

南海第四纪冰期旋回中的碳酸钙泵

刘志飞 徐建田 军 汪品先

(同济大学海洋地质教育部重点实验室, 上海 200092. E-mail: lzhifei@online.sh.cn)

摘要 碳酸钙的保存与溶解(即碳酸钙泵)通过其缓冲器效应控制着世界大洋的酸碱度, 进而可能对全球大气 CO_2 浓度的变化起着重要作用. 南海大洋钻探 ODP 1143 站 2 Ma 以来的碳酸钙分析, 提供探讨第四纪冰期旋回中碳酸钙泵作用的高分辨率记录. 统计研究结果表明, 南海第四纪冰期至间冰期过渡期, 碳酸钙堆积速率的最高值领先于 $\delta^{18}\text{O}$ 最轻值约 3.6 ka; 而间冰期至冰期过渡期, 碳酸钙溶解程度最高值滞后于 $\delta^{18}\text{O}$ 最轻值约 5.6 ka. 碳酸钙泵在冰期至间冰期过渡期向大气释放 CO_2 , 而在间冰期至冰期过渡期将大气 CO_2 泵入深海. 碳酸钙泵的这种海水 CO_3^{2-} 浓度的调节功能, 直接控制全球大气 CO_2 的部分变化, 从而影响第四纪全球碳循环系统.

关键词 碳酸钙泵 生物泵 冰期旋回 第四纪 南海 大洋钻探

地球第四纪气候变化最显著的特征就是冰期旋回. 冰期时期, 北半球极地大部分地区都覆盖着很厚的大陆冰盖; 间冰期时期, 北半球冰盖大幅度地缩减. 这种冰期旋回的产生原因最后归结到地球运行轨道几何形态的周期性变化, 即 Milankovitch 周期^[1]. 但是, 由轨道运行变化引起的太阳辐射能量的变化并不足以驱动冰期旋回中的大幅度变化. 所以, 地球轨道变化不是地质记录中气候快速变化的惟一原因, 地球气候系统中肯定存在一种正反馈作用来放大轨道驱动功能^[2]. 其中, 大气 CO_2 在冰期旋回中扮演着十分重要的角色^[3]. 大气 CO_2 浓度在冰期旋回中呈周期性变化^[4]. 间冰期时期, 大气 CO_2 的分压力($p\text{CO}_2$)接近 280 $\mu\text{L/L}$; 而在冰期时期, 大气 $p\text{CO}_2$ 大约仅为 180~200 $\mu\text{L/L}$. 对于这种大气 CO_2 浓度旋回性变化的原因, 长期以来都是全球变化研究争论的焦点, 包括陆地碳储库的变化^[5]、海洋温度变化^[6]、海洋碳酸钙储库变化^[7]、海洋营养库变化^[8]以及高纬度表面海水的营养物质消耗^[9]等研究, 至今尚未得到统一认识^[2,10]. 其中, 由于生物泵引起的大气 CO_2 浓度变化得到特别地关注^[11,12].

生物泵是通过浮游植物的光合作用固定 CO_2 , 并将碳输送到海洋内部造成碳暂时或永久储存的复杂过程. 生物泵包括两种类型^[10,13]: 有机碳泵和碳酸钙泵(图 1). 有机碳泵在海水透光带(最上部 100~200 m)通过浮游植物的光合作用吸收溶解的无机碳(主要包括液态 CO_2 , HCO_3^- 和 CO_3^{2-})和营养物质(主要为磷酸盐和硝酸盐), 生产有机物(颗粒有机碳, POC), 释放氧气. 碳酸钙泵通过海洋生物形成碳酸盐质骨架

和壳体(颗粒无机碳, PIC), 释放 CO_2 . PIC 主要以方解石和文石形式存在. 因此, 有机碳泵和碳酸钙泵对海水碳酸盐系统的作用有着完全不同的效果^[10,13]. 在表层海水中, 有机碳泵的作用是降低 $p\text{CO}_2$, 而碳酸钙泵却是提高 $p\text{CO}_2$; 在深水中, 有机碳的分解释放 CO_2 , 但 CaCO_3 的溶解却吸收 CO_2 (图 1).

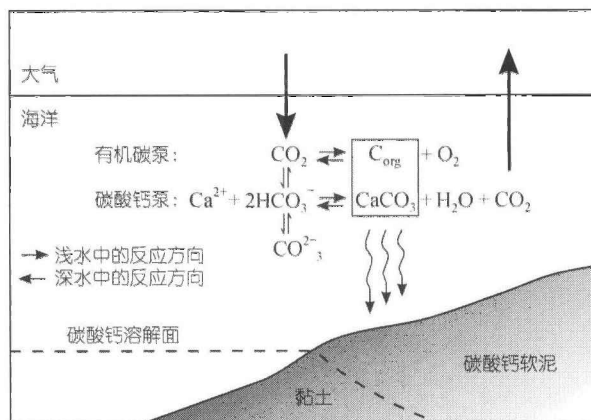


图1 海洋生物泵的概念模型

溶解的无机碳主要以液态 CO_2 , HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 形式存在, 有机碳泵是大气 CO_2 的汇, 而碳酸钙泵在短时间尺度上则是大气 CO_2 的源(据文献^[10]修改)

