中的地球化学信息保存较为完整^[27-29]。为了研究南海深水环境下有孔虫壳体的地球化学指标变化,本研究选取南海东北部深水区的沉积物样品进行测试分析。在显微镜观察、扫描电镜图像(SEM)等基础上,通过EPMA和LA-ICP-MS方法,对不同属种浮游有孔虫的微观结构、壳体元素分布以及主微量元素含量变化情况进行分析,同时对影响壳体Mg/Ca比值变化的因素进行探讨,为今后南海东北部陆坡区较深水环境样品的测试提供数据和基础。

1 材料与方法

此次研究的样品DZ5为“向阳红18”于2020年在中国南海东北部陆坡区(20°23.5' N、119°30.1' E)所取得的重力柱状样品,取样水深3 071 m。本次研究所利用的浮游有孔虫取自岩芯顶部0~1 cm的表层沉积物中。该岩心样品在19 cm处的AMS¹⁴C测年结果为1 162 a,因此认为本研究所选取的表层样品属于现代沉积物样品(表1)。

浮游有孔虫*G.ruber*为共生种,其壳体易溶,表面发育针刺,广泛存在于热带和亚热带水域中,主要生活在表层海水中,*P.obliquiloculata*和*N.dutertrei*主要生活在次表层,*G.inflata*为无刺的深层种有孔虫。此外,*P.obliquiloculata*、*N.dutertrei*、*G.inflata*通常均具有较厚的富低Mg方解石外壳^[26]。了解有

表 1 DZ5 重力柱状样品 19 cm 处的 AMS¹⁴C 测年数据和校正年龄
Table 1 AMS¹⁴C dating data and corrected age of the gravity core sample of DZ5 at 19 cm

深度/cm	测试材料	AMS ¹⁴ C 年龄/aBP	日历年龄/cal.aBP	2σ 范围/cal.aBP
19	<i>G.ruber</i>	3 345±35	1 162	950~1 383

孔虫在生命周期不同阶段的变化, 对这些地球化学指标更好地应用于整体测试具有很大意义。因此本研究重点选择对 *G.ruber*、*N.dutertrei*、*P.obliquiloculata* 和 *G.inflata* 4 种有孔虫进行测试, 借以探讨共生体和生长结构等因素对不同水深有孔虫壳体 Mg/Ca 比的影响。

在实验室中将低温、保存完好的沉积物湿样置于 500 mL 烧杯中, 加入适量浓度为 10 % 的 H₂O₂ 溶液超声清洗 30 min 至样品充分分散, 再浸泡样品 24 h 以完全除去有机质。之后用 240 目 (孔径 0.063 mm) 不锈钢筛在超纯水下冲洗样品, 将分离出的粗粒组分放入冷冻干燥仪中进行干燥。用 80 目 (孔径 0.200 mm) 不锈钢筛对干燥后的样品进行筛选。最后在体视显微镜下挑选出一定数量的浮游有孔虫壳备用。挑选时要保证所选的样品壳体完整且大小较一致, 壳体表面干净无明显污染, 以备下一步分析测试。

1.1 扫描电镜观察

为了更加清楚地观察样品的保存和受污染情况, 以及不同属种有孔虫的壳体形态, 首先在中国科学院壳幔物质与环境重点实验室对样品应用扫描电镜进行了观察。每个属种选取 4~6 枚完整壳体, 并用胶固定在碳带上, 之后用解剖针将每个属种其中的 1~2 枚壳体轻轻压碎。喷碳后, 在 Tescan Mira 3 LMH 上进行观察。

1.2 电子探针测试

选取 *G.ruber*、*P.obliquiloculata*、*N.dutertrei*、*G.inflata* 4 个属种的有孔虫壳各 4~8 枚并制作环氧树脂靶。测试在中国科学技术大学电子探针实验室进行, 实验仪器为 JOEL JXA-8530F plus。每个属种选取 2 个形态较好的个体进行打点测试, 电子束加速电压为 10 kV, 束流为 10 nA, 束斑直径为 5 和 10 μm。选点时尽量在壳壁厚度不同的位置上打点, 以保证得到不同壳层的地球化学信息, 每个有孔虫个体测试点数为 10~15 个。之后对有孔虫进行 Mg、Ca、Mn、Sr 含量的面扫描, 实验过程中的电子束加速电压为 15 kV, 束流为 20 nA, 电子束驻留时间为 30 ms。

1.3 LA-ICP-MS 测试

为了获得不同有孔虫属种、同属种不同腔室以及不同壳体深度上主微量元素含量的变化情况, 在中国海洋大学海底科学与探测技术教育部重点实验室对 *G.ruber*、*P.obliquiloculata*、*N.dutertrei*、*G.inflata* 四个属种进行了 LA-ICP-MS 测试。为了验证实验结果, 首先将有孔虫样品分为两部分, 一部分样品未清洗, 另一部分样品则用甲醇进行了清洗: 在挑选的样品中加入 10 % 的 H₂O₂ 溶液静置 30 min, 然后用去离子水清洗 3 次, 再加入分析纯级甲醇溶液并进行温和的超声处理, 该过程重复 3 次且每次超声时间 < 5 s, 去离子水清洗 4 次后将样品在 40 °C 下烘 24 h。同时测定已清洗和未清洗两部分的样品, 以便比较不同处理方法对测试结果的影响。测试时, 在每个壳体不同腔室上各选取 1~3 个分析位置, 并由壳体外逐渐向内进行激光剥蚀。由于有孔虫壳壁较薄, 激光能量和束斑直径太大易使壳壁碎裂, 因此测试时选取的能量密度为 4 J/cm², 激光束斑直径为 32 μm, 剥蚀频率 4~7 Hz。剥蚀总时间为 105 s, 其中载气空白 25 s, 激光剥蚀时间 40 s。如果剥蚀过后壳体没有出现明显的碎裂情况, 表明所选仪器参数能够满足测试需求。测试过程中, 选取电子探针获得的 ⁴³Ca 含量作为内标, 选取美国国家标准技术研究院的 NIST 610 玻璃作为外标, 每进行一个有孔虫个体的分析之后, 即插入两个 NIST 610 标准进行校正。

由于有孔虫中 Ca 含量分布相对均匀, 因此激光剥蚀开始时, 在信号图上可明显观察到 Ca 信号均匀出现, 而当激光穿透内壁时, 激光剥蚀剖面中 Ca 的信号值会突然减少, 并且还可能会伴随着 Al 和 Mn 信号的上升^[30] (图 1)。因此, 根据信号值的变化情况, 我们主要选取了完整的剖面进行数据处理。

2 结果

2.1 扫描电镜观察

利用扫描电镜 (SEM) 能够直观观察到有孔虫

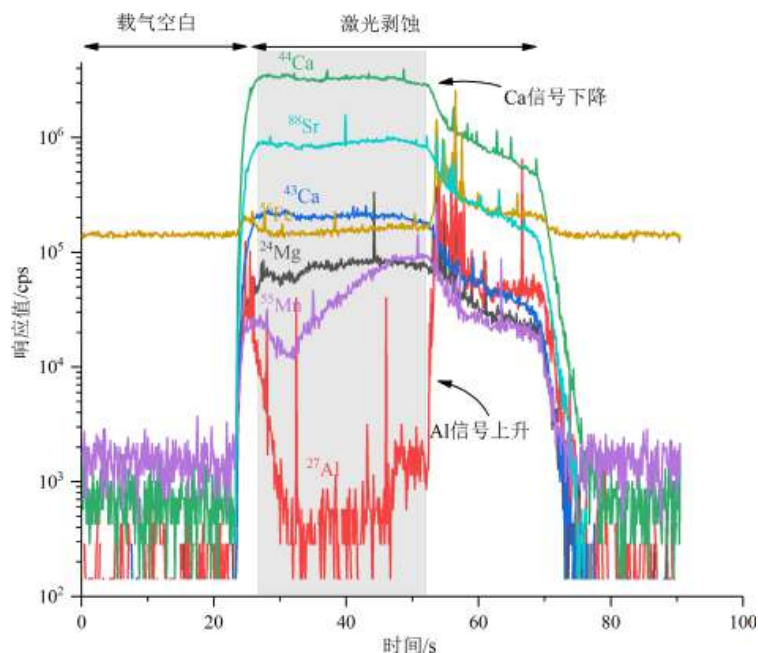


图 1 有孔虫样品 LA-ICP-MS 测试的元素信号图

Fig.1 Element signal diagram of foraminifera samples tested by LA-ICP-MS

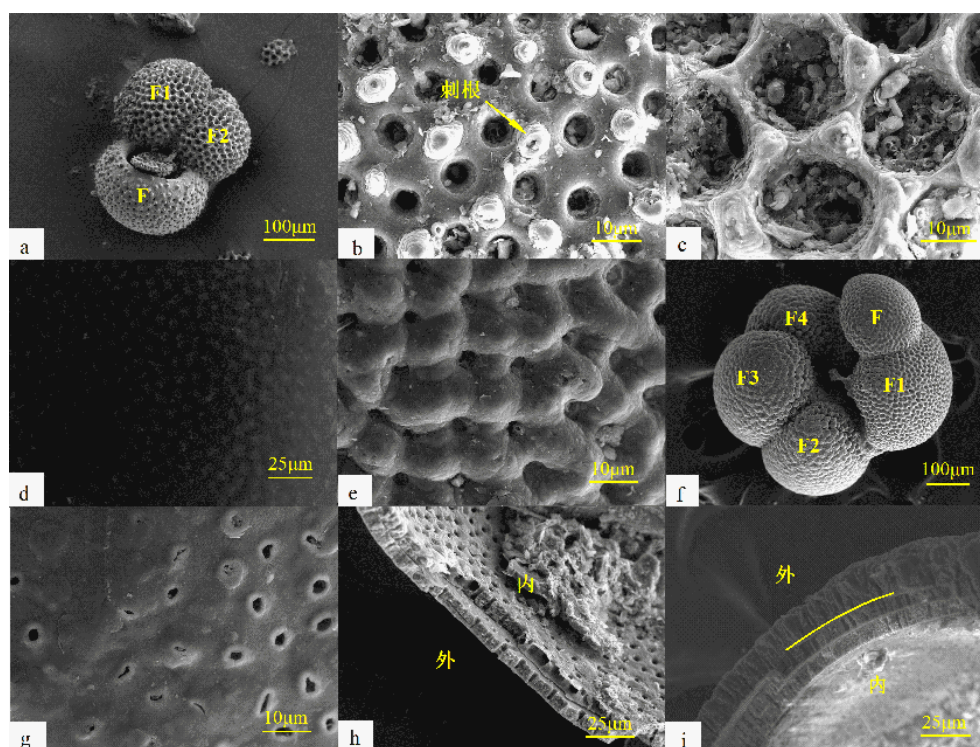


图 2 有孔虫的 SEM 图像

a, b. *G. ruber* 的个体和表面形态, c. *G. sacculier* 的孔隙, d. *P. obliquiloculata* 的瓷状外壳, e, f. *N. dutertrei* 个体和壳体粗糙的表面, g, h. *G. inflata* 表面被覆盖了的孔隙及层状生长结构, i. *G. truncatulinoides* 的层状生长结构, 可见较厚的外部方解石层。

Fig.2 SEM images of foraminifera

a, b. The individual of *G. ruber* and its outer surface morphology, c. pores of *G. sacculier*, d. porcelain like crust of *P. obliquiloculata*, e, f. the individual of *N. dutertrei* and its rough surface of crusts, g, h. covered pores on the surface and the layered growth structure of *G. inflata*, i. layered growth structure of *G. truncatulinoides* with thicker outer calcite crusts.

