

文章编号:1000-0550(2025)05-1758-22

古盐度指标:进展与挑战

夏芝广^{1,2,3,4},程猛^{1,2,3,4},陈欣阳^{1,2,3,4},李超^{1,2,3,4}

1. 成都理工大学沉积地质研究院,成都 610059
2. 成都理工大学油气藏地质及开发工程全国重点实验室,成都 610059
3. 自然资源部深时地理环境重建与应用重点实验室,成都理工大学,成都 610059
4. 成都理工大学沉积与生物地球化学国际研究中心,成都 610059

摘要 【意义】盐度是海水的核心物理参数之一。海水盐度的变化会导致海水密度、溶解氧含量、饱和蒸汽压、渗透压等参数发生相应改变,进而对生态系统多样性、海洋环流等产生深远影响,因此古盐度重建具有重要的地质环境和生命演化意义。【进展】从盐度定义及表示方法的发展历程入手,介绍了盐度的地质环境—生命演化意义,重点综述了当前不同盐度指标的建立过程,并评价了不同盐度指标的适用性。【结论与展望】当前的古盐度指标大多是间接指标,受除盐度以外很多其他参数(比如生长速率、温度、光照强度、物种差异)的影响;此外判断盐度环境的经验阈值存在地区差异性,并且其准确性受统计数据量的影响。因此,本研究认为当前的古盐度指标虽然有助于定性判断地质样品的沉积环境,但是难以定量地给出具体盐度值。同时,提出无机碳酸盐岩结合态Na、Cl有潜力作为盐度的直接指标,并用于古盐度定量重建,从而促进我们对沉积环境的判断以及古海水盐度演化的理解。

关键词 古盐度指标;元素丰度及元素比值;同位素比值;生物标志物;地质环境和生命演化

第一作者简介 夏芝广,男,1994年出生,博士,古海洋与地球化学,E-mail: xiazg@cdut.edu.cn

通信作者 李超,男,教授,E-mail: chaoli@cdut.edu.cn

中图分类号 P512.2 **文献标志码** A

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2025.029

CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2025.029

0 引言

海水中含有许多溶解盐,其中阳离子主要包括 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ ,阴离子以 Cl^- 和 SO_4^{2-} 为主,溶解盐的总含量代表了海水的盐度。现代全球海水的平均盐度大致是35‰,由于蒸发作用、降水作用、河流输入、地下水径流以及海冰的形成和融化均会影响海水盐度^[1-2],因此不同海域的盐度会表现出明显的空间分布差异性^[3-4]。此外,近年来人类活动导致大气 CO_2 浓度上升至约 420×10^{-6} ^[5],引发了全球气候变暖的问题。在气候变暖的背景下,全球水循环加速,因此当前海洋正在呈现“咸变咸、淡变淡、海洋咸淡差异加剧”的空间变化格局。有研究表明,自1960年以来海表盐度的差异增加了7.5%^[6-7]。

作为海水的核心参数,盐度的改变会导致水体

密度、溶解氧含量、饱和蒸气压和渗透压等参数发生变化^[8-10],进一步对温盐环流及全球气候、生态系统多样性、生命演化产生重要影响^[11-13]。此外,盐度作为重要的地质环境参数,重建古盐度对于剖析重大地质事件发生机制、揭示区域海侵历史、理解海陆相沉积环境及古地理格局演化也具有重要指示意义^[14-16]。例如,Hoffman *et al.*^[17]指出“雪球地球”时期至冰期结束过程中残余海水的盐度可能经历了大约8‰的下降;Stevens^[18]通过对现代海相生物盐度耐受性的分析,提出盐度下降可能导致了二叠纪—三叠纪生物大灭绝事件的发生;Waddell *et al.*^[19]基于鱼化石的氧同位素研究指出古新世—始新世极热事件时期海水的盐度显著低于现代海洋,大致为17‰~24‰。

尽管盐度具有如此重要的气候、环境、生命意义,但是人们对地质历史时期海水盐度长周期演化

收稿日期:2025-03-31;修回日期:2025-07-22;录用日期:2025-09-09;网络出版日期:2025-09-09

基金项目:国家重点研发计划(2022YFF0800102);博士后创新人才支持计划(BX20240047)[**Foundation**: National Key Research and Development Program of China, No. 2022YFF0800102; National Postdoctoral Program for Innovative Talents, No. BX20240047]

的理解仍旧非常有限,已有研究仅能粗略地勾勒海洋盐度的大致演化趋势。Knauth^[11]提出海洋盐度在元古宙至显生宙期间可能经历了显著下降。Railsback *et al.*^[20]认为现代海水平均盐度值(35‰)反映了冰川储存4%地表水的全球水平衡状态,在某些无冰的地质历史时期,海水平均盐度可能降至34‰,但总体而言显生宙期间海水盐度与现代基本保持一致。Hay *et al.*^[8]结合沉积记录中不同时代蒸发岩体量的汇编以及地质历史时期蒸发岩剥蚀通量的估算,重建了显生宙以来海水盐度的演化趋势:从寒武纪晚期至二叠纪轻微增加,在中生代显著下降,新生代以来先增加后降低。很显然,当前学术界对于古海水盐度的重建主要局限于定性分析层面,这一现状严重阻碍了对盐度参数在地质环境演变以及生命演化过程中作用机制的深入认知,因此亟须研发能定量重建古盐度的技术。现代水体的盐度可以通过电导率的方式直接测量,而重建古海水盐度是一个巨大的挑战,主要依赖于地球化学指标的开发。经过几十年的探索,已有数十种盐度指标被提出,这些盐度指标主要可以划分为以下3类:(1)元素丰度及元素比值,主要包括硼元素丰度^[21-24]、硼镓比(B/Ga)^[25-26]、锶钡比(Sr/Ba)^[26-28]、硫/总有机碳(S/TOC)^[26,29-30]、铷钾比(Rb/K)^[31-32]、沉积磷酸盐法(Ca/Ca+Fe)^[33]、钠钙比(Na/Ca)^[34-35];(2)同位素比值,主要包括有孔虫氧同位素($\delta^{18}\text{O}_{\text{foraminifer}}$)^[36-37]、页岩硼同位素($\delta^{11}\text{B}_{\text{shale}}$)^[38]、长链烯酮氢同位素($\delta\text{D}_{\text{alkenones}}$)及其与水溶液之间的分馏系数($\alpha_{\text{alkenones-H}_2\text{O}}$)^[39-40];(3)生物标志物,主要包括长链烯酮 $\text{C}_{37:4}$ 的质量分数($\text{C}_{37:4}\%$)^[41-42]、古菌

膜脂的ACE (archaeol and caldarchaeol ecometric) 值^[43-46]。这些指标的提出对于重建古盐度条件发挥了重要作用,本文综述了这些盐度指标的建立背景,对不同盐度指标的适用性及其影响因素进行讨论,旨在系统梳理这些指标定量重建古盐度的局限性,并探索定量重建古盐度的新途径。

1 盐度定义及表示方式

过去的一百多年,盐度的定义和测试方法经历了不断的更新和完善^[47-48]。盐度主要有绝对盐度(Absolute Salinity, S_A)、实用盐度(Practical Salinity, S_p)、参考盐度(Reference Salinity, S_R)之分。绝对盐度是指海水中溶解物质的质量与海水总质量的比值,单位通常为 g/kg ^[49]。由于海水的化学组成十分复杂(图1),很显然直接测定海水中溶解物质的总量(含盐量)是非常困难的,后续又衍生出了实用盐度和参考盐度的概念。

对海水盐度较为系统和科学的研究可追溯至19世纪初,基于不同海域海水含盐量的初步工作,前人提出了海水组成恒定的规律,并指出根据水体某一元素的含量可以计算出海水总的含盐量^[51-53]。Knudsen^[54]分析了9个海水样品(来自波罗的海、大西洋、北海以及红海)的盐度和氯度。氯度测试采用的是硝酸银滴定法,因此氯度的结果对应了水体中氯、溴、碘含量的总和。而盐度则是将海水在480℃下蒸干后称重获得。基于盐度和氯度的测试结果,Knudsen^[54]归纳了通过测试海水氯度进而计算盐度的公式:

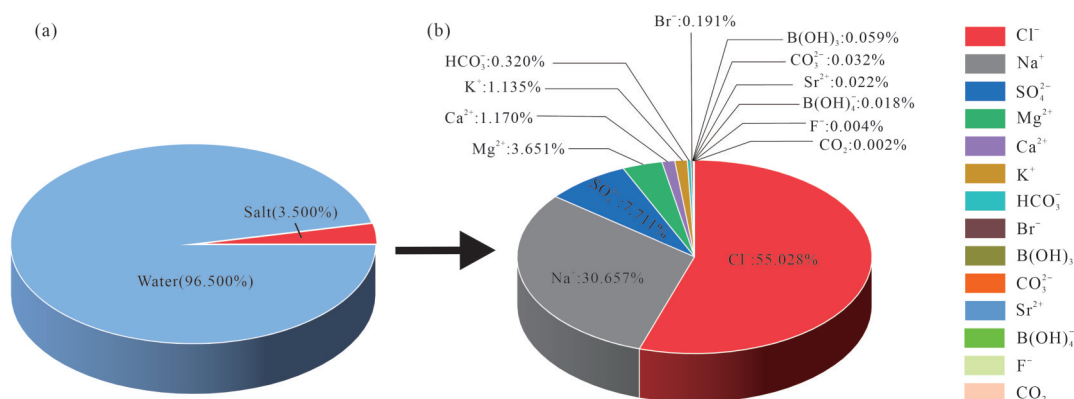


图1 现代海水化学组成

(a)平均盐度;(b)溶解盐元素组成^[50]