过去对生物泵的大气 CO_2 效应研究, 主要集中在浮游植物通过光合作用固定 CO_2 的有机碳泵上^[8,11,12], 而对于控制海水 pH 值起主要作用的碳酸钙泵的研究却不多见^[10]. 海水中溶解的无机碳作为一种缓冲器控制着世界大洋的酸碱度, 进而对全球大气 CO_2 浓度的变化起着重要作用^[10,14-16]. 人们首先在印度-太平洋的钻孔中发现, 晚更新世至全新世

最强烈的溶解事件大都是发生在间冰期至冰期过渡期^[17,18]。印度洋 90°E 海岭的沉积物研究显示, 大约 500 ka 以来的氧同位素 5/4, 7/6, 9/8 和 13/12 过渡期发生了强烈的溶解事件^[18]。这一事件后来在赤道太平洋^[19,20]和大西洋^[21,22]深海碳酸钙沉积中都得到证实, 并定量计算出赤道太平洋地区氧同位素 11/10, 9/8 和 7/6 过渡期每期事件 CaCO_3 的额外溶解量为 28 g/cm^2 ^[14], 这一结果同利用硼同位素恢复的古海水 pH 值变化^[23]以及利用有孔虫壳体重量恢复的底层海水 CO_3^{2-} 浓度^[15]的结果相一致, 表明间冰期至冰期过渡期碳酸钙的强烈溶解事件造成海水 CO_3^{2-} 浓度和 pH 值大幅度升高, 从而可能驱动全球冰期的形成^[14, 23]。由于强烈的溶解事件发生在冰期的开始形成时期, 人们又期望在冰期终止期发现显著的碳酸钙保存事件。虽然这一事件先后在南海的氧同位素 2/1 过渡期^[24]以及印度洋的晚更新世沉积中^[22]发现, 但可能是由于全新世记录的覆盖或是碳酸钙沉积到珊瑚礁及浅岸地区的原因^[14], 对于整个第四纪的碳酸钙保存与溶解(碳酸钙泵作用)事件的讨论却远远不足。

1999 年国际大洋钻探(ODP)第 184 航次^[25]在南海南部钻探的 ODP 1143 站沉积岩芯记录了 2 Ma 以来高分辨率的碳酸钙保存和溶解事件, 提供了探讨碳酸钙泵作用及其对全球碳循环系统影响的宝贵材料。本文运用碳酸钙含量及其堆积速率、碳酸钙溶解指数和底栖有孔虫氧同位素分析结果, 讨论南海第四纪冰期旋回中碳酸钙泵的作用及其对全球大气 CO_2 浓度变化的影响。

1 材料和方法

ODP 1143 站位于南海 9°21.72'N, 113°17.11'E, 水深 2772 m 处, 合成深度为 510 mcd(合成深度 m), 上部 100 mcd 主要由浅灰绿色或橄榄绿色黏土、超微化石及有孔虫软泥组成, 向下颜色逐渐变浅, 绿色黏土层变少, 发育少量浊流沉积^[25]。南海现代溶跃面和 CCD(碳酸盐补偿深度)的深度分别约为 3000 和 3800 m^[26,27], 但在末次冰期时, 海平面下降约 116 m^[28], CCD 加深到 4200 m^[29], 因此, 本文研究的材料始终位于溶跃面和 CCD 深度之上。本次研究取上部 95.02 mcd, 平均按 10 cm 间距采样, 所有样品都开展底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 、碳酸钙含量和浮游有孔虫碎壳率统计分析。

选用底栖有孔虫 *Cibicidoides wuellerstorfi* (个体大小 300~900 μm) 在 Finnigan MAT 252 同位素质谱

仪上进行 $\delta^{18}\text{O}$ 分析, 结果转换为 PDB 标准, 分析精度高于 $\pm 0.08\%$ ^[30]。根据氧同素结果同 ODP 677 站^[31]底栖有孔虫氧同位素的精确对比调谐方法, 重建本孔的年龄-深度模型, 确定样品分析精度约为 2 ka^[32]。碳酸钙含量分析采用气体定量分析技术^[33], 精度高于 $\pm 2\%$ 。碳酸钙堆积速率(MAR)根据线性沉积速率、干样密度和碳酸钙含量计算^[34], 样品的干样密度来源于船上资料^[25]。浮游有孔虫碎壳率统计在大于 150 μm 的颗粒中进行, 根据一个有孔虫种破碎后平均形成 8 个碎片的假设^[20], 统计有孔虫碎片与完整壳体的比值, 表示溶解作用的强度。我们采用 Arand 软件^[35]进行 $\delta^{18}\text{O}$ 与碳酸钙堆积速率、 $\delta^{18}\text{O}$ 与有孔虫碎壳率之间的互相关统计分析, 讨论他们之间的平均物理相位关系。本文所有实验的准备和分析都在同济大学海洋地质教育部重点实验室进行。