壳体的生长方式、表面形态以及保存情况。*G. ruber* 中观察到较大的末腔室和较宽较高的口孔, 而

N. dutertrei 可见 5 个腔室旋转排列, 所挑选的有孔虫样品腔室均完整, 没有明显破碎 (图 2a、f)。*G. ruber*

和 *G.sacculifer* 表面孔隙较大且密集, 但是没有出现明显的裂纹和变宽的迹象, *G.ruber* 表面可观察到孔隙间分布的刺根未被剥落(图 2b、c)。 *N.dutertrei* 表面存在不平整的凸起(图 2e), *G.inflata* 部分孔隙被覆盖或填充(图 2g), *P.obliquiloculata* 则较为光滑地呈现出瓷质光泽(图 2d), 这些有孔虫表面干净没有严重污染。壳体横截面可见有孔虫的层状生长结构(图 2h、i)。

2.2 电子探针面扫

剖面的 SEM 图显示壳体外侧的高低起伏程度很大, 且外部方解石层与壳体外侧的形状保持一致, 而不与内侧腔室的弧形相平行(图 3a 黄色虚线)。电子探针面扫描图像显示, 在有孔虫壳内 Ca、Sr 和 Mn 元素含量分布均匀(图 3b、c、e), 但所有样品中 Mg 元素含量呈现条带状分布, 由外到内, *G.ruber* 壳体中发育多组窄的高 Mg 条带和较宽的低 Mg 条带(图 3d)。

相对而言, *G.inflata*、*P.obliquiloculata* 和 *N.dutertrei* 发育更厚的低 Mg 外壳, 其中 *G.inflata* 和 *P.obliquiloculata* 的中部壳层和最内层附近均发育高 Mg 带(图 4a2、b2)。 *N.dutertrei* 的 Mg 元素分带不如其他属种明显, 但仍可以清晰地观察到 Mg 元素含量的变化(图 4c2)。不过, 需要注意的是 Mg 元素含量在

平面分布图上, 一些边缘呈现的“高值”, 也可能是测试时产生的“边缘效应”^[31]。Mg/Ca 比分布图也与 Mg 元素含量较一致, 呈现带状分布(图 4d、e)。此外, 两个腔室交界处显示, 新腔室形成的方解石层覆盖在先前形成的腔室上(图 4a1、c1)。

2.3 LA-ICP-MS 测试

2.3.1 Mg/Ca 和 Sr/Ca

LA-ICP-MS 测试结果表明, *G.ruber* 的不同个体、同一个体不同腔室以及同腔室的不同深度上, Mg/Ca 和 Sr/Ca 比都具有不同的特征。为了描述方便, 将未经甲醇清洗的两个 *G.ruber* 个体记为 GR_{未1}、GR_{未2}, 经甲醇清洗的样品记为 GR_已。同时, 有孔虫的腔室是按时间先后依次生长形成的(即初腔室最早形成, 末腔室最后形成), 为了获得完整的生长序列的数据, 对能测得的有孔虫腔室都进行了测试。用 F 表示最末一个腔室, F1 表示倒数第二个腔室(图 2a、f), f-a 表示最末一个腔室的第一个激光剥蚀位置, f1-a 表示倒数第二个腔室的第一个激光剥蚀位置, 依次类推。将同一个激光剥蚀位置上不同深度所有点的 Mg/Ca 比的平均值用来代表该位置上的 Mg/Ca 比; 同一个体同一腔室上所有激光剥蚀位置的平均 Mg/Ca 比, 代表此个体该腔室的 Mg/Ca

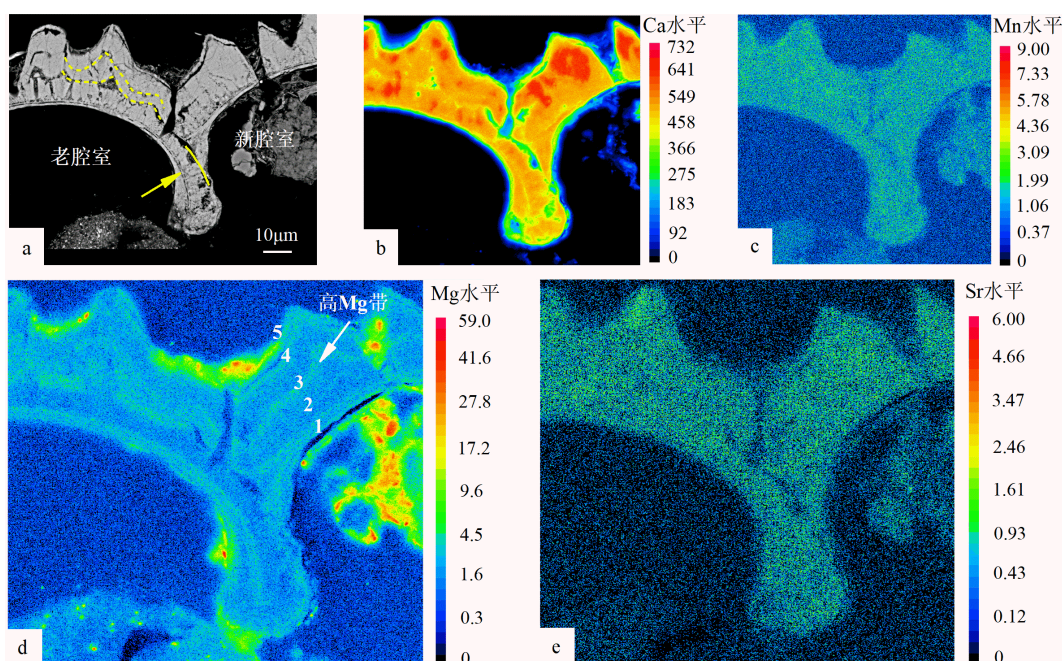


图 3 *G.ruber* 的电子探针面扫描图像

黄色箭头标记处为新老两腔室交界。

Fig.3 Electron microprobe elemental mappings of *G.ruber*

The yellow arrow marks the junction between old and new chambers.

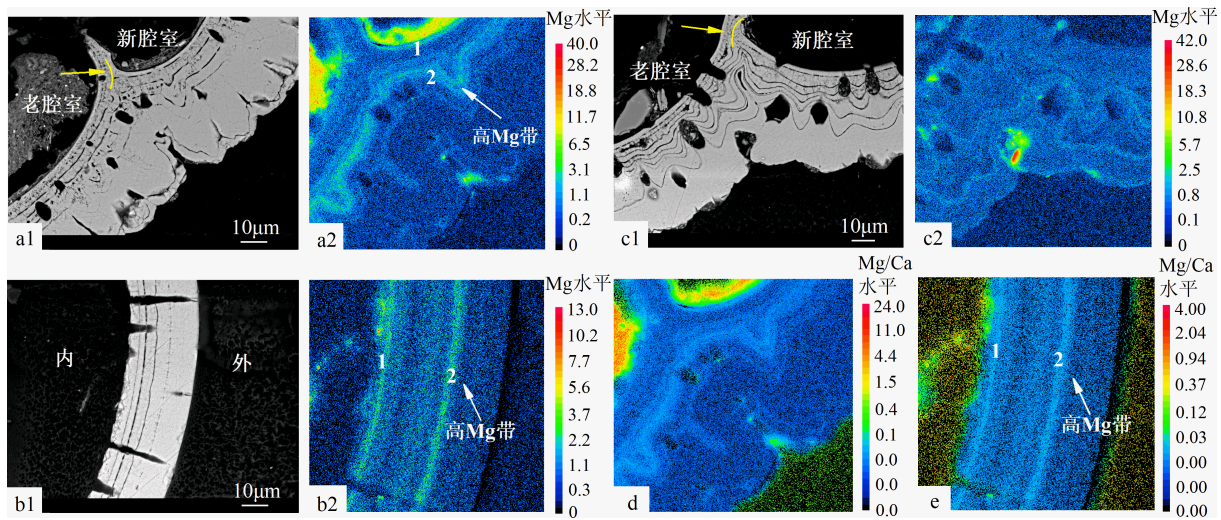


图4 *G.inflata*、*P.obliquiloculata* 和 *N.dutertrei* 的电子探针面扫描图像

a1, a2, d. *G.inflata*, b1, b2, e. *P.obliquiloculata*, c1, c2. *N.dutertrei*. 黄色箭头标记处为新老两腔室交界。

Fig.4 Electron microprobe elemental mappings of *G.inflata*, *P.obliquiloculata* and *N.dutertrei*

a1, a2, d. *G.inflata*, b1, b2, e. *P.obliquiloculata*, c1, c2. *N.dutertrei*. The yellow arrow marks the junction between old and new chambers.