Fig.1 Schematic of the chemistry of modern seawater

(a) average salinity; (b) elemental composition of dissolved salts^[50]

$$S(\text{‰}) = 0.030 + 1.805\text{Cl}(\text{‰}) \quad (1)$$

该公式被使用了60多年。由于该公式的建立只使用了9个样品,不具有广泛的代表性;同时,该公式中0.030常数项的存在意味着当海水被淡水稀释后,水体盐度并不会与初始海水盐度成比例,这显然不符合逻辑。因此,联合国教科文组织(United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, UNESCO)在1962年重新修订了盐度与氯度的关系式:

$$S(\text{‰}) = 1.806\,55\text{Cl}(\text{‰}) \quad (2)$$

与此同时,由于电导率测试技术的发展, *Cox et al.*^[55]在1个标准大气压、15℃的条件下测试了水体的氯度和电导率,并根据公式(2)将氯度换算成盐度。同时计算出不同盐度的水体与盐度为35‰的标准海水在温度为15℃时的电导率比值(Conductivity Ratios, R_{15}),最后使用五次多项式拟合出了盐度与电导率比值的关系式:

$$\begin{aligned} S(\text{‰}) = & -0.089\,96 + 28.297\,20R_{15} + \\ & 12.808\,32R_{15}^2 - 10.678\,96R_{15}^3 + \\ & 5.986\,24R_{15}^4 - 1.323\,11R_{15}^5 \end{aligned} \quad (3)$$

意识到海水的绝对盐度(S_A)难以直接测量后,“海洋学常用表和标准联合专家小组”(Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards, JPOTS)委员会在1978年提出了实用盐度(Practical Salinity, S_p)的概念^[56-57]。实用盐度(S_p)定义了在一个标准大气压、15℃的条件下,海水样品与纯KCl溶液(KCl含量为32.435 6 g/kg)的电导率比值为 K_{15} ,当 K_{15} 等于1,对应的实用盐度为35,具体计算公式为:

$$\begin{aligned} S = & 0.008\,0 - 0.169\,2K_{15}^{1/2} + 25.385\,1K_{15}^{2/2} + \\ & 14.094\,1K_{15}^{3/2} - 7.026\,1K_{15}^{4/2} + 2.708\,1K_{15}^{5/2} \end{aligned} \quad (4)$$

该计算公式支持了电导率与盐度的相关关系,但是需要注意的是,实用盐度不再使用“‰”符号,即实用盐度是同一海水样本在使用绝对盐度尺度报道的盐度值的1 000倍,实用盐度值有时会添加psu或PSU后缀加以区分。

由于1978年提出的实用盐度单位是一个无量纲量,其与国际单位制(Système International D'unités, SI)的标准不符。并且按照其计算公式,具有相同电导率的水体就会具有相同的盐度,很显然当溶液中存在类似于 SiO_2 这种非电解质时会影响该公式的准确性。为了更好地估计海水样品的绝对盐度(S_A),并且将密度属性纳入盐度计算公式, *Millero et al.*^[47]提出了参考盐度(Reference Salinity, S_R)的概念。 *Millero et al.*^[47]以北大西洋的浅层海水的化学组成作为参考组成(Reference Composition),建立了参考盐度(S_R)与实用盐度(S_p)的换算关系:

$$S_R = S_p \times (35.165\,04/35) \text{ g/kg} \quad (5)$$

对于参考海水样品,参考盐度(S_R)近似等于绝对盐度(S_A),而与参考海水化学组成存在差异的海水,则需要引入以下公式进行校正:

$$S_A = S_R + \delta S_A \quad (6)$$

式中: δS_A 是由于深海中溶解的 CaCO_3 、 SiO_2 、 CO_2 以及植物氧化产生的营养物质如 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 等溶质增加导致海水盐度增加的结果。通过比较海水样本的实测密度与使用海水状态方程在相同参考盐度、温度和压力下计算出的密度差异($\Delta\rho$),可获得由于溶质改变所影响的 δS_A 值^[48]:

$$\delta S_A = \Delta\rho / 0.751\,79 \text{ kg m}^{-3} / (\text{g kg}^{-1}) \quad (7)$$

很显然,在上述盐度计算公式中,通过测试氯含量或电导率计算绝对盐度和实用盐度非常方便,这两个盐度概念也得到了广泛应用。

基于盐度的差异,现代水体可以大致划分为淡水(freshwater)、半咸水(brackish)以及海水(seawater),但是不同研究中划分阈值存在轻微差异。例如: *van Vlaardingen et al.*^[58]定义绝对盐度小于0.5‰为淡水(freshwater),盐度介于0.5‰~33‰为半咸水(brackish),盐度介于33‰~48‰为海水(seawater);而魏巍等^[59]将盐度低于1‰的水体划分为淡水,盐度介于1‰~30‰的称为半咸水,盐度在30‰~38‰之间的称为海水(表1)。

表1 水体盐度划分方案^[58-59]

Table 1 Classification scheme for water body salinity^[58-59]

水体类型	盐度区间 1 ^[58]	盐度区间 2 ^[59]
淡水(freshwater)	<0.5‰	<1‰
咸水(brackish)	0.5‰~33‰	1‰~30‰
海水(seawater)	33‰~48‰	30‰~38‰

2 盐度的地质环境—生命演化意义

2.1 盐度对于大洋温盐环流以及全球气候的影响

盐度和温度的差异会引发海水密度的变化,进而驱动温盐环流(Thermohaline Circulation, THC)的形成^[60]。在现代海陆地理格局下具体表现为:随着纬度增高,来自两极海域北大西洋的深层水(North Atlantic Deep Water, NADW)和南极洲的底层水(Antarctic Bottom Water, AABW)急剧冷却,密度增加而下沉(图2)^[61];而对应的表层洋流返回路径包括南印度洋流入南大西洋以及南太平洋流入南大西洋^[62-63]。温盐环流被誉为全球海洋传输带,能将热量、营养物质长距离传输,因此具有重要的气候环境意义^[60, 63-64]。例如,正是由于温盐环流的存在,来自赤道的温暖海水可以迁移至北大西洋,源源不断地将热量从低纬度向高纬度输送,使得西欧的冬天不那么寒冷。而温盐环流受阻可能会引发严重的气候危机,例如在第四纪的新仙女木事件(Younger Dryas)中,全球气温骤然下降,表现为在几十年内北美年气温降低了2℃~3℃,欧洲下降了2℃~6℃,其中格陵兰岛降温达到10℃^[65]。许多研究表明这次气候突变事件是淡水输入(冰盖溶解、降雨、降雪)使温盐环流中断或减弱所致^[13, 66]。

2.2 盐度对于生态系统多样性的影响

盐度是塑造微生物群落组成与功能的关键环境因素之一。盐度的变化会迫使生物调整以适应环境,生物会通过一系列生理变化诸如盐溶(salt-in)策

略(选择性吸收 K^+ , 排出 Na^+)以及盐析(salt-out)策略(合成或吸收外界转运的相容性溶质)来调整体内外渗透压的动态平衡,从而抵御环境盐度的胁迫^[67-69]。该过程会导致生物的摄食、呼吸代谢、酶活性和激素水平以及胚胎发育等生理指标产生相应变化^[70-72]。根据生物对盐度的耐受能力,可将其划分为广盐性(euryhaline)生物和狭盐性(stenohaline)生物,广盐性生物能够适应较大幅度的环境盐度波动,而狭盐性生物仅能存活于相对稳定的、特定区间的盐度环境中。因此,环境盐度的改变可能影响生物的生存、繁殖、地理分布,并控制生物群落结构与生态系统多样性。

河口作为淡水和海洋环境交汇的关键区域,具有明显的盐度梯度,是展示生态系统多样性随盐度变化的典型范例(图3)。河口地区生物群落的主要结构特征随盐度变化呈现出不均匀的模式:(1)同一河口地区,淡水物种的丰度通常低于海相物种;(2)大多数淡水物种不会渗透到咸水区域,主要局限于淡水区域,只有少数种群延伸至中高盐度区域;(3)虽然海相物种能延伸到低盐度甚至是淡水区域,但与高盐度水域相比其物种多样性明显减少;(4)中—高盐度的河口水域中,海相物种在种群分布中占据主导地位;(5)河口/半咸水物种在中—高盐度的水域中多样性最高,但也有少量种群出现在淡水、低盐度、高盐度甚至超高盐度水域中;(6)河口地区的生物多样性在盐度超过大约40‰时开始下降,大多数物种在盐度超过50‰时无法存活;(7)很少有能