2 结果和讨论

2.1 碳酸钙堆积速率变化领先于氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 变化

底栖有孔虫的氧同位素曲线是极地冰量规模的记录, 反映冰期旋回的全球一致性。ODP 1143 站的曲线与 SPECMAP^[36]和各大洋的相应曲线对比良好, 从而为本文的冰期-间冰期旋回年代地层学提供了详细的标尺^[30,32](图 2)。碳酸钙含量在 2%~39% 之间变化, 曲线形态基本上与底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 平行(图 2), 即碳酸钙高值对应于 $\delta^{18}\text{O}$ 轻值, 呈现典型的大西洋型碳酸钙分布模式^[21,37], 这个结果同前人对南海晚第四纪的研究相一致^[38,39]。碳酸钙堆积速率已经去除陆源物质输入的稀释作用影响, 可以客观地反映碳酸钙的生产力^[34]。ODP 1143 站的碳酸钙堆积速率一般在 $0.2\sim 2.0 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{ka}^{-1}$ 之间, 少数峰值到 $3.0 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{ka}^{-1}$ 以上(图 2)。值得注意的是, 堆积速率的高峰值一般发生在冰期至间冰期的过渡期, 例如, 同位素 6/5, 8/7, 10/9, 12/11, 14/13 和 16/15 过渡期等, 反映 CaCO_3 生物壳体和钙质超微生物生产力在这个过渡时期大幅度提高。互相关统计分析表明, 碳酸钙堆积速率的最高值领先于底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 最轻值大约为 3.6 ka 时, 两者的相关性最好($r = 0.44$)(图 3(a))。

2.2 碳酸钙溶解滞后于氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 变化

浮游有孔虫碎壳率通常用来表示碳酸钙溶解程度^[18,20,34], ODP 1143 站的碎壳率表现出周期性溶解事件, 溶解强烈时, 碎壳率达到 40%(图 2)。我们可以发现, 显著的溶解事件大都是发生在间冰期至冰期