比;最后,用同一个体所有腔室的 Mg/Ca 平均值代表该个体的 Mg/Ca 比值。

测试结果表明,无论是已清洗的还是未清洗的样品, *G.ruber* 个体的 Mg/Ca 比随测试深度的增加都存在较大变化。Mg/Ca 高值均出现在距离腔室的外表面约 $1\mu\text{m}$ 的范围内, F 腔室的 Mg/Ca 比较更早形成的腔室的 Mg/Ca 比低(图 5a—c)。相对已清洗过的 *G.ruber* 个体,未清洗的个体具有更高的 Mg/Ca 比,且变化范围更大。其中未经甲醇清洗 GR_{未1} 个体的 Mg/Ca 比为 $5.16\text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$,由早到晚形成的 F2、F1 和 F 三个腔室的 Mg/Ca 比分别为 5.93、5.53 和 $4.02\text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$;在深度上, f2-a 和 f1-b 的 Mg/Ca 比均呈现出两组先降低后升高的变化(图 5a)。未经甲醇清洗的 GR_{未2} 个体的 Mg/Ca 比为 $4.62\text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$,由早到晚形成的 F2、F1 和 F 三个腔室的 Mg/Ca 比分别为 4.96、4.91 和 $4.00\text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。Mg/Ca 比整体随测试深度增加而平缓降低, f2-a 位置外表面的 Mg/Ca 比可高达约 $8\text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ (图 5b)。经甲醇清洗 GR_已 个体的 Mg/Ca 比值较 GR_{未1} 和 GR_{未2} 都要低,为 $2.66\text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$, F2、F1 和 F 三个腔室的 Mg/Ca 比分别为 3.08、2.75 和 $2.14\text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。GR_已 的 f2-a、f-a 和 f-b 位置均可见一个明显的低 Mg/Ca 比值层(图 5c)。此外, *G.ruber* 壳体的 Sr/Ca 比变化较小(图 5d—f),不同个体间、同一个体不同腔室间及同一位置的不同深度, Sr/Ca 比值标准偏差均 <0.15 。

N.dutertrei, *G.inflata*, *P.obliquiloculata* 三个属种的 Sr/Ca 变化幅度较小,个体间的变化范围为 $1.04\sim 1.16\text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。而同属种中,已用甲醇清洗与未

用甲醇清洗个体之间的 Mg/Ca 差异较大(图 6)。

为了便于表述,我们将未清洗与已进行清洗的 *N. dutertrei* 分别记为 ND_未 和 ND_已,其余两属种同上。结果表明, ND_未 和 ND_已 所有腔室的 Mg/Ca 比均呈现出先降低后升高的趋势,其中 F 腔室的 f-a 和 f-b 具有最高的 Mg/Ca 比(图 6a、b), Mg/Ca 比分别为 4.65 和 $2.23\text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。ND_未 外表面 $1.5\mu\text{m}$ 处薄层的 Mg/Ca 比 ND_已 更高,可高达 $9.74\text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ (图 6a 中的 f-a)。

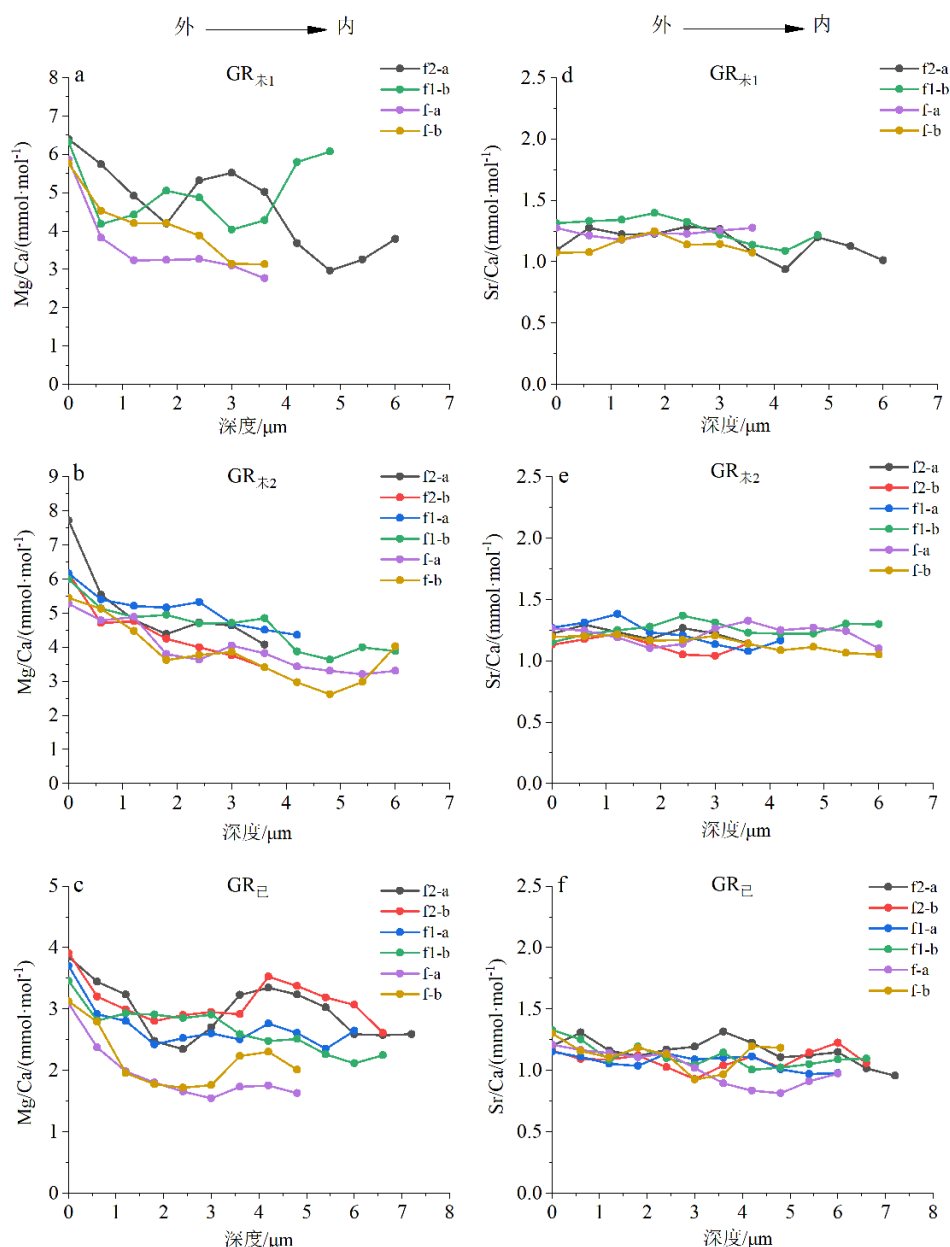
G.inflata 壳体,不同腔室不同位置 Mg/Ca 比随测试深度的增加呈先降低后升高的变化趋势, GI_未 和 GI_已 个体的 Mg/Ca 比分别为 1.69 和 $1.50\text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。两个个体中 F 腔室的 Mg/Ca 比均高于其他腔室, GI_未 个体的外表面发育高 Mg/Ca 比薄层(图 6c 中的 f3-a、f3-b、f1-a、f-b)。

P.obliquiloculata 不发育高 Mg/Ca 比的外表面薄层。PO_未 中 f3-a 和 f3-b 的 Mg/Ca 比先降低后升高,其他位置的 Mg/Ca 比均随着测试深度的增加而升高(图 6e、f)。

2.3.2 Al/Ca 和 Mn/Ca

测试结果还显示,在同一属种中,利用甲醇清洗过的个体比未进行甲醇清洗过的个体具有更低的平均 Al/Ca 比。所有个体中,未清洗的 GR_{未1} 具有最高的 Al/Ca 比 ($4.12\text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$),其 F2 腔室的 Al/Ca 比高达 $7.50\text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。而已清洗过的个体 GR_已、PO_已、ND_已 和 GI_已 的平均 Al/Ca 比分别为 0.09、0.08、0.15、 $0.09\text{ mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

相比之下所有个体的平均 Mn/Ca 比则较低,除

图 5 *G. ruber* 的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 在壳体深度上的变化Fig.5 Variations of Mg/Ca and Sr/Ca ratios of *G. ruber* in shells depth

GR_{未1} 和 PO_未 的平均 Mn/Ca 比稍高 (分别为 0.27 和 0.17 mmol·mol⁻¹), 其余各属种壳体的 Mn/Ca 平均值均低于 0.15 mmol·mol⁻¹ (表 2)。

3 讨论

3.1 壳体溶解情况

有孔虫壳体中 Mg 元素含量分布不均, 一般情况下, 富 Mg 方解石溶解度相对较高, 导致有孔虫壳体发生选择性溶解^[32-33]。一般观点认为, 随着水深的增加, 如无针刺种 *G. tumida* 和深水种 *G. truncatiliboides*

等有孔虫中的高 Mg/Ca 比的方解石组分会优先溶解^[34-35]。然而, 先前也有实验表明, 伴随高 Mg/Ca 比方解石组分优先损失的同时也可能有低 Mg/Ca 比方解石的均匀溶解^[21]。此外, 随着海水深度和压力的增加, 碳酸盐组分的溶解度会增大, 尤其在碳酸盐溶跃面附近溶解作用会突然增强, 而在碳酸盐补偿深度界面 (CCD) 以下, 钙质有孔虫壳体基本完全溶解。Sadekov 等^[22] 对浮游有孔虫 *G. sacculifer* 的研究发现, 溶跃面以下的样品存在明显的高 Mg/Ca 比方解石损失, 并推测这很可能与富 Mg 腔室的优先溶解有关。Denkens 等^[36] 通过对大西洋几个区域沉积物表层样的研究发现, 位于溶跃面以下的有孔虫