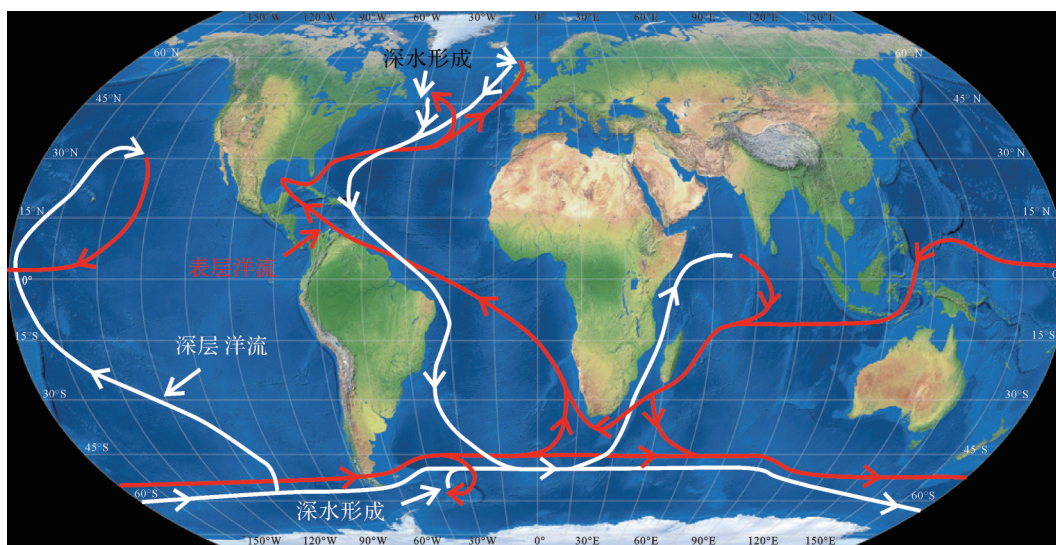
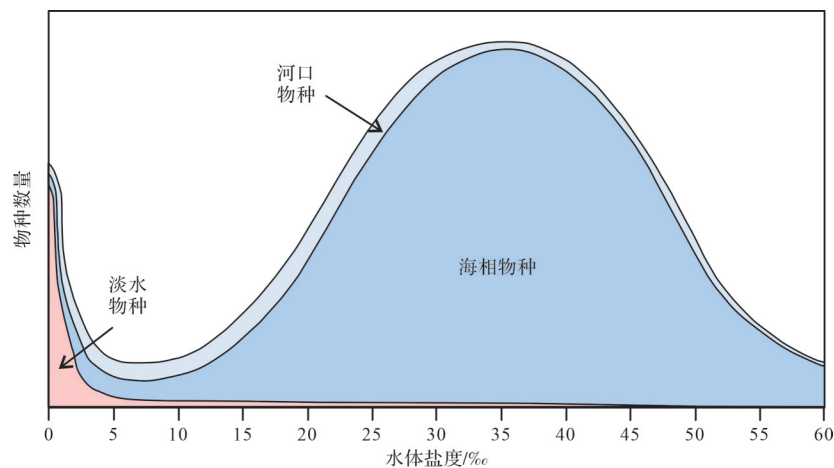


图2 现代海洋温盐环流示意图(据文献[61]修改)

Fig.2 Schematic of modern ocean thermohaline circulation (modified from reference [61])

图3 河口地区水体盐度与生物物种分布关系图^[12]Fig.3 Relationship between water salinity and the distribution of biological species in estuarine areas^[12]

够在盐度范围为0~100‰的水域中生存的全盐性物种^[12,72-75]。

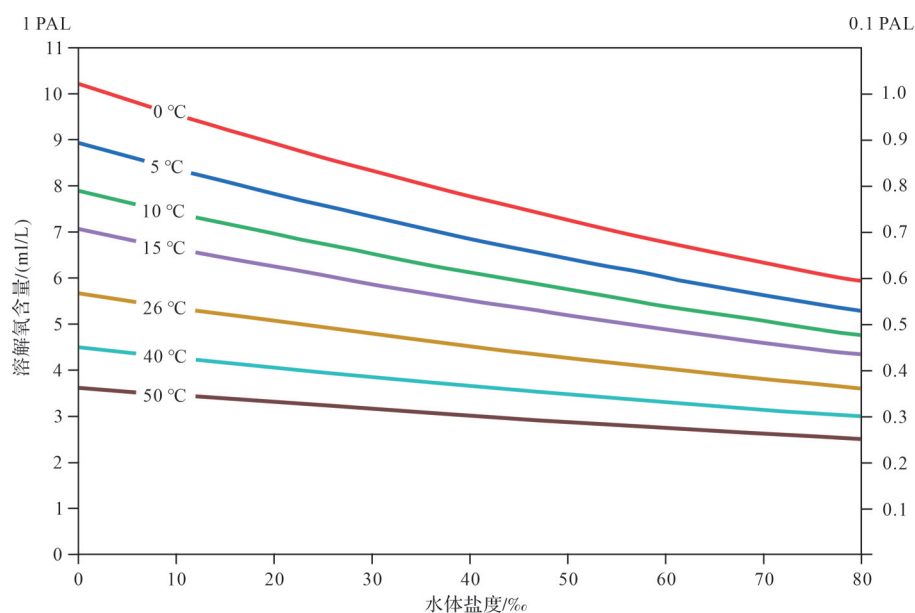
2.3 盐度对于生命演化的影响

实验和热力学计算结果均表明盐度会显著影响水体中的溶解氧含量(图4)^[9-10],而溶解氧含量对于海洋后生动物的演化至关重要^[76]。寒武纪大爆发(Cambrian Explosion)是指在距今约5.6~5.2亿年前相对较短的地质时期发生的复杂生命的突然辐射事件,几乎所有已知动物门类同时首次出现在化石记录中^[77-79]。关于寒武纪大爆发事件的驱动机制一直是研究的热点,有学者认为该事件可能是海水氧化还原条件变化、海平面上升、钙—磷等元素输入快速

增加等无机过程,与生命进化、遗传基础等有机过程相互作用的结果^[80-81]。鉴于海水盐度的变化主要受控于河流溶解古蒸发岩的输入以及蒸发岩的沉积,Knauth^[11]基于对早期地球盐度的估计,提出前寒武纪大规模蒸发岩的沉积导致海水盐度下降、溶解氧含量升高可能是驱动寒武纪大爆发的重要环境因素。

3 古盐度重建

现代河流、海水的盐度可通过电导率的方法直接测量,但是重建地质历史时期的古盐度一直是一个极具挑战性的难题。当前古盐度重建指标主要包括以下3类:元素丰度及元素比值、同位素比值、生物

图4 不同温度下盐度对于溶解氧含量的影响^[10](PAL, 现代大气压)Fig.4 Effect of salinity on dissolved oxygen content at different temperatures^[10] (PAL, Present Atmosphere)

标志物,这些指标的建立背景和适用性存在显著差异,下文将分别介绍。

3.1 元素丰度及元素比值

元素丰度及元素比值重建古盐度的基础是根据已知不同沉积环境中不同元素富集程度的差异,建立盐度与特定元素含量或比值的经验公式,进而用于重建古代沉积物形成时期的盐度条件。

3.1.1 硼元素丰度

早期的研究发现不同盐度水体中的沉积物硼含量存在较大变化^[82],因此硼元素作为盐度指标很早就得到了关注。Frederickson *et al.*^[83]收集了不同地区浅水环境的底水样品分别测试了密度和硼含量,在校正温度的情况下根据密度和盐度曲线获得了水体的盐度,结果表明从淡水到含盐度为70‰的水体,硼含量与盐度之间存在显著的正相关关系。此外,通过分析白垩纪 Cardium Formation 沉积岩样品中的黏土矿物(伊利石、高岭石、绿泥石)含量与硼含量的关系,Frederickson *et al.*^[83]进一步指出伊利石含量与沉积物中B含量存在对应的关系。随后测试不同地质历史时期已知沉积环境(通过基础沉积地质学分析确定)的沉积岩样品伊利石矿物的B含量,发现伊利石B含量会随着沉积环境从淡水—半咸水—海水—超咸水(hypersaline)表现出一个增加的趋势,因此Frederickson *et al.*^[83]提出了伊利石的硼含量对于盐度具有指示意义,但该研究并未给出具体的划分阈值。鉴于沉积物中全岩硼元素含量除了受伊利石控制,可能还受电气石等其他矿物影响,Walker^[21]通过不同粒径的提取实验表明小于0.5 μm的粒径受其他矿物的影响可能较小。随后Walker^[21]提出根据伊利石中的平均K₂O含量(8.5%),将测试获得的硼含量(B_i)数据校正出纯伊利石中的“调整硼含量”(Adjusted Boron, B_a):

$$B_a = 8.5 \times B_i / K_2O(\%) \quad (8)$$

然而,Walker *et al.*^[22]测试了17个不同沉积环境(基于先前沉积地质学证据推测)样品中伊利石的“调整硼含量”,其中部分样品显示淡水伊利石的“调整硼含量”与海相伊利石的“调整硼含量”相当,这似乎暗示了仅仅通过伊利石的“调整硼含量”确定古盐度环境还存在一些不确定性。Walker *et al.*^[22]通过进一步对相似盐度环境下形成的沉积物的伊利石“调整硼含量”进行分析,发现其与K₂O含量存在负相关关系,因此提出单纯依靠“调整硼含量”判断盐度值