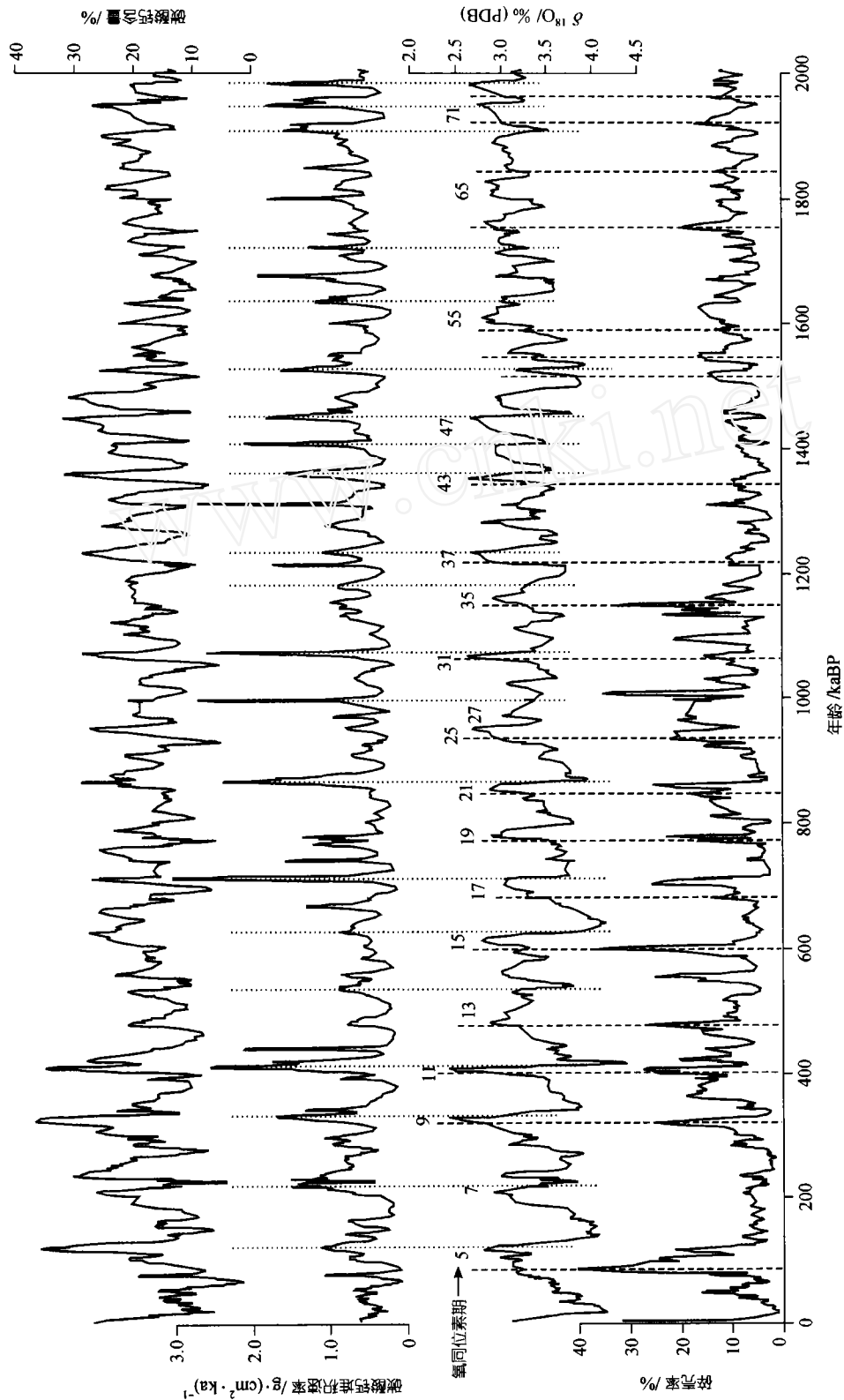


图2 南海 ODP 1143 站 2 Ma 以来碳酸钙含量及其堆积速率、底栖有孔虫氧同位素和浮游有孔虫碎壳率分析结果
分析采用平行样品, 时间分辨率约为 2 ka, 图中曲线都经过 3 点平滑, 氧同位素曲线和同位素数据文献[30,32]

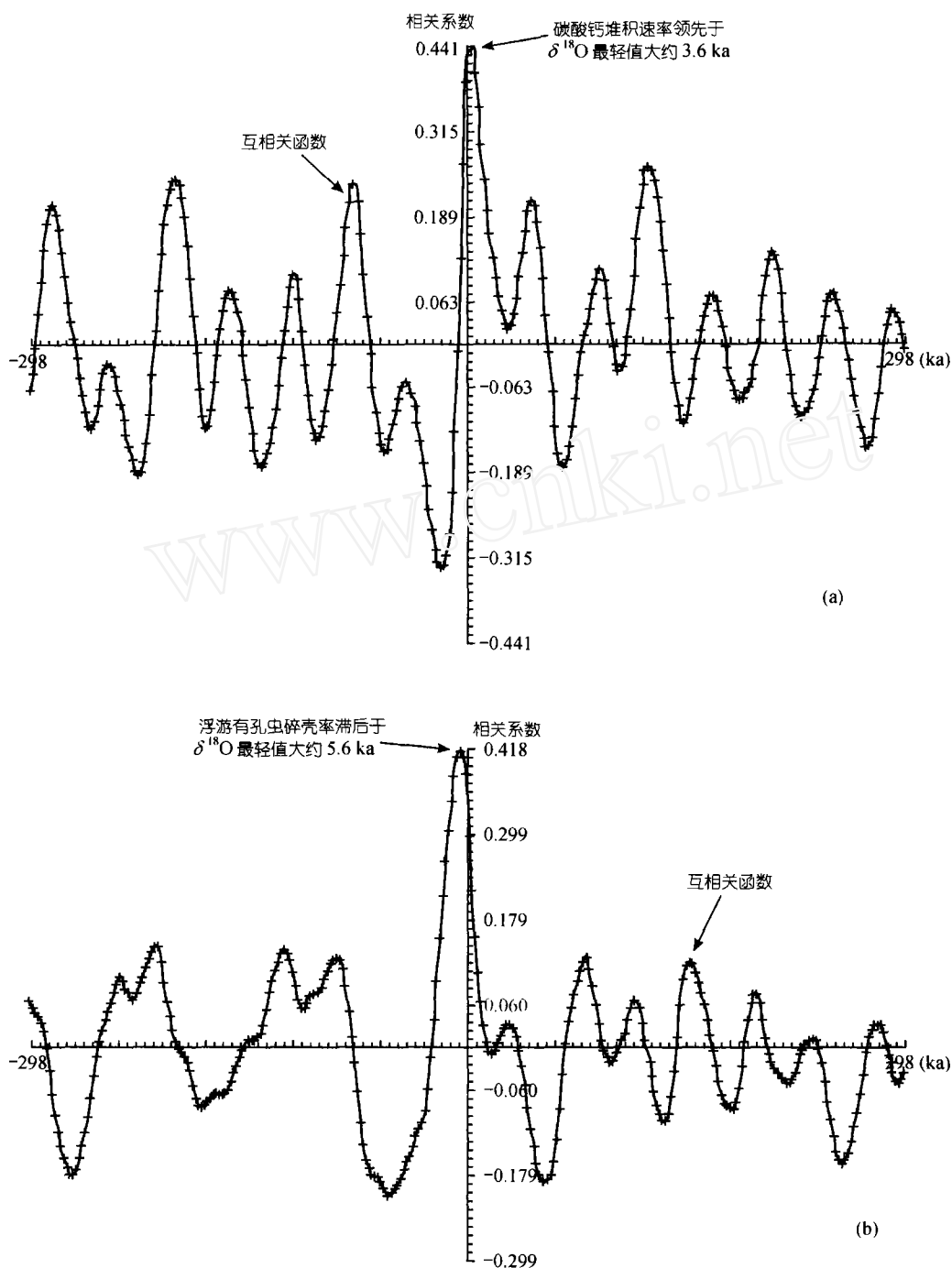


图 3 底栖有孔虫氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 与碳酸钙堆积速率和有孔虫碎壳率互相关分析结果