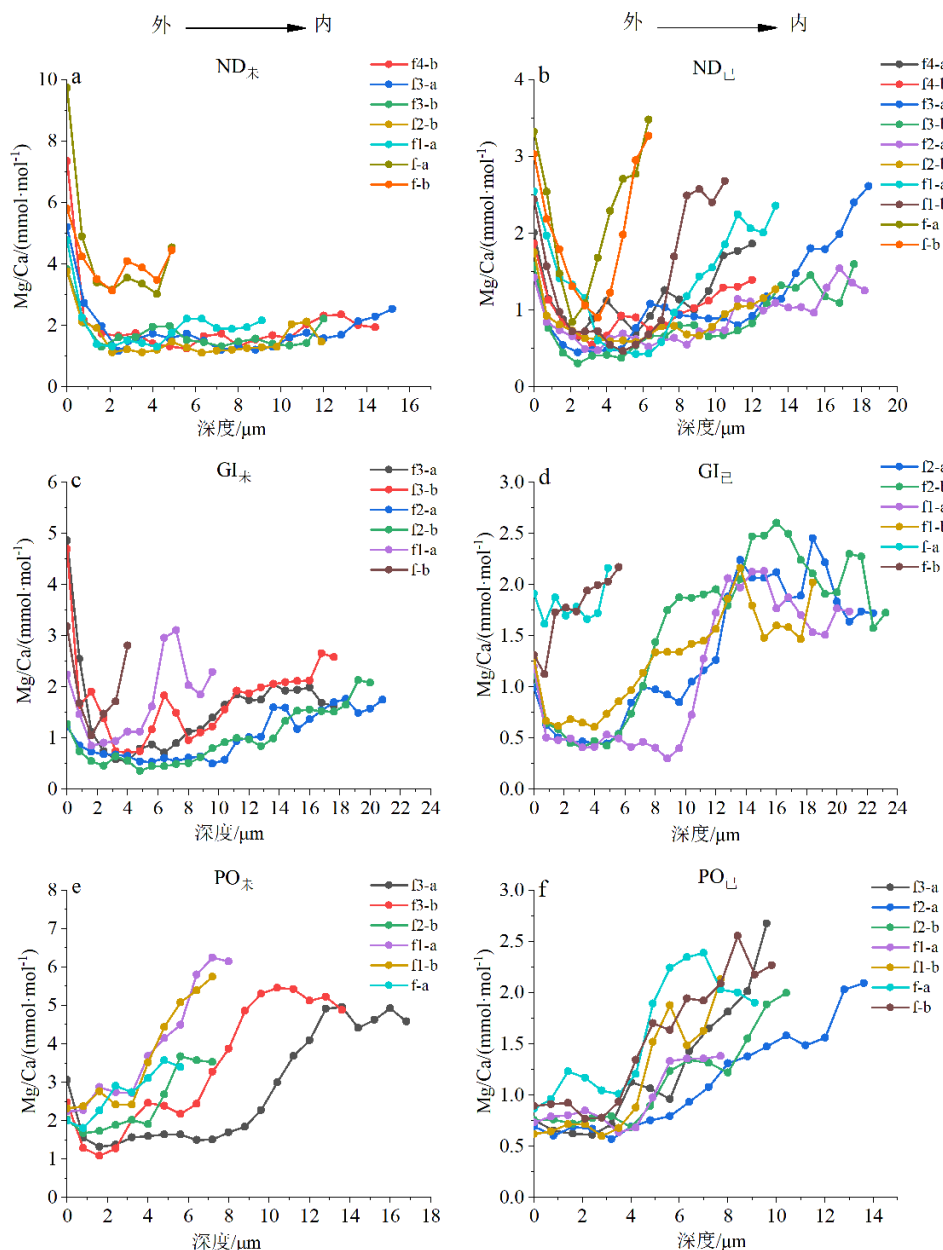


图 6 *N. dutertrei*, *G. inflata*, *P. obliquiloculata* 的 Mg/Ca 在壳体深度上的变化

Fig.6 Variations of Mg/Ca ratios of *N. dutertrei*, *G. inflata*, *P. obliquiloculata* in shells depth

样品, 其壳体 Mg/Ca 比也有明显的下降。因此, 随着水深增加, 钙质有孔虫的壳体会遭到不同程度的溶蚀和破坏^[37]。南海的碳酸盐溶跃面和 CCD 约为 3 000 和 3 500 m^[38], 而本研究中样品的水深为 3 071 m, 位于南海的碳酸盐溶跃面附近, 有孔虫壳体很有可能发生部分溶解。张江勇等^[39]研究发现, 南海北部一些水深大于 3 000 m 的沉积物表层样品中也有着较高的有孔虫壳体丰度, 说明在溶跃面附近也同样存在受溶解作用较小的有孔虫样品。但为了避免溶解作用对测试结果造成影响, 我们首先通过观察超微结构, 识别出有孔虫壳体是否已经发生部分溶解。已有研究表明, 有孔虫的末腔较薄, 最易遭受

溶解破坏, 并且随着溶蚀程度的增大, 有孔虫的壳孔会变得更宽更深, 孔间可能出现裂纹^[40, 41], 而发育针刺的有孔虫, 刺根会变小或被剥落^[42]。本研究中, SEM 图像显示有孔虫的每个腔室都保存完整, 壳体表面刺根较为完好, 壳孔呈现圆形, 且孔间表面光滑未出现裂隙, 孔间脊完整(图 2), 这表明各属种壳体没有被部分溶蚀, 样品保存完好。

不同的清洗方法也会对有孔虫壳体的 Mg/Ca 比产生影响^[43]。溶液法备样过程中的“还原清洗”步骤可能会导致有孔虫碳酸盐部分发生溶解, 使得有孔虫整体的 Mg/Ca 比发生 10%~15% 的降低^[14]。本研究选用 LA-ICP-MS 进行原位 Mg/Ca 比分析, 避

表 2 各属种不同腔室的 Mn/Ca、Al/Ca 平均值
Table 2 Average Mn/Ca and Al/Ca values in different chambers of each species

个体	腔室	Mn/Ca/(mmol·mol ⁻¹)	Al/Ca/(mmol·mol ⁻¹)	个体	腔室	Mn/Ca/(mmol·mol ⁻¹)	Al/Ca/(mmol·mol ⁻¹)
GR _{未1}	F	0.17	1.62	ND _未	F	0.26	3.29
—	F1	0.24	3.25	—	F1	0.13	2.19
—	F2	0.40	7.50	—	F2	0.08	1.11
平均值	—	0.27	4.12	—	F3	0.08	1.73
GR _{未2}	F	0.11	1.04	—	F4	0.11	4.17
—	F1	0.14	1.99	平均值	—	0.13	2.50
—	F2	0.16	2.07	ND _已	F	0.10	0.35
平均值	—	0.14	1.70	—	F1	0.06	0.06
GR _已	F	0.11	0.09	—	F2	0.05	0.06
—	F1	0.09	0.07	—	F3	0.06	0.06
—	F2	0.12	0.12	—	F4	0.08	0.26
平均值	—	0.11	0.09	平均值	—	0.07	0.15
PO _未	F	0.17	0.27	GI _未	F	0.08	2.52
—	F1	0.22	0.36	—	F1	0.13	0.58
—	F2	0.16	0.10	—	F2	0.06	0.23
—	F3	0.13	0.21	—	F3	0.08	0.52
平均值	—	0.17	0.23	平均值	—	0.09	0.96
PO _已	F	0.16	0.04	GI _已	F	0.21	0.14
—	F1	0.11	0.05	—	F1	0.11	0.05
—	F2	0.10	0.04	—	F2	0.11	0.08
—	F3	0.09	0.20	平均值	—	0.14	0.09
平均值	—	0.12	0.08				

免了还原试剂对测试结果所造成的影响。

3.2 Mg/Ca 比值的影响因素

3.2.1 壳体表面富 Mg 层

除 *P.obliquiloculata* 外, 其余属种在最外层向内 < 2 μm 的位置出现高 Mg/Ca 比层, 其中 *N.dutertrei* 表面的 Mg/Ca 比值最高(图 5—6)。张鹏等^[44]通过对表层沉积样品研究发现, *G.ruber* 壳体表面具有高 Mg/Ca 比值, 并认为这可能是沉积后成岩作用的污染所致; 而拖网所获取的活体 *G.ruber* 壳体表面的高 Mg/Ca 比可能是生物成因造成的^[45]。但是在培养实验中, 未经沉积作用的活体有孔虫 *G.sacculifer* 的壳体表面同样出现 Mg 元素的富集, 这表明有孔虫自身的生理活动也可以沉淀出富 Mg 方解石成分^[17]。Hathorne 等^[46]对沉积物捕获器中 *G.inflata* 和 *G.scitula* 有孔虫进行测试, 也发现壳体表层 Mg 元

素含量较高, 他们认为这是在垂直沉降过程中, 有孔虫吸附了黏土形成的。本研究结果表明, 经甲醇超声清洗后的有孔虫壳体表面的 Mg/Ca 比虽然均有所下降但比值仍较高(图 5c, 6b、d)。因此, 有孔虫壳体表面的高 Mg/Ca 比, 可能主要与有孔虫的自身生命活动有关, 但也可能是受到沉积之后污染的影响, 这需要在后期的研究中进行验证。

3.2.2 Mg/Ca 比值的海水温度重建

浮游有孔虫在生命周期中, 会在一定的水深范围内垂向迁移^[47]。有孔虫幼体自深部逐渐向上迁移并继续生长, 后期会从浅部温暖的海水中再次向下迁移, 并在深冷的海水中进行生殖^[45, 48-49]。前人研究认为浮游有孔虫幼体大小在 200 μm 以下^[50], 而本研究中的有孔虫个体均大于 200 μm, 因此, 本研究中有孔虫属于成年个体, 最后发育的腔室反映了其生命后期的生长过程。

深层种 *G.inflata* 的钙化范围为 100~600 m^[51], WOD 数据库 (World Ocean Databases: www.nodc.noaa.gov) 记录的研究区 100~600 m 水深的全年海水温度范围为 7.2~22.5 °C。我们选取 Groeneveld 和 Chiessi^[26] 利用 *G.inflata* 的 Mg/Ca 比建立的温度经验公式, 恢复已清洗过的 *G.inflata* 个体 GI_E 的 F2 和 F 腔室的钙化温度分别为 9.1 °C 和 12.3 °C, 分布在现代海水温度范围内。而 F1 腔室恢复的温度为 7.0 °C, 稍低于 WOD 的记录温度, 指示了 *G.inflata* 可能在更深层水中发生了钙化。次表层有孔虫 *N.dutertrei* 和 *P.obliquiloculata* 分别主要生活在 0~100 m 和 50~150 m 的深度范围内^[52], WOD 记录的全年海水温度范围分别为 20.9~28.8 °C、17.5~27.2 °C。根据 Huang 等^[53] 的经验公式, 已清洗过的 *N.dutertrei* 个体 ND_E 的 F4 至 F 腔室记录的温度分别为 13.9 °C、13.1 °C、11.1 °C、16.8 °C 和 21.6 °C; 而已清洗过的 *P.obliquiloculata* 个体 PO_E 的 F3 至 F 腔室的钙化温度分别为 15 °C、14.2 °C、13.3 °C 和 17.6 °C, 几乎均低于实测的海水温度。导致这个结果的原因还未知, 不过极有可能是由于 *N.dutertrei* 和 *P.obliquiloculata* 在生长发育过程中向更深的水中迁移导致的。但是, 由于最后形成的 F 腔室是在温度最低、深度最大的海水中形成, 如果壳体的 Mg/Ca 比仅是受温度的制约, 那么 F 腔室的 Mg/Ca 比记录的海水温度应低于其余早形成的腔室所记录的温度。然而本研究的结果表明, 3 个属种有孔虫的 F 腔室的 Mg/Ca 比记录的温度均高于先形成的腔室。因此, 有孔虫壳体的 Mg/Ca 比还可能受其他因素的制约。

浮游有孔虫 *G.ruber* 在其整个生命周期内主要生活在表层 0~50 m 水深范围内, 在其生命末期会在稍深的水中钙化^[54]。WOD 数据库记录的研究区 0~50 m 水深范围内的年平均温度为 25.4~26.7 °C, 根据 Dekens^[36] 等建立的温度公式, 清洗后 *G.ruber* 壳体 GR_E 的 F2、F1 和 F 腔室形成时的海水温度分别为 26.7 °C、25.5 °C 和 22.7 °C。这说明 *G.ruber* 个体可能首先在 0~50 m 的深度范围内进行了钙化, 形成了 F2 和 F1 腔室, 随着其生长发育的进行, 逐渐向更深的水中迁移, 导致最后形成的 F 腔室记录了更低的温度。利用 f2-a 位置的 Mg/Ca 比恢复的壳体不同深度的温度具有较大的变化范围, 呈现先降低后升高, 最后又降低的变化趋势, 这一方面指示了周围水体温度并非均一稳定, 而是不断变化的, 另一方面也表明可能由其他因素影响了有孔虫壳体的 Mg/Ca 比。f2-a 位置最外层 Mg/Ca 比恢复