的方法不够准确,指出“调整硼含量”与K₂O含量拟合线的斜率和位置才代表了盐度。为了在同等条件下进行比较并校正具有不同K₂O含量的沉积物的“调整硼含量”数据,Walker *et al.*^[22]提出了将“调整硼含量”转换为“相当硼含量”(Equivalent Boron)的策略。“相当硼含量”是在不同盐度下形成的伊利石的K₂O含量以及“调整硼含量”理论拟合曲线中,固定纵坐标为5%K₂O时所对应的“调整硼含量”值。不同盐度水体对应了不同的“相当硼含量”值:淡水(<200×10⁻⁶)、海水(300×10⁻⁶~400×10⁻⁶)。Walker *et al.*^[22]同时指出“相当硼含量”方法主要适用于伊利石为主的沉积物样品,且只能大致定性揭示盐度环境为淡水还是海水。

Adams *et al.*^[23]结合威尔士 Dovey 河口全新世伊利石样品的“相当硼含量”以及沉积物中有孔虫群落组合反映的盐度范围,建立了平均盐度(S)与“相当硼含量”的直接关系式:

$$S = 0.0977 \times B_k - 7.043 \quad (9)$$

但在这项工作中,根据有孔虫群落推断出的盐度范围本身就具有比较大的不确定性;另外由于所分析的样品黏土含量低,“相当硼含量”数据并非来自单个样品,而是对应了一段区间样品的平均值。这两个因素的存在大大影响了上述盐度计算公式(9)的适用性。

Couch^[24]总结了前人关于黏土矿物硼含量与盐度的研究,提出继承自母岩的硼含量、不同黏土矿物对于硼的吸收能力会影响沉积物的硼含量。为了消除黏土矿物组成对沉积物中硼含量的差异,Couch^[24]对一套富含高岭石的样品展开研究并提出了“高岭石校正硼含量”(Kaolinite Boron, B_k)的概念。根据伊利石、蒙脱石对硼的吸收能力分别是高岭石的4倍和2倍,该校正公式为:

$$B_k = \frac{B}{4X_i + 2X_m + X_k} \quad (10)$$

式中:B是样品测得的硼含量;X_i,X_m,X_k分别代表了伊利石,蒙脱石和高岭石的质量分数。为了尽可能校正继承自母岩的硼含量,Couch^[24]结合古老页岩以及实验室的数据分析^[84-85],最终提出了“高岭石校正硼含量”与盐度(S)的关系式:

$$\log B_k = 1.28 \times \log S + 0.11 \quad (11)$$

该公式主要存在以下问题:(1)该研究中涉及的不同黏土矿物对于硼的吸收能力差异只是初步的研

究,并且在地质历史时期形成的黏土矿物经历成岩作用还可能导致B含量发生改变,导致黏土矿物记录的B含量并不能准确反映其沉积时水体B含量的信息^[86]; (2)黏土矿物的B含量还会受水体化学(诸如pH、碱度)的影响,因此地质历史时期水体化学的波动也可能影响黏土B含量指标的有效性^[26]; (3)关于继承自母岩的硼含量的对数校正公式也只是基于两个数据点,这导致该校正公式本身就存在比较大的不确定性。

3.1.2 硼镓比(B/Ga)

除了单独使用B元素含量,前人研究表明B/Ga比也具有指示沉积环境的潜力。Degens *et al.*^[25]对于石炭纪沉积岩的元素分析结果表明,淡水—半咸水—海水环境过渡时,沉积物中的Ga含量是减少的,而B含量以及伊利石与高岭石矿物之间的比值是增加的。这意味着淡水沉积物相比于海相沉积物可能具有更高的Ga含量。海水中较低的Ga含量可能是由于海水的初始生产力水平较高,具有较强的生物颗粒清扫(particle scavenging)作用,造成Ga从溶液中移除^[87],因此水体的Ga含量与盐度呈负相关关系^[88]。

鉴于B、Ga元素行为在海水和淡水之间存在显著的差异^[26, 83, 88], B/Ga比(质量比)也被提出作为古盐度指标用于地质历史时期水体盐度的重建。Chen *et al.*^[89]结合长江三角洲地区第四纪地层详细的岩相学以及微量元素分析,指出海相地层的B/Ga比大于4,而陆相地层小于2.5,并依据地层中B/Ga比的变化识别了长江三角洲地区沉积过程经历的海侵事件。最近,Wei *et al.*^[26]通过汇编了大量已发表的沉积物的元素含量数据,提出了区分细粒碎屑岩沉积环境的B/Ga比阈值为:淡水(<3)、半咸水(3~6)以及海水(>6)。

尽管B/Ga比作为一种盐度指标已被广泛使用,但是在使用过程仍旧需要保持谨慎。例如,有研究结果表明现代海相泥质沉积物较淡水沉积物反而具有更高的平均Ga含量,这显然会影响B/Ga比判断沉积环境的有效性^[90]。此外,蓝先洪等^[91]统计了世界上不同地区的海陆相样品的B/Ga比,发现海相样品B/Ga比的阈值存在显著的地区差异性,比如美国宾夕法尼亚海相样品的B/Ga比值高达14.37,而江苏金湖的海相样品B/Ga比仅为2.54~4.49,珠江盆地第三系海相样品的B/Ga比仅大于0.9。因此,在使用B/Ga

比指标识别盐度环境时需要考虑研究地区的差异性,否则可能对沉积环境做出误判。

3.1.3 锶钡比(Sr/Ba)

Sr和Ba虽然同属于第二主族的碱土金属元素,但二者在不同沉积环境中的行为存在显著的差异。相比于Sr, Ba具有更大的离子半径以及更小的水合能,因此其更容易被黏土、胶体以及有机质吸附,导致进入海洋的Ba较少;另一方面, Ba在海洋中容易以重晶石(BaSO_4)的形式移除,使海水中的Ba含量远低于Sr含量。受此影响,海相沉积物常表现出富Sr贫Ba的特征,而淡水沉积物则具有富Ba贫Sr的特征^[27-28]。根据该特征以及结合已知沉积相环境的样品分析,前人提出了Sr/Ba比(质量比)值大于1为海相沉积,而Sr/Ba比值小于1为陆相沉积的经验判别方法^[16, 28, 92]。但是随着研究的深入,学者发现该判别方法与化石沉积记录指示的沉积相环境经常呈现不一致的现象。例如,王益友等^[93]对现代沉积物的分析结果表明,苏北海岸和长江口外的海相沉积物的Sr/Ba比小于1(介于0.49~0.80);赵一阳等^[94]分析了渤海、黄海、东海以及南海浅海范围的286个沉积物样品,发现其Sr/Ba比值的平均值仅为0.56;王爱华^[28]测试了现代黄河三角洲地区浅海碎屑沉积物的Sr/Ba比为0.44。

最近,Wei *et al.*^[26]汇编了大量已发表数据,提出使用Sr/Ba比值判断沉积环境的新阈值: Sr/Ba小于0.2为淡水环境; Sr/Ba介于0.2~0.5对应半咸水环境; Sr/Ba大于0.5为海相环境。考虑到埋藏成岩过程中Sr和Ba具有很强的流动性以及碳酸盐岩Sr对于碎屑沉积物Sr/Ba比值的显著影响, Wei *et al.*^[26]也指出碎屑沉积物的Sr/Ba比值在判别沉积环境时并非总是奏效。

除了区分盐度环境的Sr/Ba比阈值的更新^[26], 鉴于沉积物中存在的不同组分, Wang *et al.*^[27]用分步提取的方法研究沉积物中不同赋存形式(可交换态、碳酸盐态、Fe-Mn氧化态、有机还原态、残渣态)的Sr、Ba含量以及Sr/Ba比值随盐度的变化特征。结果表明碎屑沉积物中只有可交换态和碳酸盐态的Sr/Ba比值可以响应沉积物的盐度变化,而使用稀醋酸能有效地提取碎屑沉积物中的可交换态和碳酸盐态的Sr和Ba。Wang *et al.*^[27]使用该提取方法进一步以长江三角洲沉积物为对象展开分析,并指出醋酸提取的Sr/Ba比在淡水环境小于1.0,半咸水环境介于1.0~

3.0,咸水环境介于3.0~8.0,而海水环境大于8.0。

上述研究表明,虽然碎屑沉积物Sr/Ba比值已被广泛用于定性识别海陆相沉积环境,但是在使用过程中一方面需要注意成岩过程Sr和Ba发生改造的可能,同时也需要考虑不同赋存形式的Sr/Ba比对于盐度的响应差异。

3.1.4 硫/总有机碳(S/TOC)