(a) 氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 与碳酸钙堆积速率; (b) 氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 与有孔虫碎壳率. 分析采用 Arand 软件^[35], 分区每单元选用 150 个样品, 这样相关的最多可能为 149 个样品, 样品间的等时精度为 2 ka, 因此相关的时间差距最多为 298 ka. 时间坐标正时表示领先, 负时表示滞后; 相关系数坐标正时表示正相关, 负时表示负相关

的过渡期, 例如, 同位素 5/4, 9/8, 11/10, 13/12 和 15/14 过渡期等, 反映浮游有孔虫壳体在沉降过程以及在海底与孔隙水发生的溶解作用加强, 这种现象

同上面介绍的全球海洋碳酸钙记录^[14,19~22]和数值模拟结果^[13]相一致. 例如, 末次冰期开始形成时, 海水 CO_3^{2-} 浓度上升 (90 ± 30) $\mu\text{mol/L}$ ^[23], 这就需要海底

CaCO_3 溶解程度为 $5.3 \pm 1.8 \text{ g/cm}^2$, 或溶解富含 CaCO_3 沉积物大约 $22 \pm 8 \text{ g/cm}^2$ ^[14]. 互相关统计分析证实, 浮游有孔虫碎壳最高值滞后于底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 最轻值大约 5.6 ka 时, 两者的相关性最好 ($r = 0.42$) (图 3(b)).

2.3 冰期旋回中的碳酸钙泵

碳酸钙的堆积速率领先于底栖有孔虫氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 变化, 其溶解程度滞后于 $\delta^{18}\text{O}$ 变化, 反映第四纪冰期旋回海水中碳酸钙变化的机制. ODP 1143 站的分析表明, 冰期至间冰期过渡期, 碳酸钙堆积速率增加, 以钙质壳有孔虫和钙质超微化石为主的生物钙化过程十分强烈, 碳酸钙泵将溶解的无机碳 (液态 CO_2 , HCO_3^- 和 CO_3^{2-}) 从海洋表面输送到深海底部. 其中, 溶解的无机碳主要以 HCO_3^- 形式存在^[13], 2 mol 的 HCO_3^- 同 1 mol 的 Ca^{2+} 反应生成 1 mol 的 CaCO_3 , 并释放 1 mol 的 CO_2 , 海水 CO_3^{2-} 浓度降低 (图 1). 这样, 生物钙化过程实际上是大气 CO_2 的源, 而不是汇^[10].

间冰期至冰期的过渡期, 碳酸盐溶解程度加强, 溶解 1 mol 的 CaCO_3 需要消耗 1 mol 的 CO_2 , 同时生成 2 mol 的 HCO_3^- , 海水 CO_3^{2-} 浓度升高. 这种 CaCO_3 的溶解作用可能发生在生物钙质壳体沉降过程的水柱中, 也可能发生在生物腔体内或深海底沉积物中^[13]. 例如, 末次冰期时, 西太平洋翁通-爪哇海台的海水 CO_3^{2-} 浓度研究显示, 3 km 水深处的 CO_3^{2-} 浓度比全新世高 $12 \mu\text{mol/kg}$, 并随深度的加深而变高^[15]. 因此, 碳酸盐泵在此时的作用是将 CO_2 泵入深海, 成为大气 CO_2 的汇. 碳酸钙泵的功能是调节海水 CO_3^{2-} 浓度和 pH 值, CO_3^{2-} 浓度同 pH 值成正比关系, 但同 CO_2 浓度成反比关系^[10]. 即: 间冰期时期, 海水 CO_3^{2-} 浓度相对较低, pH 值也相对较低, 但大气 CO_2 浓度较高, 由于温室气体效应, 全球平均气温较高; 冰期时期, 海水 CO_3^{2-} 浓度较高, 大气 CO_2 浓度就相对较低, 全球平均气温较低.

2.4 对全球大气 pCO_2 变化的作用

根据冰期旋回中的碳酸钙泵的作用机制, 海水 CO_3^{2-} 浓度的变化必定对大气 pCO_2 的变化起重要作用^[22], 问题在于“什么时候”和“怎样”起作用. ODP 1143 站的碳酸盐记录在一定程度上回答了这两个问题. 我们将 ODP 1143 站最后 3 次冰期旋回的碳酸钙记录同南极 Vostok 冰芯气泡中的 pCO_2 和 δD 变化^[14] 相对比 (图 4), 分析海洋碳酸钙泵对全球大气 CO_2 变化的影响.