的温度为 29.2 °C, 稍高于研究区实测的夏季最高海水温度 28.8 °C, 可能是由于钙化过程中壳体表面富 Mg 层的影响(图 7)。

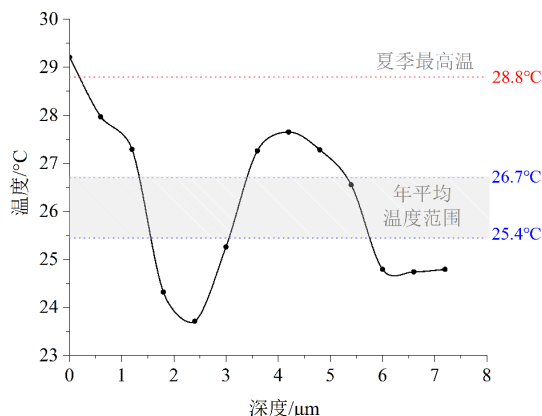


图 7 利用 GR_E 个体 f2-a 位置的 Mg/Ca 比值恢复的温度
($\text{Mg/Ca}=0.38 \exp 0.09[\text{SST}-0.61h-1.6]$)^[40]

年平均温度范围和夏季最高温度数据来自于 WOD 数据库; 阴影部分为本研究站位 0~50 m 的年平均温度范围。

Fig.7 The temperature recovered by Mg/Ca of f2-a of GR_E
($\text{Mg/Ca}=0.38 \exp 0.09[\text{SST}-0.61h-1.6]$)^[40]

The annual average temperature range and summer maximum temperature data were obtained from the WOD; the shaded part is the annual mean temperature range from 0 to 50 m at this study station.

3.2.3 共生体的影响

有孔虫常与藻类共生, 藻类可以为有孔虫提供能量来源, 并帮助有孔虫清理代谢物等, 如共生藻类可通过光合作用获取能量, 供给宿主有孔虫蛋白质用于自身的生长和繁殖, 并促使有孔虫壳体增强钙化^[1]。这些共生藻类日间的光合作用和夜间的呼吸作用, 可改变有孔虫周围微环境的 pH: 白天, 共生藻的光合作用消耗 CO₂, 使得微环境中的 pH 升高; 相反, 在夜间宿主有孔虫及共生藻的呼吸作用释放出 CO₂ 导致微环境中的 pH 降低, 最终导致微环境中的 pH 产生较大的昼夜变化^[55-56]。此外, 有孔虫摄食或代谢等生命活动变化以及呼吸速率的不同也能导致微环境中 pH 值发生明显的波动^[57]。共生种 *O.universa* 周围环境的 pH 每增加 0.1 个单位, Mg/Ca 比就会降低约 5%~7%, 这将导致 *O.universa* 的 Mg/Ca 比在白天比在夜间更低, 从而导致 *O.universa* 壳体中出现多组窄的高 Mg 条带和宽的低 Mg 条带^[58]。

此外, 由于一些有孔虫在生命活动后期向更深更暗的海水中迁移, 共生藻类接受到的光照水平会逐渐降低, 藻类的活性也随之下降, 从而导致有孔虫的 Mg/Ca 比发生变化^[18]。一些浅水底栖有孔虫

中也发现有共生体存在, 含共生体的底栖有孔虫与不含共生体的底栖有孔虫相比, 其 Mg/Ca 比值甚至可高一个数量级^[59], 如浅水底栖有孔虫 *O.umbonatus* 中 Mg/Ca 比的异常高值便可能是受到共生藻类的光合和呼吸作用的影响^[60]。因此, 有孔虫的共生藻类可间接地影响壳体的钙化, 进而影响有孔虫壳体的 Mg/Ca 比。

本研究中, *G.ruber* 表面存在的甲藻共生体^[61], 会引起昼夜间有孔虫周围微环境 pH 值的变化, 从而导致 *G.ruber* 壳体中出现了高 Mg 和低 Mg 条带^[62] (图 3d)。GR_{未1} 的 f2-a、f1-b 和 GR_已 的 f2-a、f-a、f-b 的 Mg/Ca 比在深度上也出现高低的变化 (图 5a、c), 这种变化与前人对 *G.ruber* 的研究是一致的, Sadekov 等^[63] 同样认为这种变化不能仅归因于钙化温度的波动, 也与 *G.ruber* 的共生藻类的活性有一定关系。*N.dutertrei* 属于生活在温跃层的无刺种有孔虫, 一般认为其属于非共生种, 早前通过对 *N.dutertrei* 进行电子探针面扫描测试, 认为其同一些非共生种有孔虫一样, 往往缺乏周期性的窄高 Mg 条带, 而出现更加宽厚的低高 Mg 分层^[19]。但最近 Fehrenbacher 等^[64] 的研究认为, *N.dutertrei* 存在着金藻共生体, 通过纳米二次离子质谱测试 (NanoSIMS) 呈现出了清晰的高 Mg 条带。但在本研究的电子探针面扫描图像中, *N.dutertrei* 的高 Mg 条带并不明显, 并且 Mg/Ca 比在深度测试上也没有出现多组高低变化 (图 4c2, 图 6a、b), 因此认为在本研究中, 其可能受共生体的影响较小或者未受到共生体的影响。*P.obliquiloculata* 和 *G.inflata* 属于非共生有孔虫, 虽然偶尔可见共生体存在于 *G.inflata* 壳体表面, 但这两种有孔虫的壳体均缺乏共生种特有的周期性 Mg 条带^[19]。因此, 共生体对 *P.obliquiloculata* 和 *G.inflata* 的影响不大。

3.2.4 外部方解石壳的影响

有孔虫在向深水中迁移或在生命末期释放配子体时, 其外侧常会被包裹一层方解石壳^[65] (图 2i, 图 4)。这种方解石壳较厚且在整个壳体中占很大比例, 如 *G.sacculifer* 的方解石外壳可达到整体质量的约 28%, 而在某些有孔虫中, 这种外壳甚至可达整体的 70%^[1]。通常, 内部层状方解石晶体细小, 但这种外壳中的方解石晶形较为粗大^[46], 壳体表面孔隙会被覆盖 (图 2e—g)。此外, 由于有孔虫的这种方解石外壳具有较低的 Mg/Ca 比, 因此会影响整个有孔虫 Mg/Ca 比的测定结果^[66]。例如, Bolton 和 Marr^[24] 发现具有外部方解石壳的 *G.inflata* 样品的 Mg/Ca 比明显低于不发育方解石壳的 Mg/Ca 比。

在本研究中, 这种低 Mg 外壳的存在导致 *N.dutertrei*、*G.inflata* 和 *P.obliquiloculata* 等有孔虫的 Mg/Ca 比由外而内均呈升高的趋势 (图 6)。

本研究中 *G.inflata* 和 *N.dutertrei* 有孔虫个体末腔 (F 腔室) 的 Mg/Ca 比明显高于先前腔室 (F1 和 F2) 的值, van Raden 等^[67] 通过对浮游生物拖网和岩芯沉积物中的 *G.inflata* 样品的研究也发现, 其 F 腔室的 Mg/Ca 比较 F2 和 F1 腔室的 Mg/Ca 比更高, 并且这种差异可以达 35%。已有的研究表明, 随着腔室由老到新, *G.inflata* 和 *N.dutertrei* 的方解石外壳厚度逐渐变薄, 末腔甚至不再发育方解石外壳^[24, 68], 这可能是导致 *G.inflata* 和 *N.dutertrei* 中 F 腔室的 Mg/Ca 比较高的原因 (图 6a—d)。与 *G.inflata* 和 *N.dutertrei* 不同的是, *P.obliquiloculata* 光滑的外部方解石壳可能是在末腔形成之后形成的, 同时覆盖在了所有腔室的表面^[66], 因此随着深度增加, *P.obliquiloculata* 各腔室均出现一段低 Mg/Ca 比 (图 6e、f)。而 *G.ruber* 一般不发育典型的方解石外壳^[65, 69], 随着 *G.ruber* 向更深的水中迁移并伴随着共生体的消失, F 腔室的 Mg/Ca 比较 F1 和 F2 更低 (图 5a—c)。

3.2.5 有孔虫自身生理过程和个体发育的影响

有孔虫的不同属种、同一属种不同个体、同一个体不同生长阶段的生理过程不同, 导致壳体形成过程中对海水中元素的吸收也存在差异, 这种差异被称作“生命效应”^[70]。生命效应主要包括有孔虫自身生理过程、个体发育、共生体影响等方面, 会导致有孔虫壳体的微量元素和同位素组成发生变化^[71-72]。除共生体的影响外, 有孔虫自身生理过程和个体发育对有孔虫壳体内的 Mg/Ca 比也有重要影响。非共生种 *G.bulloides* 的实验室恒温培养结果表明, 在 25 °C 的条件下其壳体的 Mg/Ca 比存在约 2.3 mmol·mol⁻¹ 的变化, 很可能与有孔虫自身的内部调节有关^[73]。在钙化的过程中, 有孔虫自身生理过程参与始终, 而不同矿化机制决定了钙化液的来源^[74]。海水中的 Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 离子通过跨膜运输或海水液化泡的方式进入有孔虫体内, 并通过控制离子的泵出对钙化液中各离子浓度进行严格控制, 进而调控着壳体钙化的开启和关闭, 使有孔虫壳体的 Mg/Ca 比远低于海水中的 Mg/Ca 比^[75]。有孔虫腔室壁呈双层结构, 在一个新的腔室形成时, 方解石在有机膜两侧开始沉淀, 并且附近往往有较高的 Mg/Ca 比, Erez^[76] 认为这种高 Mg 方解石来源于富 Mg 矿物颗粒, 并且与有机层结合紧密, 而低 Mg 方解石是从海水中吸收进而沉淀到有机层的外侧, 因此壳体内部的 Mg/Ca 不均匀分布可能是由于生物矿化机

制的不同造成的。前人的研究表明 *P.obliquiloculata* 和 *G.inflata* 中的高 Mg/Ca 比部分与有机成分相关^[20,46], 而在本研究对 *G.inflata* 和 *P.obliquiloculata* 进行的电子探针面扫描测试中, 壳壁的中部和最内层同样显示了两条清晰的高 Mg 条带(图 4a2、b2)。因此认为, 本研究中这两种有孔虫出现的高 Mg 条带, 很可能是其自身生理过程的调节引起的。