缺氧环境下,微生物可以消耗有机质将硫酸盐还原成 H_2S ,生成的 H_2S 又可以与活性Fe反应形成黄铁矿,因此,沉积物中黄铁矿的数量受控于有机质的供给、水体硫酸盐浓度以及能与 H_2S 反应的活性Fe含量^[30]。由于淡水相比于海水具有更低的盐度和硫酸盐浓度,因此较低的硫酸盐含量往往是限制淡水沉积物中黄铁矿形成的关键;相反,海水由于具有较高的溶解硫酸盐含量,海相沉积物中黄铁矿的形成很大程度上受控于有机质的供给量。因此,淡水沉积物中常具有较低的硫含量,且硫含量与有机碳含量没有明显的相关性(即水体中硫酸盐的含量是限制黄铁矿形成的主导因素),而海相沉积物的硫含量与有机碳含量则表现出很好的相关性^[29-30]。根据淡水相和海相沉积物中硫含量与有机碳的关系,前人提出C/S比值(有机碳/黄铁矿的硫质量比)可用于区分沉积环境,其中C/S比值大于10为淡水沉积环境,而海相沉积环境通常具有较低的(0.5~5)C/S比值^[30]。

Wei *et al.*^[26]统计了大量已发表文献中的不同盐度水体的硫酸根含量以及在不同水体环境下形成的沉积物的硫和有机质的含量。结果表明,水体中的硫酸根浓度与盐度具有明显的正相关关系,同时沉积物中的平均S含量、平均S/TOC比值与盐度具有一定的正相关关系,并指出淡水沉积物的S/TOC比值小于0.1;海相沉积物的S/TOC比值大于0.5;半咸水环境的沉积物的S/TOC比值介于0.1~0.5,该划分标准基本与Berner *et al.*^[30]提出的方案一致。

C/S比或者S/TOC判别方法的核心是基于淡水和海水中硫酸盐浓度的差异,该差异会影响沉积物中黄铁矿的丰度,因此该方法在实际应用中存在以下限制因素。例如:(1)难以有效区分半咸水和海水,因为当盐度含量较高时,水体中的溶解硫酸盐含量较高,以至于硫酸盐含量不再是限制黄铁矿形成数量的条件;(2)不适用于有机碳含量较低(TOC<1%)的样品,因为低有机碳含量时,海陆相沉积岩样品的S含量存在交集以至于不能区分;(3)不适用于

纯灰岩样品,因为灰岩样品中较低的Fe含量,导致了黄铁矿的形成受限于活性Fe而非与盐度相关的硫酸盐含量;(4)难以排除地质历史时期海水硫酸盐含量变化的影响,海水的硫酸盐含量受海洋总体氧化程度的控制,而在地球早期或者显生宙的缺氧事件中,海水硫酸盐含量可能存在显著降低的情况,从而影响了该指标对盐度的指示^[26,30,95]。

3.1.5 铷钾比(Rb/K)

Campbell *et al.*^[31]分析来自加拿大中白垩世Belly River组的19个陆相页岩和Wapiabi组的16个海相页岩样品,发现了海相页岩Rb/K比高于陆相页岩的趋势。Campbell *et al.*^[32]进一步分析了来自泥盆纪和白垩纪不同沉积相的113个页岩样品的Rb/K比值(质量比),建立了Rb/K小于0.004为淡水环境;介于0.004~0.006为半咸水环境;大于0.006为海相沉积环境的判别标准。该指标建立的核心基础是海水中的Rb含量(0.12×10^{-6})显著高于淡水(0.0013×10^{-6})^[96-97],同时Rb和K具有相似的离子半径^[98]以至于Rb能替代K进入伊利石矿物。因此,相比于淡水环境,在海水环境沉积的页岩往往具有更高的Rb/K比值。

尽管存在不少成功使用Rb/K比值进行古盐度重建的案例^[15,99-100],但需要注意的是,该指标还存在至少两方面的局限性:一方面,由于Rb和K都是流体活动性元素,其在沉积物中的含量受化学风化和变质流体的影响明显,使得Rb/K比难以有效反映初始水体盐度^[101-103];另一方面该指标的建立只是基于有限的海陆相页岩数据,只能大致定性地将沉积环境区分为海相和陆相,无法反映盐度变化的细节,因此需进一步结合不同沉积环境中形成的沉积物数据,进行更加广泛和合理的评估。

3.1.6 沉积磷酸盐法(Ca/Ca+Fe)

Nelson^[33]采用分步淋洗的方式分析了美国东部Rappahannock河口和Chesapeake海湾沉积物中不同的磷酸盐组分,主要为磷铝石($AlPO_4 \cdot 2H_2O$)、红磷铁矿($FePO_4 \cdot 2H_2O$)、羟磷灰石 $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$,并计算了磷酸钙组分的比例($F_{Ca-P} = Ca/(Ca+Fe)$)。结合磷酸钙组分的比例以及盐度值,Nelson^[33]建立了沉积物中磷酸钙组分与盐度的关系式:

$$F_{Ca-P} = 0.09 + 0.26 \times S \quad (12)$$

F_{Ca-P} 指的是磷酸钙组分的比例(摩尔比),S代表水体盐度。这种估计盐度的方法被称为沉积磷酸盐

法(Sedimentary Phosphate Method, SPM),其核心在于孔隙水中铁和钙的化学活性存在差异,具体为:从淡水向海水过渡时,随盐度升高,铁的化学活性降低而钙的化学活性增强,因此高盐度环境下沉积的磷酸盐中可能具有更高占比的磷酸钙组分。但是在后续的研究中,该指标对于区分海陆相沉积环境表现出相互矛盾的结果,一些研究利用该方法成功识别了海陆相沉积环境^[91, 104-105],而另一些研究则发现根据该指标识别的海陆相环境与基于沉积学、古生物学的认识不符^[106-107]。Müller^[107]提出样品中碎屑来源的磷酸钙以及湖相环境中磷酸铁被硫化氢还原成硫酸亚铁的过程均会影响沉积磷酸盐法判别盐度的准确性。Guber^[106]也指出含磷酸钙生物化石的存在会导致样品中磷酸钙组分的比例偏高,造成盐度值偏高的假象。因此,沉积磷酸盐法在重建古盐度的应用中仍存在较大的不确定性,进而影响了该指标的适用性。

3.1.7 钠钙比(Na/Ca)

现代海水中含量最高的阳离子是Na⁺,因此利用生物成因碳酸盐的Na含量作为古盐度的指标很早就得到了关注^[108-110]。然而,针对该指标的系统性模拟实验研究相对滞后,Wit *et al.*^[35]在不同盐度条件下进行底栖有孔虫*Ammonia tepida*的培育实验,发现有孔虫的Na/Ca比值与培养液的盐度具有明显的正相关关系,进而提出有孔虫的Na/Ca比值能够作为新的盐度指标。之后,Geerken *et al.*^[111]对于*Ammonia tepida*和*Amphistegina lessonii*两种底栖有孔虫的培育实验结果证实了有孔虫Na/Ca比值与盐度的正相关关系,但其发现的Na/Ca比与盐度间的敏感性与Wit *et al.*^[35]的研究结果存在明显差异,暗示了不同种属、光照强度、溶液化学等其他因素对有孔虫Na/Ca比值的潜在影响。

Allen *et al.*^[112]在不同环境条件下开展了浮游有孔虫的培育实验,元素分析结果表明浮游有孔虫的Na/Ca比与盐度的关系存在物种差异性,*G. ruber*物种的Na/Ca比与盐度正相关,但是*G. sacculifer*的Na/Ca比与盐度没有明显的相关性。与此同时,Mezger *et al.*^[113]在红海地区收集的数据总体表明上述两种浮游有孔虫的Na/Ca比与盐度均呈正相关关系,但是*G. sacculifer*的Na/Ca比在高盐度下略有下降。此外,该研究同时观察到温度、碳酸根浓度对浮游有孔虫Na/Ca比的影响。后续的培育实验^[114]以及大西洋表

层沉积物的取样工作^[115],也再次验证了*G. sacculifer*浮游有孔虫的Na/Ca比与盐度的正相关性。但与底栖有孔虫类似,浮游有孔虫的研究也显示Na/Ca比响应盐度变化的敏感性存在差异。

综上所述,有孔虫的Na/Ca比与盐度具有一定的相关性,具有重建古水体盐度的潜力。需要指出的是,不同物种的Na/Ca比响应盐度变化的敏感性存在较大差异(图5),甚至培养实验和野外取样获得的相同物种Na/Ca比响应盐度变化的敏感性也并非完全相同^[35, 112-113, 115]。此外,有孔虫的Na/Ca比可能受海水钙浓度^[116-117]、生长速率^[34]等其他因素影响。因此,在使用有孔虫Na/Ca比示踪盐度时需要考虑物种差异、培育实验与自然样品的差异,以及水体Ca浓度和生长速率的影响。

3.2 同位素比值

同位素比值主要是根据已知不同盐度条件下形成的沉积物及保存的生物标志物的同位素组成,以及生物标志物与水溶液之间的同位素分馏系数,建立其与盐度之间的关系式,然后将该公式用于计算未知样品沉积时的盐度环境。

3.2.1 有孔虫氧同位素($\delta^{18}\text{O}_{\text{foraminifer}}$)