南极冰芯气泡 pCO_2 在最后 3 次冰期旋回变暖之后大约 (600±400)a 开始增强, 幅度大约为 80‰~100‰, 但在冰期来临之后, pCO_2 的高值还可能持续几千年^[14,40] (图 4). 如图 4 所示, 冰期终止期 I, 在大约 20 kaBP, 冰芯 pCO_2 值和深海 CaCO_3 含量同时开始增长; 到 14 kaBP 时, CaCO_3 含量达到了最大值, 而 pCO_2 值在 10.5 kaBP 时才至最大, 两者相差 3.5 ka. 冰期终止期 II, 冰芯 pCO_2 从 135 kaBP 开始增强, 稍晚于深海 CaCO_3 的变化; 同全新世的情况一样, pCO_2 在 128 kaBP 时达到最大值, 晚于 CaCO_3 达到最大值时间约 2.0 ka. 冰期终止期 III, 两者大致从 250 kaBP 开始缓慢增加, CaCO_3 变化幅度大于 pCO_2 的变化, pCO_2 晚于 CaCO_3 大约 6.0 ka 达到最大值. 南极冰芯 pCO_2 的变化基本总是滞后于深海 CaCO_3 的变化, 反映出深海碳酸钙泵对全球大气 CO_2 变化的部分控制作用. 冰期终止期开始时, 碳酸钙质生物壳体生产力提高, 碳酸钙泵向大气释放 CO_2 , 造成大气 pCO_2 增强; 冰期形成时, 碳酸钙溶解程度加强, 碳酸钙泵将大气 CO_2 通过水气相互作用泵入海底, 促使大气 pCO_2 减弱, 但由于 CO_2 气体的缓冲器效应^[10], 大气 pCO_2 的高值通常持续几千年, 而不是随着冰期的来临立即降低. 前人对于赤道太平洋 CaCO_3 溶解旋回的研究^[14], 提出 CaCO_3 的溶解事件驱动了冰期形成的观点, 就是碳酸钙泵对全球大气 pCO_2 控制作用的一方面.

但是, 深海碳酸钙泵并不能完全控制冰期旋回的变化. 例如, ODP 1143 站氧同位素 7/6 和 27/26 过渡期等, 碳酸钙的溶解程度没有增强; 氧同位素 20/19 和 26/25 过渡期等, 碳酸钙堆积速率也没有增高 (图 2), 说明全球大气 pCO_2 的变化并不是如此简单. 地球上的碳元素以无机与有机的不同形式, 在大气圈、水圈、岩石圈和生物圈之间循环, 大气 pCO_2 是这种碳循环的结果. 因此, 除了深海碳酸钙泵对大气 pCO_2 的作用外, 与碳酸钙泵功能相反的海洋有机碳泵^[11,12]、高纬度表面海水的营养物质消耗^[9]、大陆隆起区碳储库的变化^[5] 等许多因素都影响着全球气候变化.

3 结论

南海 ODP 1143 站 2 Ma 以来的碳酸钙含量及其堆积速率、底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 和浮游有孔虫碎壳率分析, 提供探讨第四纪冰期旋回中碳酸钙泵作用的高