对于同属种不同有孔虫个体之间 Mg/Ca 比的差异也有诸多影响因素。尤其在利用 Mg/Ca 比进行海水温度重建时, 需要选择尽可能多的个体来避免季节效应对测试产生的误差^[77]。同一属种不同基因型的有孔虫也能造成 $\delta^{18}\text{O}$ 和 Mg/Ca 比的明显差异, 如: *G.ruber sensu stricto* (s.s.) 和 *G.ruber sensu lato* (s.l.) 具有不同的 Mg/Ca、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$, 且利用这两种形态的 *G.ruber* 恢复的温度差异可高达 5 °C^[63,78-79]。但也有研究认为, 不同形态的有孔虫对 $\delta^{18}\text{O}$ 和 Mg/Ca 比没有十分显著的影响^[30,57,80]。目前, 大家还未有统一的结论, 还需要进一步研究, 但本研究选择的 3 个 *G.ruber* 个体, 均属于 *G.ruber* s.s. 形态, 因此认为不存在由于形态差异导致的个体间测试结果的不同。此外, 不同发育阶段的有孔虫也会产生不同的 Mg/Ca 比, 如 3 个腔室的 *G.inflata* 个体会比 4 个腔室的个体具有更高的 Mg/Ca 比, 其差值可高达 1 mmol·mol⁻¹^[46]。在本研究选择的 *G.inflata* 中, GI_未发育 4 个腔室, GI_已发育 3 个腔室, 两个体的平均 Mg/Ca 比相差较小(0.19 mmol·mol⁻¹), 但由于两个体的清洗条件不同, 因此自身生长差异对 *G.inflata* 壳体 Mg/Ca 比值的影响还需更多的个体来论证。有孔虫壳体大小同样对 Mg/Ca 结果具有影响, Elderfield 等^[81]通过对 17 种有孔虫的测试, 发现大多数有孔虫随着个体大小的增大 Mg/Ca 比升高, 并认为这可能是不同大小个体钙化率的不同导致的; Friedrich 等^[82]的实验也表明大多数有孔虫随着个体的减小其 Mg/Ca 比随之下降, 可能与其配子成因方解石壳占比较大有关。随着有孔虫个体的增大, 其表面共生体的密度也随之增加, 也会进一步导致不同个体微环境的改变^[83-84]。在本研究中, 我们挑选的同属种的有孔虫个体均在相近的大小范围内, 不同个体间 Mg/Ca 比的差异受个体大小变化的影响较小。综上, 在进行有孔虫的挑选时, 要尽量选择大小和形态一致的有孔虫个体, 避免使测试结果产生偏差。

3.2.6 污染相的影响

有孔虫在海底被沉积物埋藏之后的成岩作用过程中, 其表面会沉淀其他矿物, 污染有孔虫壳体

的 Mg/Ca 比。这些污染组分可能来自吸附的黏土颗粒、沉淀的 Fe-Mn 氧化物和富 Mn 碳酸盐等^[85], 污染组分会改变有孔虫壳体的整体 Mg/Ca 比, 甚至出现异常高值^[14]。富 Mn 的污染组分非常常见, 尤其在海底热液和上升流发育的地区, 大量生物成因有机碳会耗尽沉积物和水界面附近的氧气, 在这种还原条件下形成了富 Mn 碳酸盐沉淀, 最终导致有孔虫壳体中富含 Mn 元素^[86]。这些富 Mn 的污染更易进入表面多孔且孔隙的穿透性更强的有孔虫属种的内部, 如 *G.ruber*^[31]。应用 LA-ICP-MS 进行测试时, 由于束斑的直径远大于有孔虫表面孔隙, 所以测试中很可能包含了这些孔内的污染组分。因此, 在测试之前, 最好先去除这些污染相。机械清洗过程可以去除一部分与有孔虫方解石结合较弱的污染组分, 而还原清洗则可以更好地去除 Mn 的氧化物, 但不能有效去除富 Mn 的碳酸盐^[31,87]。因此, 即便使用更为繁琐、复杂的清洗步骤, 可能也无法完全去除污染组分的影响。不过, 相对溶液法, LA-ICP-MS 分析可以更为直观地评估测试结果受到污染组分改造的程度。此外, 在测试之前进行 3~5 个脉冲的预剥蚀, 也可以有效地除去有孔虫表面污染组分的影响^[63]。

测试中, Al 元素的含量常用来指示有孔虫表面黏土颗粒的污染, 而 Mn 元素的含量则可以指示富 Mn 碳酸盐、Mn 的氧化物和氢氧化物的污染程度^[30,88]。本研究中, 各属种壳体的 Mn/Ca 比值均较低(表 2), 除 GrI_未和 Po_已($r^2=0.67$; $r^2=0.73$)外, 其余有孔虫 Mn/Ca 与 Mg/Ca 的相关性均较差($r^2\leq 0.5$), 表明有孔虫样品没有受到严重的富 Mn 矿物的污染, 或者是样品的清洗已去除了部分 Mn 的污染。此外, LA-ICP-MS 测试结果表明, 未经过甲醇清洗的有孔虫个体具有更高的 Mg/Ca 比值。其中, 未清洗的 GR_{未1}(5.16 mmol·mol⁻¹)和 GR_{未2}(4.62 mmol·mol⁻¹)比清洗的 GR_已(2.66 mmol·mol⁻¹)的 Mg/Ca 比更高, 其差值分别为 2.50 和 1.96 mmol·mol⁻¹, 而在 *P.obliquiloculata* 和 *N.dutertrei* 中差值分别为 2.01 和 1.35 mmol·mol⁻¹, 这可能与壳体表面吸附的黏土矿物有关。在本研究中, *G.ruber* 比其他属种的有孔虫受到污染更多, 比如未清洗的 GR_{未1} 受黏土污染最为严重, 整体 Al/Ca 平均值高达 4.1 mmol·mol⁻¹。已清洗过的 GR_已与未清洗的 GR_{未1} 相比, 其 Al/Ca 值为 0.09 mmol·mol⁻¹, 降低了 98 % 之多(图 8)。虽然不同个体的 Mg/Ca 比值的不同可能是受到其自身生理差异的影响, 但前人的研究结果表明, 使用甲醇溶液超声清洗过的 *O.universa* 具有更低的 Mg/Ca

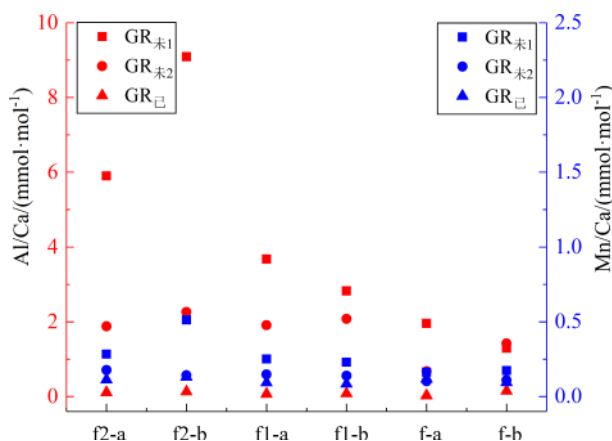


图 8 *G. ruber* 不同分析位置的 Al/Ca、Mn/Ca 平均值
红色符号为 Al/Ca 比值, 蓝色符号为 Mn/Ca。

Fig.8 Mean values of Al/Ca and Mn/Ca at different analysis positions of *G. ruber*

The red symbol is Al/Ca ratios and the blue symbol is Mn/Ca ratios.

比^[89]。因此, 即使应用原位分析法, 也需要对有孔虫样品进行多次甲醇超声处理, 以除去黏土矿物对测试结果的影响。其次, 在挑选样品时, 也要选择表面干净的样品, 并且在最终处理数据时要注意剔除污染部分, 降低污染对 Mg/Ca 结果的干扰。

4 结论

(1) 通过 SEM 对来自南海东北部 DZ5 站位表层沉积物中的浮游有孔虫观察发现, 其壳体保存较好, 认为可以很好地记录环境中的地球化学信息。利用 EPMA 和 LA-ICP-MS 测试对 4 种浮游有孔虫 *G. ruber*、*N. dutertrei*、*P. obliquiloculata* 和 *G. inflata* 进行了原位微区分析, 结果显示 Mg/Ca 比值均存在较大的变化。

(2) 利用 Mg/Ca 比与温度方程进行海水温度恢复发现, 除海水温度外, 可能存在其他因素影响了有孔虫壳体的 Mg/Ca 比。对于共生种 *G. ruber*, 壳体表面的共生藻类会影响其壳体的 Mg/Ca 比。而 *N. dutertrei*、*P. obliquiloculata* 和 *G. inflata* 壳体的 Mg/Ca 比在深度上以及不同腔室间的变化, 则可能受到壳体外部低 Mg 方解石壳的制约, 有孔虫自身矿化过程可能影响了 *P. obliquiloculata* 和 *G. inflata* 壳体有机层附近高 Mg 分布。此外, 个体发育情况也会使壳体的 Mg/Ca 比产生差异。

(3) 将同属种进行甲醇清洗与未进行的个体之间进行对比, 结果表明, 污染相的存在会导致 Mg/Ca 测试结果偏高, 使用甲醇对样品进行超声清洗并结合 LA-ICP-MS 测试可以获得较好的 Mg/Ca 比结果。

致谢: 感谢中国海洋大学海底科学与探测技术教育部重点实验室张洋老师协助进行有孔虫的 LA-ICP-MS 测试, 感谢中国科学技术大学中国科学院壳幔物质与环境重点实验室张少兵老师、李万财老师以及夏梅老师在样品测试过程中给予的指导和帮助, 感谢评审专家提出的宝贵意见。

参考文献 (References)

- [1] Sen Gupta B K. Modern Foraminifera [M]. Dordrecht: Springer, 2003: 239-281.
- [2] Oba T, Irino T. Sea level at the last glacial maximum, constrained by oxygen isotopic curves of planktonic foraminifera in the Japan Sea [J]. *Journal of Quaternary Science*, 2012, 27(9): 941-947.
- [3] Wang P X, Li Q Y, Tian J, et al. Monsoon influence on planktic $\delta^{18}\text{O}$ records from the South China Sea [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2016, 142: 26-39.
- [4] 董军社, 陈平富, 万晓樵. 南海北部陆架晚第三纪 $\delta^{13}\text{C}$ 记录与古生产力: 以珠江口盆地 BY7-1-1 和 PY33-1-1 井为例 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 1997, 17(1): 40-44. [DONG Junshe, CHEN Pingfu, WAN Xiaojiao. Neogene carbon isotope records from the northern south china sea and their bearing on paleoproductivity [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1997, 17(1): 40-44.]
- [5] Thunell R, Tappa E, Pride C, et al. Sea-surface temperature anomalies associated with the 1997-1998 El Niño recorded in the oxygen isotope composition of planktonic foraminifera [J]. *Geology*, 1999, 27(9): 843-846.
- [6] Kısakürek B, Eisenhauer A, Böhm F, et al. Controls on shell Mg/Ca and Sr/Ca in cultured planktonic foraminifera, *Globigerinoides ruber* (white) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 273(3-4): 260-269.
- [7] Barker S, Cacho I, Benway H, et al. Planktonic foraminiferal Mg/Ca as a proxy for past oceanic temperatures: a methodological overview and data compilation for the Last Glacial Maximum [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2005, 24(7-9): 821-834.
- [8] Koho K A, de Nooijer L J, Fontanier C, et al. Benthic foraminiferal Mn/Ca ratios reflect microhabitat preferences [J]. *Biogeosciences*, 2017, 14(12): 3067-3082.
- [9] Yu J M, Foster G L, Elderfield H, et al. An evaluation of benthic foraminiferal B/Ca and $\delta^{11}\text{B}$ for deep ocean carbonate ion and pH reconstructions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 293(1-2): 114-120.
- [10] Markulin K, Peharda M, Mertz-Kraus R, et al. Trace and minor element records in aragonitic bivalve shells as environmental proxies [J]. *Chemical Geology*, 2019, 507: 120-133.
- [11] 窦硕增, 横内一树, 于鑫, 等. 基于 EPMA 的耳石 Sr: Ca 比分析及其在鱼类生活履历反演中的应用实例研究 [J]. 海洋与湖沼, 2011, 42(4): 512-520. [DOU Shuozeng, YOKOUCHI K, YU Xin, et al. Reconstructing migratory history of fish using otolith strontium: calcium ratios by EPMA: a case study [J]. *Oceanologia et Limnologia*