蒸发、降水、大陆与冰川径流、冰的融化及水团的混合等过程对于海水的盐度和氧同位素组成具有相似的影响机制^[118-120]。因此,海水的氧同位素组成通常与盐度具有一定的相关性^[121],海水的氧同位素组成也经常被用作盐度代用指标^[36, 122-123]。

基于上述原理进行古盐度重建的典型应用是浮游有孔虫的氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}_{\text{foraminifer}}$)。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{foraminifer}}$ 主要受控于壳体钙化时水体的温度以及同位素组成^[124-125],因此将浮游有孔虫的氧同位素组成与独立的温度指标(如Mg/Ca比)相结合,可以得到海水的氧同位素组成,进而计算出盐度值^[36-37]。其大致过程为:(1)结合前人已建立的Mg/Ca-SST(Surface Seawater Temperature,表层海水温度)关系式^[126-128],根据实际研究中有孔虫样品实测的Mg/Ca比算出表层海水温度;(2)利用SST与海水氧同位素之间的经验公式,从有孔虫壳体氧同位素的测试结果扣除温度的贡献,得到表层海水氧同位素($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$)^[129-130];(3)由于全球冰量也会影响海水氧同位素组成^[119, 131],因此地质历史时期全球冰量的贡献需要进一步扣除,计算出剩余氧同位素($\delta^{18}\text{O}_{\text{residual}}$)^[132-133];(4)根据海水剩余氧同位素与盐度的相关性直接计算出盐度^[134-137]。

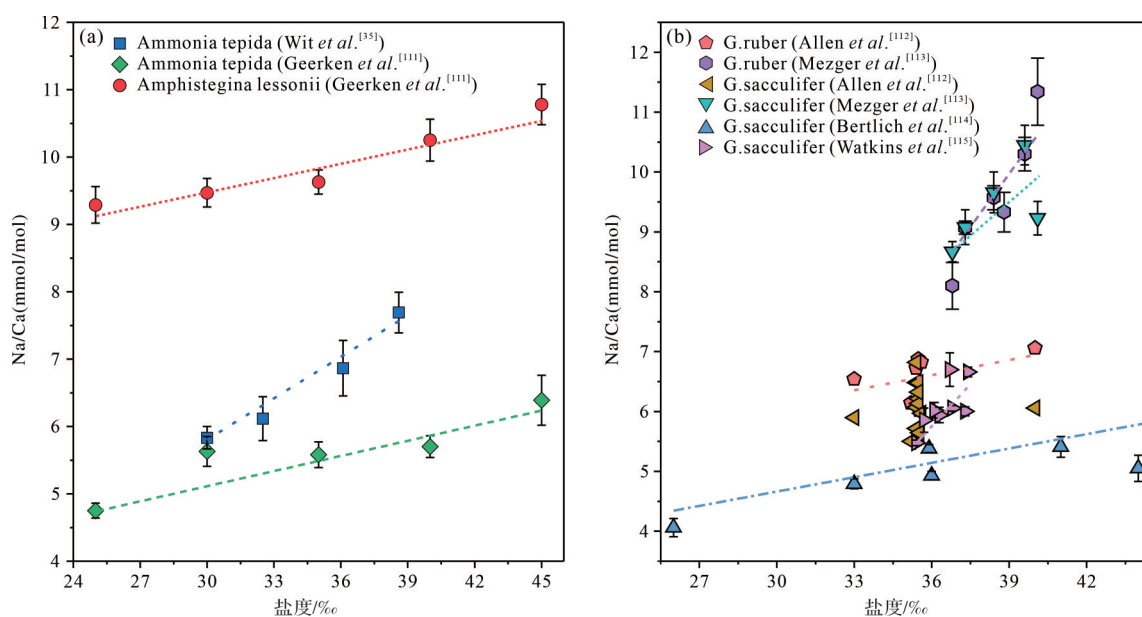


图5 有孔虫 Na/Ca 比与盐度关系

(a)底栖有孔虫,数据来自文献[35, 111];(b)浮游有孔虫,数据来自文献[112-115]

Fig.5 Relationship between Na/Ca ratios and salinity in foraminifera

(a) benthic foraminifera, data from references [35, 111]; (b) planktonic foraminifera, data from references [112-115]

基于有孔虫氧同位素重建古盐度的假设条件是海水氧同位素与盐度的相关性在地质历史时期稳定不变。然而, Singh *et al.*^[138]汇编了1987—2009年印度洋北部海水的盐度以及氧同位素数据,发现孟加拉湾海水的盐度以及氧同位素组成存在显著的时空变化,这对上述假设提出了挑战。此外,从上述有孔虫氧同位素数据重建古盐度的流程中不难发现,该过程涉及多个计算步骤与校正,因此伴随的误差传递也会大大增加古盐度估计的不确定性^[134, 139-140]。

3.2.2 硼同位素($\delta^{11}\text{B}_{\text{shale}}$)

硼元素包含两个稳定同位素,分别是 ^{10}B 和 ^{11}B ,其在低温水—岩作用过程中会发生显著分馏,因此不同地质储库的B同位素组成存在明显差异^[141-144]。例如,现代海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $39.6 \pm 0.04\text{‰}$ ^[145],淡水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $17 \pm 13\text{‰}$ ^[143];与之相对应的是海相蒸发岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $27 \pm 9.4\text{‰}$,非海相蒸发岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-2 \pm 8.6\text{‰}$ ^[143]。因此,基于海水和淡水、海相蒸发岩与非海相蒸发岩的差异,较多研究提出使用硼同位素组成区分蒸发岩是海相成因还是陆相成因^[146-148],但是这些研究没有进一步估算蒸发岩形成的具体盐度条件。

Wei *et al.*^[38]根据海相($-6.6\text{‰} \sim 4.8\text{‰}$)、非海相黏土($-13\text{‰} \sim -8\text{‰}$)矿物的B同位素组成差异^[149],结合晚宾夕法尼亚世北美陆间海页岩的B/Ga比以及 $\delta^{11}\text{B}$

分析,发现页岩B/Ga比与 $\delta^{11}\text{B}$ 值($\delta^{11}\text{B}_{\text{shale}}$)具有相似的变化趋势,从而提出较低的页岩 $\delta^{11}\text{B}$ 值对应了低盐度环境,而较高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值对应了高盐度环境。鉴于不同pH环境下黏土矿物表面电荷的差异, Wei *et al.*^[38]提出在低pH环境下B优先以具有轻B同位素组成的 $\text{B}(\text{OH})_4$ 形式进入黏土,而高pH环境,B优先以具有重B同位素组成的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 形式进入黏土,因此与高盐度的海相(pH=8.2)环境相比,在相对低盐度的咸水相(pH<7)形成的页岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值会更小。该研究通过将页岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值与形成环境的pH,以及盐度条件耦合,指出高盐度环境下形成的页岩具有更高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值。需要注意的是,B在溶液中的种型也与pH有关,在pH小于8.5时,溶液中以B以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 为主;而当pH大于8.5时,溶液中以B以 $\text{B}(\text{OH})_4$ 为主^[150-151],因此考虑到B在不同pH环境下的种型丰度差异,上述关于不同pH条件下页岩对于硼的吸附差异可能只适用于有限的pH范围。另一方面, Rugebregt *et al.*^[152]对于印度尼西亚地区Banda Sea的水样分析结果表明,海水盐度和pH条件并无明显的相关性。因此,使用页岩 $\delta^{11}\text{B}$ 值示踪古盐度还有待进一步的研究。

3.2.3 氢同位素($\delta\text{D}_{\text{alkenones}}$)

与海水氧同位素类似,海水氢同位素组成也主要受蒸发作用、淡水输入等过程影响,因此重建海水的氢同位素组成也可能对古盐度进行重建^[153]。长链

烯酮(Long-chain Alkenones)氢同位素组成是基于上述原理进行古盐度重建的典型例子。长链烯酮是链长为 C_{35} - C_{42} 的、通常带有2~4个碳碳不饱和双键的生物标志物^[154-156]。已知产生烯酮的类群包括以下三组:Ⅰ组为未能分离纯化的定鞭藻(Haptophyte),常见于淡水湖中;Ⅱ组包括的物种为*Isochrysis galbana*、*Chrysotila lamellosa*和*Tisochrysis lutea*,常见于半咸水、盐湖以及沿海地区;Ⅲ组包括*Emiliania huxleyi*和*Gephyrocapsa oceanica*常见于海相环境中^[157-159]。Schouten *et al.*^[39]在不同温度和盐度环境下进行了*Emiliania huxleyi*和*Gephyrocapsa oceanica*两种颗石藻的培育实验,结果表明长链烯酮的氢同位素组成($\delta D_{alkenones}$)、烯酮与水之间的氢同位素分馏系数($\alpha_{alkenones-H_2O}$)均与盐度呈正相关性,暗示了使用烯酮氢同位素或者烯酮与水之间的氢同位素分馏系数重建古盐度的潜力。需要注意的是,该研究也发现烯酮与水之间的氢同位素分馏系数同时受到生长速率、物种差异的影响。van der Meer *et al.*^[160]对地中海地区爱琴海东南部的沉积物分析结果表明,烯酮的氢同位素组成在腐泥质沉积开始时期发生了显著降低,并据此估算了该时期盐度下降幅度可达6‰,这