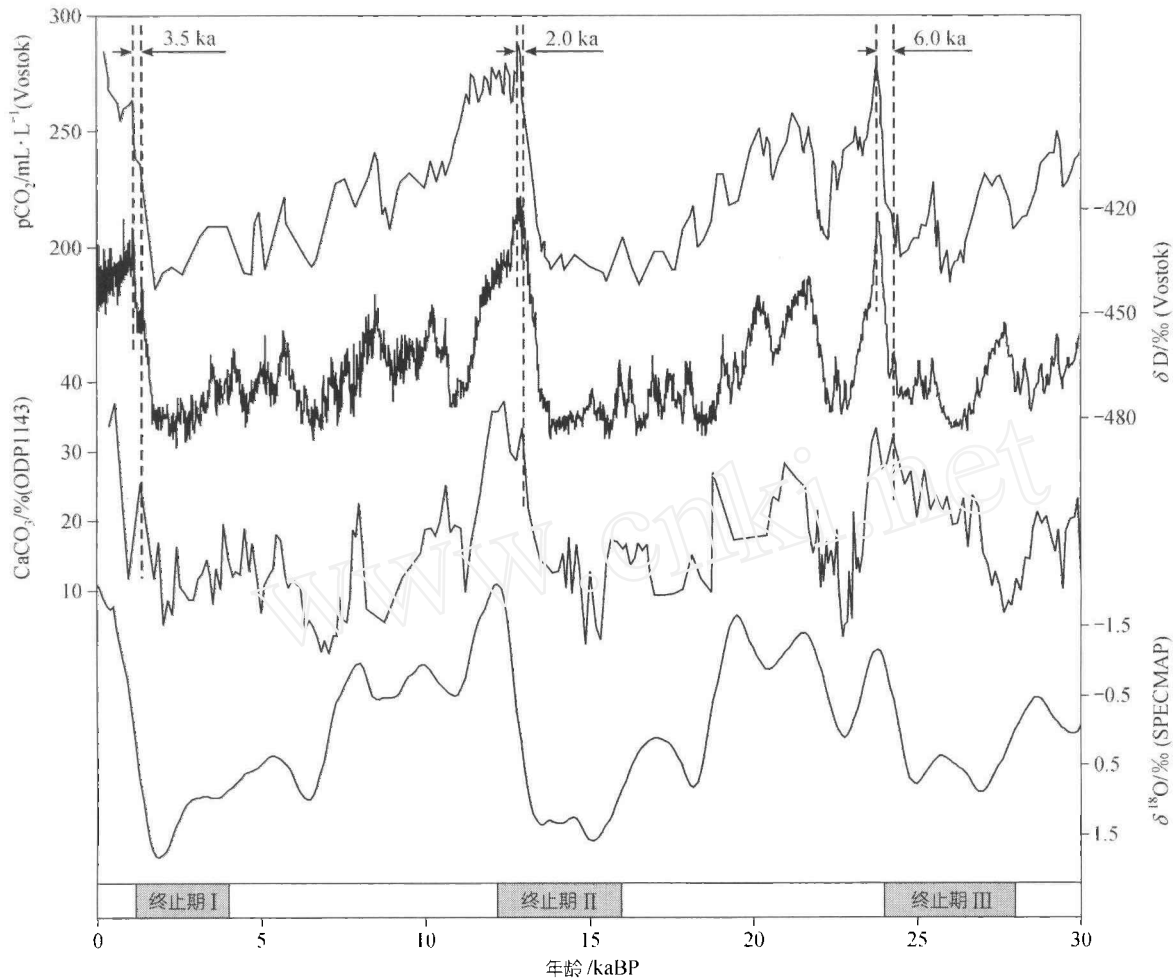


图 4 最后 3 次冰期旋回 ODP 1143 站碳酸钙含量与南极 Vostok 冰芯气泡 pCO₂ 和 δD¹⁴¹ 的比较
 δD 表示南极空气的温度情况, 值越负指示越冷; SPECMAP¹⁶⁰ 底栖有孔虫 δ¹⁸O 提供全球冰量变化的历史

分辨率记录。南海第四纪多数冰期至间冰期过渡期, 碳酸钙堆积速率的最高值领先于 δ¹⁸O 最轻值约 3.6 ka, 显示碳酸钙质生物壳体在此时生产力提高, 造成海水 CO₃²⁻ 浓度降低, 碳酸钙泵向大气释放 CO₂, 大气 pCO₂ 增强, 全球平均气温升高; 而多数间冰期至冰期过渡期, 碳酸钙溶解程度最高值滞后于 δ¹⁸O 最轻值约 5.6 ka, 表明碳酸钙溶解程度在这时加强, 碳酸钙泵将大气 CO₂ 泵入深海, 促使海水 CO₃²⁻ 浓度和 pH 值升高, 大气 pCO₂ 减低, 全球平均气温降低。碳酸钙泵的这种海水 CO₃²⁻ 浓度的调节功能, 直接控制全球大气 CO₂ 的部分变化, 从而影响全球碳循环系统。

致谢 本文分析的样品均由 ODP 提供。本工作受国家重点基础研究发展规划项目(G2000078505)和国家自然科学基金项目(批准号: 49999560, 40102010)资助。

参 考 文 献

- 1 Hays J D, Imbrie J, Shackleton N J. Variations in the Earth's orbit: Pacemaker of the Ice Ages. *Science*, 1976, 194: 1121-1132
- 2 Sigman D M, Boyle E A. Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide. *Nature*, 2000, 407: 859-869
- 3 Webb R S, Lehman S J, Rind D H, et al. Influence of ocean heat transport on the climate of the Last Glacial Maximum. *Nature*, 1997, 385: 695-699
- 4 Petit J R, Jouzel J, Raynaud D, et al. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 1999, 399: 429-436
- 5 Adams J M, Faure H, Faure-Denard L, et al. Increases in terrestrial carbon storage from the Last Glacial Maximum to the present. *Nature*, 1990, 348: 711-714
- 6 Guilderson T P, Fairbanks R G, Rubenstone J L. Tropical temperature variations since 20,000 years ago: modulating interhemispheric climate change. *Science*, 1994, 263: 663-665
- 7 Broecker W, Peng T H. The role of CaCO₃ compensation in the