- Sinica, 2011, 42 (4): 512-520.]
- [12] Caragnano A, Basso D, Jacob D E, et al. The coralline red alga *Lithothamnium kotschyianum* f. *affine* as proxy of climate variability in the Yemen coast, Gulf of Aden (NW Indian Ocean) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 124: 1-17.
- [13] Sliwinski J T, Stoll H M. Combined fluorescence imaging and LA-ICP-MS trace element mapping of stalagmites: Microfabric identification and interpretation [J]. *Chemical Geology*, 2021, 581: 120397.
- [14] Barker S, Greaves M, Elderfield H. A study of cleaning procedures used for foraminiferal Mg/Ca paleothermometry [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2003, 4 (9): 8407.
- [15] 黄超. ICP-OES测定浮游有孔虫的Mg/Ca比值及其在SST分析中的应用[D]. 中国科学院研究生院硕士学位论文, 2008. [HUANG Chao. Measurement of Mg/Ca ratios in planktonic foraminifera on ICP-OES and application of Mg/Ca ratios in sea surface temperature[D]. Master Dissertation of University of Chinese Academy of Sciences, 2008.]
- [16] Lea D W, Mashiotta T A, Spero H J. Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63 (16): 2369-2379.
- [17] Nürnberg D, Bijma J, Hemleben C. Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60 (5): 803-814.
- [18] Eggins S, Sadekov A, Dedekker P. Modulation and daily banding of Mg/Ca in tests by symbiont photosynthesis and respiration: a complication for seawater thermometry? [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 225 (3-4): 411-419.
- [19] Sadekov A Y, Eggins S M, De Deckker P. Characterization of Mg/Ca distributions in planktonic foraminifera species by electron microprobe mapping [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2005, 6 (12): Q12P06.
- [20] Kunioka D, Shirai K, Takahata N, et al. Microdistribution of Mg/Ca, Sr/Ca, and Ba/Ca ratios in *Pulleniatina obliquiloculata* test by using a NanoSIMS: Implication for the vital effect mechanism [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7 (12): Q12P20.
- [21] Fehrenbacher J S, Martin P A. Exploring the dissolution effect on the intrashell Mg/Ca variability of the planktic foraminifer *Globigerinoides ruber* [J]. *Paleoceanography*, 2014, 29 (9): 854-868.
- [22] Sadekov A Y, Eggins S M, Klinkhammer G P, et al. Effects of sea-floor and laboratory dissolution on the Mg/Ca composition of *Globigerinoides sacculifer* and *Orbulina universa* tests-A laser ablation ICPMS microanalysis perspective [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 292 (3-4): 312-324.
- [23] Mekik F, François R. Tracing deep-sea calcite dissolution: Agreement between the *Globorotalia menardii* fragmentation index and elemental ratios (Mg/Ca and Mg/Sr) in planktonic foraminifers [J]. *Paleoceanography*, 2006, 21 (4): PA4219.
- [24] Bolton A, Marr J P. Trace element variability in crust-bearing and non crust-bearing *Neogloboquadrina incompta*, P-D intergrade and *Globocconella inflata* from the Southwest Pacific Ocean: Potential paleoceanographic implications [J]. *Marine Micropaleontology*, 2013, 100: 21-33.
- [25] Kozdon R, Ushikubo T, Kita N T, et al. Intratest oxygen isotope variability in the planktonic foraminifer *N. pachyderma*: Real vs. apparent vital effects by ion microprobe [J]. *Chemical Geology*, 2009, 258 (3-4): 327-337.
- [26] Groeneveld J, Chiessi C M. Mg/Ca of *Globorotalia inflata* as a recorder of permanent thermocline temperatures in the South Atlantic [J]. *Paleoceanography*, 2011, 26 (2): PA2203.
- [27] 潘梦迪, 邬黛黛, 吴能友, 等. 南海北部神狐海域晚末次冰期以来有孔虫特征及其对古海洋环境的指示[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2017, 37 (2): 127-138. [PAN Mengdi, WU Daidai, WU Nengyou, et al. Characteristics of foraminiferal assemblages since Last Glacial from Shenhu area of Northern South China Sea and implications for paleoceanographic environmental changes [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2017, 37 (2): 127-138.]
- [28] 葛倩, 孟宪伟, 初凤友, 等. 南海北部ZHS-176孔古海洋学记录: 氧同位素和有机碳[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2012, 32 (5): 73-80. [GE Qian, MENG Xianwei, CHU Fengyou, et al. Paleoceanographic records of core ZHS-176 from the Northern South China Sea: oxygen isotope and organic carbon [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2012, 32 (5): 73-80.]
- [29] 陈唯, 赵彦彦, 李三忠, 等. 南海北部陆坡神狐海域SH-CL38站位的粒度特征及沉积记录[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2021, 41 (5): 90-100. [CHEN Wei, ZHAO Yanyan, LI Sanzhong, et al. Sediment grain size characteristics of the Core SH-CL38 in the Shenhu area on the northern continental slope of the South China Sea [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2021, 41 (5): 90-100.]
- [30] Bolton A, Baker J A, Dunbar G B, et al. Environmental versus biological controls on Mg/Ca variability in *Globigerinoides ruber* (white) from core top and plankton tow samples in the southwest Pacific Ocean [J]. *Paleoceanography*, 2011, 26 (2): PA2219.
- [31] Pena L D, Cacho I, Calvo E, et al. Characterization of contaminant phases in foraminifera carbonates by electron microprobe mapping [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2008, 9 (7): Q07012.
- [32] 李建如. 有孔虫壳体的Mg/Ca比值在古环境研究中的应用[J]. 地球科学进展, 2005, 20 (8): 815-822. [LI Jianru. The application of foraminiferal shell Mg/Ca ratio in paleo-environmental studies [J]. *Advances in Earth Science*, 2005, 20 (8): 815-822.]
- [33] Hastings D W, Russell A D, Emerson S R. Foraminiferal magnesium in *Globigerinoides sacculifer* as a paleotemperature proxy [J]. *Paleoceanography*, 1998, 13 (2): 161-169.
- [34] Brown S J, Elderfield H. Variations in Mg/Ca and Sr/Ca ratios of planktonic foraminifera caused by postdepositional dissolution: Evidence of shallow Mg-dependent dissolution [J]. *Paleoceanography*, 1996, 11 (5): 543-551.
- [35] Lohmann G P. A model for variation in the chemistry of planktonic foraminifera due to secondary calcification and selective dissolution [J]. *Paleoceanography*, 1995, 10 (3): 445-457.
- [36] Dekens P S, Lea D W, Pak D K, et al. Core top calibration of Mg/Ca in tropical foraminifera: Refining paleotemperature estimation [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2002, 3 (4): 1-29.
- [37] 陈木宏, 陈绍谋. 南海碳酸盐溶解与深海沉积物类型[J]. 热带海洋, 1989, 8 (3): 20-26. [CHEN Muhong, CHEN Shaomou. On carbonate