反映了腐泥质沉积时期广泛的洪泛作用。基于上述工作, van der Meer *et al.*^[161]进一步对黑海全新世沉积物中的烯酮进行氢同位素分析,并结合沟鞭藻囊泡的组合共同揭示了过去3 000年表层海水盐度逐渐降低的趋势。

尽管如此,长链烯酮氢同位素作为古盐度指标同样存在一些问题,部分自然样品的研究没有观测到烯酮氢同位素分馏与盐度的关系。例如,来自亚马逊羽流区沉积物的氢同位素分析结果表明盐度和烯酮与水之间的氢同位素分馏系数($\alpha_{alkenones-H_2O}$)之间不存在显著的相关性^[162]。Mitsunaga *et al.*^[163]系统汇编了大量已发表的自然样品、培养实验的氢同位素数据,进一步指出盐度与 $\alpha_{alkenones-H_2O}$ 的相关性较弱,这可能是因为烯酮与水之间的氢同位素分馏系数($\alpha_{alkenones-H_2O}$)不仅受盐度控制,同时还受生长速率、物种差异、温度、光照强度等其他因素影响^[39-40,164]。这些因素使 $\alpha_{alkenones-H_2O}$ 与盐度之间的相关性变得更加复杂。与此同时,虽然大量的汇编数据表明烯酮氢同位素($\delta D_{alkenones}$)与盐度具有一定的正相关关系,但是数据比较离散(图6),因此根据测试烯酮的氢同位素组成直接定量盐度存在较大的不确定性^[163]。

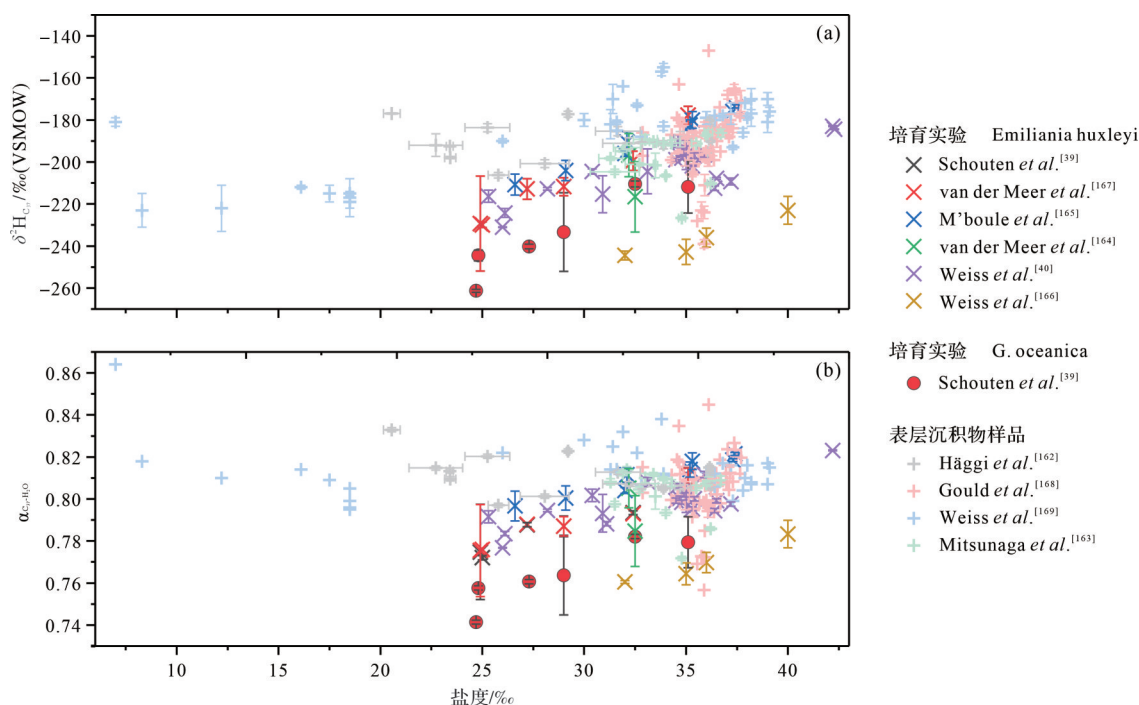


图6 烯酮氢同位素信号与盐度的对应关系

(a) 烯酮氢同位素组成与盐度的相关性; (b) 烯酮与水之间的氢同位素分馏系数与盐度的相关性(培育实验的数据来自[39-40, 164-167]; 表层沉积物样品数据来自文献[162-163, 168-169])

Fig.6 Relationship between hydrogen isotope signature of alkenones and salinity

(a) correlation between hydrogen isotope composition of alkenones and salinity; (b) correlation between hydrogen isotope fractionation factors of alkenones and salinity (cultivation experiment data from references [39, 40, 164-167]; surface sediment data from references [162-163, 168-169])

综上所述,虽然盐度影响沉积物中烯酮的氢同位素组成、烯酮与水体之间的氢同位素分馏系数,但盐度并非唯一的控制因素,因此在使用烯酮的氢同位素组成($\delta D_{\text{alkenones}}$)、烯酮与水体之间的氢同位素分馏系数($\alpha_{\text{alkenones-H}_2\text{O}}$)示踪盐度时需要校正其他环境参数(诸如生长速率、物种差异、温度、光照强度等)可能造成的影响。

3.3 生物标志物

生物标志物主要是基于已知不同盐度不同特征生物分子化合物的丰度,建立其与盐度的关系式,然后用于未知样品盐度环境的计算,目前常用的生物标志物主要包括长链烯酮 $C_{37:4}$ % 的质量分数、古菌膜脂的 ACE 指数。

3.3.1 长链烯酮 $C_{37:4}$ 的质量分数 ($C_{37:4}$ %)

除了上述使用长链烯酮的氢同位素组成、长链烯酮与水溶液之间的氢同位素分馏系数示踪古盐度外,学界很早就探究了长链烯酮中具有不同数量的碳碳不饱和双键的丰度对于盐度条件的响应。Rosell-Melé^[41]对北欧海表层沉积物的 $C_{37:4}$ (主链包含 37 个 C 原子,含有 4 个碳碳不饱和双键)进行分析,结果表明温度与营养盐元素对 $C_{37:4}$ 的相对含量 [$C_{37:4}\% = C_{37:4} / (C_{37:2} + C_{37:3} + C_{37:4})$] 影响较小,而 $C_{37:4}$ % 与盐度之间呈负相关关系,暗示更低的盐度对应更高的 $C_{37:4}$ % 值。同时, Rosell-Melé^[41]也将该指标用于示踪末次冰消期新仙女木事件的盐度变化,结果表明新仙女木事件对应了 $C_{37:4}$ % 值的上升,并暗示当时盐度可能下

降了 1.5‰,这可能与冰川的融化有关^[170]。

需要注意的是,虽然随后的自然样品研究也观察到 $C_{37:4}$ % 与盐度之间的负相关性^[42, 171-172],但是不同区域的相关系数以及计算公式存在较大差异(图 7),甚至一些自然样品的研究发现 $C_{37:4}$ % 值与盐度之间的相关性不明显^[173-174]。同时,也有研究表明 $C_{37:3}$ 烯酮的同分异构体会影响 $C_{37:4}$ % 值的计算,进而使 $C_{37:4}$ % 值与湖水盐度的关系复杂化^[44]。另一方面,前人生物培养实验的工作表明 II 组类群中的 *Isochrysis galbana*、*Chrysotila lamellosa*、*Isochrysidales* 物种产生的 $C_{37:4}$ % 值与盐度之间的相关性较弱甚至部分呈正相关^[175-176]。

因此,使用长链烯酮 $C_{37:4}$ % 值示踪盐度时,需要考虑不同区域之间计算公式的差异性,同时校正不同因素可能对 $C_{37:4}$ % 值的影响,并对产生长链烯酮信号的物种进行评估^[175, 177],否则该方法存在较大的不确定性。

3.3.2 古菌膜脂化合物(ACE)

古菌在各种自然环境中广泛分布^[178-179],与真核生物、细菌共同组成了生命体的三个域^[180-181]。常见的古菌细胞膜脂化合物主要包括:古菌醇(archaeol)、GDGT-0 (caldarchaeol) 以及 奇古菌醇 (crenarchaeol)^[182-184]。其中,archaeol 是一种二醚类化合物,caldarchaeol 是一种四醚类化合物。大部分古菌能同时合成 archaeol 和 caldarchaeol,而在高盐度环境下古菌群落的优势种嗜盐广古菌可能只产生或主要产生