- glacial to interglacial atmospheric CO₂ change. *Glob Biogeochem Cycles*, 1987, 1: 15~29
- 8 McElroy M B. Marine geological controls on atmospheric CO₂ and climate. *Nature*, 1983, 302: 328~329
 - 9 Sarmiento J L, Toggweiler J R. A new model for the role of the oceans in determining atmospheric pCO₂. *Nature*, 1983, 308: 621~624
 - 10 Elderfield H. Carbonate mysteries. *Science*, 2002, 296: 1618~1621
 - 11 Broecker W S. Ocean chemistry during glacial time. *Geochim Cosmochim Acta*, 1982, 46: 1689~1706
 - 12 Anderson R F, Chase Z, Fleisher M Q, et al. The Southern Ocean's biological pump during the Last Glacial Maximum. *Deep Sea Res II*, 2002, 49: 1909~1938
 - 13 Jansen H. Modelling the marine carbonate pump and its implications on the atmospheric CO₂ concentration. Bremen: Universität Bremen (Dissertation), 2001. 1~128
 - 14 Broecker W S, Sanyal A. Magnitude of the C₂CO₃ dissolution events making the onset of times of glaciation. *Paleoceanography*, 1997, 12: 530~532
 - 15 Broecker W S, Clark B. Glacial-to-Holocene redistribution of carbonate ion in the deep sea. *Science*, 2001, 294: 2152~2155
 - 16 Anderson D M, Archer D. Glacial-interglacial stability of ocean pH inferred from foraminifer dissolution rates. *Nature*, 2002, 416: 70~73
 - 17 Keir R S, Berger W H. Atmospheric CO₂ content in the last 120,000 years: The phosphate-extraction model. *J Geophys Res*, 1983, 88: 6027~6038
 - 18 Peterson L C, Prell W L. Carbonate preservation and rates of climatic change: an 800 kyr record from the Indian Ocean. In: Sundquist E T, Broecker W S, eds. *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*. Washington D C: AGU Geophys Monogr 32, 1985. 251~269
 - 19 Wu G, Yasuda M K, Berger W H. Late Pleistocene carbonate stratigraphy on Ontong-Java Plateau in the western equatorial Pacific. *Mar Geol*, 1991, 99: 135~150
 - 20 Le J, Shackleton N J. Carbonate dissolution fluctuations in the western equatorial Pacific during the Late Quaternary. *Paleoceanography*, 1992, 7: 21~42
 - 21 Curry W B, Lohmann G P. Late Quaternary carbonate sedimentation at the Sierra Leone Rise (eastern equatorial Atlantic Ocean). *Mar Geol*, 1986, 70: 223~250
 - 22 Hodell D A, Charles C D, Sierro F J. Late Pleistocene evolution of the ocean's carbonate system. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, 192: 109~124
 - 23 Sanyal A, Hemming N G, Hanson G N, et al. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera. *Nature*, 1995, 373: 234~236
 - 24 王慧中, 葛知溥. 南海晚第四纪碳酸盐的稀释旋回. 见: 业治铮, 汪品先, 主编. 南海晚第四纪古海洋学研究. 青岛: 青岛海洋大学出版社, 1992. 283~294
 - 25 Wang P, Prell W L, Blum P, et al. Proceedings of the ODP, Initial Reports 184. College Station: Ocean Drilling Program, Texas A&M University, 2000. 1~103 [CD-ROM]
 - 26 Rottmann M L. Dissolution of planktonic foraminifera and pteropods in South China Sea sediments. *J Foraminiferal Res*, 1979, 9: 41~49
 - 27 Miao Q R, Thunell C, Anderson D M. Glacial-Holocene carbonate dissolution and sea surface temperatures in the South China and Sulu seas. *Paleoceanography*, 1994, 9: 269~290
 - 28 Hanebuth T, Stategger K, Grootes P M. Rapid flooding of the Sunda Shelf: A late-glacial sea-level record. *Science*, 2000, 288: 1033~1035
 - 29 Thunell R C, Miao Q, Calvert S E, et al. Glacial-Holocene biogenic sedimentation patterns in the South China Sea: Productivity variations and surface water pCO₂. *Paleoceanography*, 1992, 7: 143~162
 - 30 汪品先, 田军, 成鑫荣. 第四纪冰期旋回转型在南沙深海的记录. *中国科学, D辑*, 2001, 31(10): 793~799
 - 31 Shackleton N J, Berger A, Peltier W R. An alternative astronomical calibration of the lower Pleistocene timescale based on ODP Site 677. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 1990, 81: 251~261
 - 32 Tian J, Wang P, Cheng X, et al. Astronomically tuned Plio-Pleistocene benthic δ¹⁸O record from South China Sea and Atlantic-Pacific comparison. *Earth Planet Sci Lett*, 2002, 203: 1015~1029
 - 33 Jones A, Kaiteris P. A vacuum gasometric technique for rapid and precise analysis of calcium carbonate in sediments and soils. *J Sediment Petrol*, 1983, 53: 655~660
 - 34 Howard W R, Prell W L. Late Quaternary CaCO₃ production and preservation in the Southern Ocean: Implications for oceanic and atmospheric carbon cycling. *Paleoceanography*, 1994, 9: 453~482
 - 35 Howell P. ARAND time series and spectral analysis package for the Macintosh, Brown University. IGBP PAGES/World Data Center for Paleoclimatology Data Contribution Series #2001-044. Boulder, Colorado, USA: NOAA/NGDC Paleoclimatology Program, 2001
 - 36 Imbrie J, Hays J D, Martinson D G, et al. The orbital theory of Pleistocene climate: A support from a revised chronology of the marine δ¹⁸O record. In: Berger A, Imbrie J, eds. *Milankovitch and Climate*. Mass: Hingham, 1984. 269~305
 - 37 Ruddman W F. Pleistocene sedimentation in the equatorial Atlantic: Stratigraphy and faunal paleoclimatology. *Bull Geol Soc Am*, 1971, 82: 283~302
 - 38 汪品先, 闵秋宝, 卞云华, 等. 十三万年来南海北部陆坡的浮游有孔虫及其古海洋学意义. *地质学报*, 1986, 60: 215~225
 - 39 Wang P, Wang L, Bian Y, et al. Late Quaternary paleoceanography of the South China Sea: Surface circulation and carbonate cycles. *Mar Geol*, 1995, 127: 145~165
 - 40 Fischer H, Wahlen M, Smith J, et al. Ice core records of atmospheric CO₂ around the last three glacial terminations. *Science*, 1999, 283: 1712~1714

(2002-09-12 收稿, 2003-01-13 收修改稿)