- dissolution and the distribution model of deep sea sediment types in south China sea [J]. *Tropic Oceanology*, 1989, 8 (3): 20-26.]
- [38] 汪品先. 西太平洋边缘海的冰期碳酸盐旋回[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1998, 18(1): 1-11. [WANG Pinxian. Glacial carbonate cycles in Western Pacific marginal seas [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1998, 18(1): 1-11.]
- [39] 张江勇, 周洋, 陈芳, 等. 南海北部表层沉积物碳酸钙含量及主要钙质微体化石丰度分布[J]. *第四纪研究*, 2015, 35(6): 1366-1382. [ZHANG Jiangyong, ZHOU Yang, CHEN Fang, et al. Distribution of carbonate contents and the abundances of major carbonate components in surface sediment from the Northern South China Sea [J]. *Quaternary Sciences*, 2015, 35(6): 1366-1382.]
- [40] Williams M, Haywood A M, Vautravers M, et al. Relative effect of taphonomy on calcification temperature estimates from fossil planktonic foraminifera [J]. *Geobios*, 2007, 40(6): 861-874.
- [41] Hecht A D, Eslinger E V, Garmon L B. Experimental studies on the dissolution of planktonic foraminifera [M]//Sliter W V, Bé A W H, Berger W H. *Dissolution of Deep-Sea Carbonates*. Washington, D. C.: Cushman Special Publications, 1975, 13: 56-69.
- [42] Tachikawa K, S  p  lcre S, Toyofuku T, et al. Assessing influence of diagenetic carbonate dissolution on planktonic foraminiferal Mg/Ca in the southeastern Arabian Sea over the past 450 ka: Comparison between *Globigerinoides ruber* and *Globigerinoides sacculifer* [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2008, 9(4): Q04037.
- [43] Rosenthal Y, Perron-Cashman S, Lear C H, et al. Interlaboratory comparison study of Mg/Ca and Sr/Ca measurements in planktonic foraminifera for paleoceanographic research [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2004, 5(4): Q04D09.
- [44] 张鹏, Zuraida R, 袁洪林, 等. 印尼海区浮游有孔虫壳体Mg/Ca值的 LA-ICP-MS原位微区分析[J]. *地球科学进展*, 2016, 31(5): 494-502. [ZHANG Peng, Zuraida R, YUAN Honglin, et al. In-situ microanalysis of Mg/Ca ratio in planktonic foraminiferal shells from the Indonesian Seas [J]. *Advances in Earth Science*, 2016, 31(5): 494-502.]
- [45] Eggins S, De Deckker P, Marshall J. Mg/Ca variation in planktonic foraminifera tests: implications for reconstructing palaeo-seawater temperature and habitat migration [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 212(3-4): 291-306.
- [46] Hathorne E C, James R H, Lampitt R S. Environmental versus biomineralization controls on the intratest variation in the trace element composition of the planktonic foraminifera *G. inflata* and *G. scitula* [J]. *Paleoceanography*, 2009, 24(4): PA4204.
- [47] Steinhardt J. Reconciling single chamber Mg/Ca with whole test $\delta^{18}\text{O}$ in surface to deep dwelling planktonic foraminifera from the Mozambique Channel [J]. *Biogeosciences Discussions*, 2014, 11(12): 17255-17298.
- [48] Bijma J, Hemleben C. Population dynamics of the planktic foraminifer *Globigerinoides sacculifer* (Brady) from the central Red Sea [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1994, 41(3): 485-510.
- [49] Hemleben C, Bijma J. Foraminiferal Population Dynamics And Stable Carbon Isotopes [M]//Zahn R, Kaminski M, Labeyrie L, et al. *Carbon Cycling in the Glacial Ocean: Constraints on the Ocean's Role in Global Change*. Berlin: Springer, 1994, 17: 145-166.
- [50] Pracht H, Metcalfe B, Peeters F J C. Oxygen isotope composition of the final chamber of planktic foraminifera provides evidence of vertical migration and depth-integrated growth [J]. *Biogeosciences*, 2019, 16(2): 643-661.
- [51] Haarmann T, Hathorne E C, Mohtadi M, et al. Mg/Ca ratios of single planktonic foraminifer shells and the potential to reconstruct the thermal seasonality of the water column [J]. *Paleoceanography*, 2011, 26(3): PA3218.
- [52] 罗琼一, 金海燕, 翦知湮, 等. 南海现代浮游有孔虫的垂直分布及其古海洋学意义[J]. *第四纪研究*, 2015, 35(6): 1342-1353. [LUO Qiongyi, JIN Haiyan, JIAN Zhimin, et al. Vertical distribution of living planktonic foraminifera in the northern south China sea and its paleoceanographic implications [J]. *Quaternary Sciences*, 2015, 35(6): 1342-1353.]
- [53] Huang K F, You C F, Lin H L, et al. In situ calibration of Mg/Ca ratio in planktonic foraminiferal shell using time series sediment trap: A case study of intense dissolution artifact in the South China Sea [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2008, 9(4): Q04016.
- [54] Bijma J, Erez J, Hemleben C. Lunar and semi-lunar reproductive cycles in some spinose planktonic foraminifers [J]. *Journal of Foraminiferal Research*, 1990, 20(2): 117-127.
- [55] Rink S, K  hl M, Bijma J, et al. Microsensor studies of photosynthesis and respiration in the symbiotic foraminifer *Orbulina universa* [J]. *Marine Biology*, 1998, 131(4): 583-595.
- [56] K  hler-Rink S, K  hl M. The chemical microenvironment of the symbiotic planktonic foraminifer *Orbulina universa* [J]. *Marine Biology Research*, 2005, 1(1): 68-78.
- [57] Sadokov A, Eggins S M, De Deckker P, et al. Surface and subsurface seawater temperature reconstruction using Mg/Ca microanalysis of planktonic foraminifera *Globigerinoides ruber*, *Globigerinoides sacculifer*, and *Pulleniatina obliquiloculata* [J]. *Paleoceanography*, 2009, 24(3): PA3201.
- [58] Russell A D, H  nisch B, Spero H J, et al. Effects of seawater carbonate ion concentration and temperature on shell U, Mg, and Sr in cultured planktonic foraminifera [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(21): 4347-4361.
- [59] Raja R, Saraswati P K, Rogers K, et al. Magnesium and strontium compositions of recent symbiont-bearing benthic foraminifera [J]. *Marine Micropaleontology*, 2005, 58(1): 31-44.
- [60] Rathmann S, Hess S, Kuhnert H, et al. Mg/Ca ratios of the benthic foraminifera *Oridorsalis umbonatus* obtained by laser ablation from core top sediments: Relationship to bottom water temperature [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2004, 5(12): Q12013.
- [61] Gastrich M D. Ultrastructure of a new intracellular symbiotic alga found within planktonic foraminifera [J]. *Journal of Phycology*, 2007, 23(4): 623-632.
- [62] Fehrenbacher J, Martin P. Mg/Ca variability of the planktonic foraminifera *G. ruber* s. s. and *N. dutertrei* from shallow and deep cores determined by electron microprobe image mapping [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2010, 9(1): 012018.

- [63] Sadekov A, Eggins S M, De Deckker P, et al. Uncertainties in seawater thermometry deriving from intratest and intertest Mg/Ca variability in *Globigerinoides ruber* [J]. *Paleoceanography*, 2008, 23 (1): PA1215.
- [64] Fehrenbacher J S, Russell A D, Davis C V, et al. Link between light-triggered Mg-banding and chamber formation in the planktic foraminifera *Neogloboquadrina dutertrei* [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15441.
- [65] Hamilton C P, Spero H J, Bijma J, et al. Geochemical investigation of gametogenic calcite addition in the planktonic foraminifera *Orbulina universa* [J]. *Marine Micropaleontology*, 2008, 68 (3-4): 256-267.
- [66] Steinhardt J, De Nooijer L L J, Brummer G J, et al. Profiling planktonic foraminiferal crust formation [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, 16 (7): 2409-2430.
- [67] Van Raden U J, Groeneveld J, Raitzsch M, et al. Mg/Ca in the planktonic foraminifera *Globorotalia inflata* and *Globigerinoides bulloides* from Western Mediterranean plankton tow and core top samples [J]. *Marine Micropaleontology*, 2011, 78 (3-4): 101-112.
- [68] Jonkers L, De Nooijer L J, Reichart G J, et al. Encrustation and trace element composition of *Neogloboquadrina dutertrei* assessed from single chamber analyses-implications for paleotemperature estimates [J]. *Biogeosciences*, 2012, 9 (11): 4851-4860.
- [69] Caron D A, Roger Anderson O, Lindsey J L, et al. Effects of gametogenesis on test structure and dissolution of some spinose planktonic foraminifera and implications for test preservation [J]. *Marine Micropaleontology*, 1990, 16 (1-2): 93-116.
- [70] Dissard D, Nehrke G, Reichart G J, et al. The impact of salinity on the Mg/Ca and Sr/Ca ratio in the benthic foraminifera *Ammonia tepida*: Results from culture experiments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74 (3): 928-940.
- [71] Williams R J P. Some fundamental features of biomineralization [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 2008, 303 (1): 33-44.
- [72] 陈龙, 黄明立, 史宇坤. 底栖有孔虫壳体微量元素地球化学指标及其“生命效应”[J]. *微体古生物学报*, 2019, 36 (2): 103-114. [CHEN Long, HUANG Mingli, SHI Yukun. Geochemical trace element proxies of benthic foraminiferal shells and their vital effects [J]. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 2019, 36 (2): 103-114.]
- [73] Anand P, Elderfield H. Variability of Mg/Ca and Sr/Ca between and within the planktonic foraminifers *Globigerina bulloides* and *Globorotalia truncatulinoides* [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2005, 6 (11): Q11D15.
- [74] Nehrke G, Keul N, Langer G, et al. A new model for biomineralization and trace-element signatures of Foraminifera tests [J]. *Biogeosciences*, 2013, 10 (10): 6759-6767.
- [75] Bentov S, Erez J. Impact of biomineralization processes on the Mg content of foraminiferal shells: A biological perspective [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7 (1): Q01P08.
- [76] Erez J. The source of ions for biomineralization in foraminifera and their implications for paleoceanographic proxies [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 54 (1): 115-149.
- [77] Wit J C, Reichart G J, Jung S J A, et al. Approaches to unravel seasonality in sea surface temperatures using paired single-specimen foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ and Mg/Ca analyses [J]. *Paleoceanography*, 2010, 25 (4): PA4220.
- [78] Schmitt A, Elliot M, Thirumalai K, et al. Single foraminifera Mg/Ca analyses of past glacial-interglacial temperatures derived from *G. ruber* sensu stricto and sensu lato morphotypes [J]. *Chemical Geology*, 2019, 511: 510-520.
- [79] Steinke S, Chiu H Y, Yu P S, et al. Mg/Ca ratios of two *Globigerinoides ruber*(white) morphotypes: Implications for reconstructing past tropical/subtropical surface water conditions [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2005, 6 (11): Q11005.
- [80] Dueñas-Bohórquez A, da Rocha R E, Kuroyanagi A, et al. Interindividual variability and ontogenetic effects on Mg and Sr incorporation in the planktonic foraminifer *Globigerinoides sacculifer* [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 (2): 520-532.
- [81] Elderfield H, Vautravers M, Cooper M. The relationship between shell size and Mg/Ca, Sr/Ca, $\delta^{18}\text{O}$, and $\delta^{13}\text{C}$ of species of planktonic foraminifera [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2002, 3 (8): 1-13.
- [82] Friedrich O, Schiebel R, Wilson P A, et al. Influence of test size, water depth, and ecology on Mg/Ca, Sr/Ca, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in nine modern species of planktic foraminifers [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 319-320: 133-145.
- [83] Ni Y Y, Foster G L, Bailey T, et al. A core top assessment of proxies for the ocean carbonate system in surface-dwelling foraminifers [J]. *Paleoceanography*, 2007, 22 (3): PA3212.
- [84] Spero H J, Lerche I, Williams D F. Opening the carbon isotope "vital effect" black box, 2, Quantitative model for interpreting foraminiferal carbon isotope data [J]. *Paleoceanography*, 1991, 6 (6): 639-655.
- [85] Vetter L, Spero H J, Russell A D, et al. LA-ICP-MS depth profiling perspective on cleaning protocols for elemental analyses in planktic foraminifers [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2013, 14 (8): 2916-2931.
- [86] Pena L D, Calvo E, Cacho I, et al. Identification and removal of Mn-Mg-rich contaminant phases on foraminiferal tests: Implications for Mg/Ca past temperature reconstructions [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2005, 6 (9): Q09P02.
- [87] Guo X Y, Xu B C, Burnett W C, et al. A potential proxy for seasonal hypoxia: LA-ICP-MS Mn/Ca ratios in benthic foraminifera from the Yangtze River Estuary [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 245: 290-303.
- [88] Marr J P, Baker J A, Carter L, et al. Ecological and temperature controls on Mg/Ca ratios of *Globigerina bulloides* from the southwest Pacific Ocean [J]. *Paleoceanography*, 2011, 26 (2): PA2209.
- [89] Hathorne E C, Alard O, James R H, et al. Determination of intratest variability of trace elements in foraminifera by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2003, 4 (12): 8408.