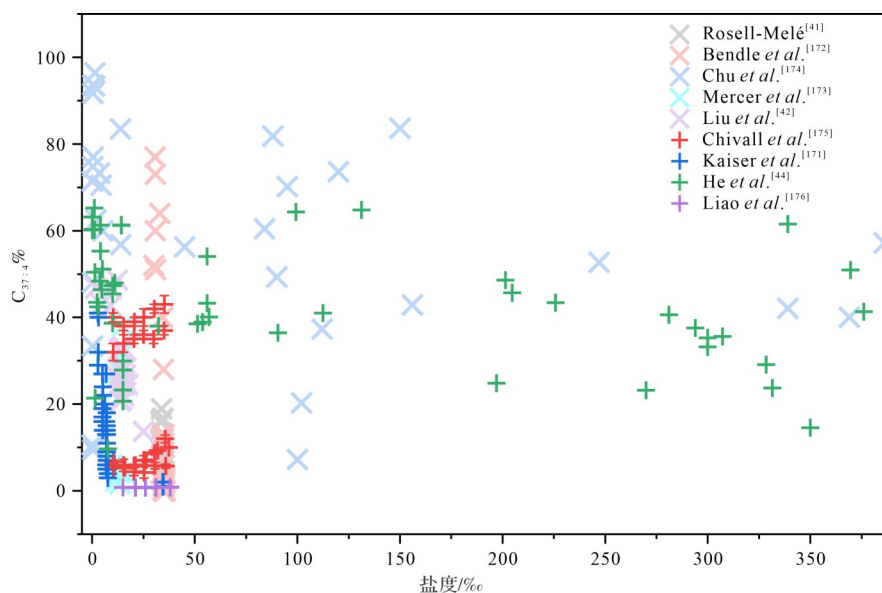


图 7 长链烯酮 $C_{37:4}$ 含量与盐度关系(数据来自文献[41-42, 44, 171-176])

Fig.7 Relationship between long-chain alkenone $C_{37:4}$ content and salinity (data from references [41-42, 44, 171-176])

archaeol^[182, 185-186]。不同的盐度环境下古菌类群中的相对优势种可能存在差异^[187],根据这一生态学原理,Turich *et al.*^[43]分析了来自现代不同盐度环境条件下(盐度范围为0~236 psu)的悬浮颗粒物,通过分析 archaeol 和 caldarchaeol 的相对含量建立了 ACE 指标与盐度的关系式:

$$ACE = \frac{\text{archaeol}(A)}{\text{archaeol}(A) + \text{caldarchaeol}(C)} \times 100 \quad (13)$$

$$ACE = 0.385 \times \text{salinity} - 9.675 \quad (14)$$

为了探究 ACE 指标在示踪地质历史古盐度的适用性,Turich *et al.*^[43]还将该指标用于证实墨西哥盐度危机(Messinian Salinity Crisis)这一地球上最大的蒸发岩沉积事件之一^[188-189]。结果表明,ACE 指标重建的盐度与预期的结果非常吻合:初始为半咸水—正常海相,随后盐度达到现代海水的4倍对应了石膏的析出。此外,ACE 指标与盐度的相关性在陆相湖泊中也得到了验证^[144-146]。

然而,ACE 指标的适用性也存在自身的局限性。一方面,诸多研究均表明 ACE 指标在低盐度环境条

件下的响应不够敏感^[43-46]。另一方面,一些非嗜盐古菌会对 ACE 指标产生干扰,诸如底栖古菌也可能产生 caldarchaeol,从而导致 ACE 指标偏低;而产甲烷古菌可能会产生较高含量的 archaeol,导致 ACE 偏大^[43,46]。因此,比较保守的方式是使用 ACE 指标大致定性地区分盐度环境:ACE 小于1,盐度低于25 psu;ACE 小于10,盐度低于50 psu;ACE 大于40,盐度大于75 psu^[43]。未来,随着更多精细的工作开展(包括实验室的不同盐度的培养实验、更多地质样品的分析),ACE 指标在精确示踪盐度方面将有巨大潜力。同时,ACE 指标与其他盐度指标联用,通过对比分析不同指标的优缺点,也有助于更准确地重建盐度变化历史^[44]。

4 古盐度指标评述及展望

上述古盐度指标在沉积环境演化研究中具有重要指示意义,然而需要指出的是,这些指标均属于间接性指标,在实际应用中均存在一定的局限性和多解性(表2)。首先,B/Ga、Sr/Ba、S/TOC、Rb/K 比、 $\delta^{11}\text{B}_{\text{shale}}$ 以及 ACE 等指标只是通过经验阈值将水体环境大致区分为海相、半咸水相以及陆相,但经验阈值

表2 不同盐度指标的适用性比较

Table 2 Comparison of the applicability of different salinity indicators

元素丰度及比值	指标适用性	主要参考文献
硼元素含量	相当硼含量:只适用于伊利石为主的沉积物样品,只能定性区分海相或淡水相	[21-23, 83]
	校正硼含量:适用于黏土矿物成分复杂的沉积物样品,虽然计算公式能定量古盐度,但是不同黏土矿物对硼的吸收能力差异,以及继承自母岩的硼含量会影响计算的准确性	[24]
硼铍比(B/Ga)	适用于泥页岩样品,能大致区分海相—半咸水—淡水相沉积物;但是不同地区的阈值存在差异	[25-26, 90-91]
锶钡比(Sr/Ba)	适用于泥页岩样品,能大致区分海相—半咸水—淡水相沉积物,但是区分阈值存在多解性;不同赋存形式的 Sr 和 Ba、成岩作用可能会影响该指标的有效性	[16, 26-28]
硫/总有机碳(S/TOC)	适用于泥页岩沉积物样品,能大致区分海相—半咸水—淡水相沉积物,不能识别出半咸水环境;不适用于低有机碳含量样品以及灰岩等低 Fe 含量样品,受海洋化学演化影响较大	[26, 29-30]
铷钾比(Rb/K)	适用于泥页岩沉积物样品,能大致区分海相—半咸水—淡水相沉积物,容易受化学风化和变质流体影响	[31-32, 101-102]
沉积磷酸盐法(Ca/Ca+Fe)	适用于泥页岩沉积物样品,根据经验公式能计算出具体盐度值,但是碎屑来源的磷酸钙、磷酸铁被硫化氢还原成硫酸亚铁均会影响该计算结果的可靠性	[33, 106-107]
钠钙比(Na/Ca)	适用于有孔虫样品,根据经验公式能计算出具体盐度值,但是需要考虑物种差异、环境参数(诸如光照强度、水体钙浓度、生长速率)的影响	[34-35, 112]
同位素比值	指标适用性	主要参考文献
氧同位素($\delta^{18}\text{O}_{\text{foraminifer}}$)	适用于有孔虫样品,根据经验公式能计算出具体盐度值;盐度与海水氧同位素关系的时空变化,以及计算过程的误差传递给最终结果造成较大不确定性	[36-37, 139-140]
硼同位素($\delta^{11}\text{B}_{\text{shale}}$)	适用于泥页岩沉积物样品,有可能大致指示海相—半咸水相沉积环境,但该判别可能只适用于特定有限 pH 范围内形成的沉积物	[38]
氢同位素($\delta\text{D}_{\text{alkenones}}$)	适用于含烯酮的沉积物样品,虽然根据经验公式可以计算出盐度值,使用过程需要校正生长速率、物种差异、温度、光照强度等影响	[39-40, 163]
生物标志物	指标适用性	主要参考文献
长链烯酮 $\text{C}_{37:4}$ 的质量分数	适用于含烯酮的沉积物样品,根据经验公式可以计算出盐度值,使用过程要考虑物种、区域差异的影响	[41-42, 174-175]
古菌膜脂化合物(ACE)	适用于含古菌膜脂化合物的沉积物样品,虽然根据经验公式可以计算出盐度值,但由于其他古菌产生二醚类和四醚类化合物的影响,比较保守的方式是使用该指标定性指示盐度环境	[43-46]

经常存在地区差异性,因此其准确性会受统计数据量的影响。并且,该方法对于沉积环境的划分非常粗略,以至于无法对盐度环境进行精细对比。其次,B含量、Ca/Ca+Fe、Na/Ca、 $C_{37:4}$ ‰、 $\delta^{18}O_{\text{foraminifer}}$ 、 $\delta D_{\text{alkenones}}$,以及 $\alpha_{\text{alkenones-H}_2\text{O}}$ 等指标尝试建立了盐度计算的公式,但这些计算公式的建立通常是基于有限的数据点,这使得经验公式的广泛适用性存疑。大量研究已经表明,这些经验公式的应用受到区域、物种差异性以及环境参数的显著影响,因此尽管其能实现盐度值的定量计算,但计算结果的不确定性仍然非常大。最后,在地球演化历史的不同阶段,海洋化学组成具有显著的差异,如前寒武的海洋具有富铁贫硫酸盐的特征,显生宙的海洋则相反^[190-192],海洋化学组成的演化可能导致部分指标(如S/TOC)的有效性受到影响。因此,在现有古盐度指标基础上,重建古盐度环境常用的、保守的方式是多指标联用形成指纹性方法,该策略能在一定程度上可规避单一指标重建盐度时存在的不确定性甚至失效性问题。

然而,为了更准确地、定量地重建古盐度,未来研究需致力于开发更加直接有效的、诊断性的新指标。根据盐度定义的核心是指水体中的溶解盐含量,因此,理想的盐度指标应该是直接重建溶解盐或者溶解盐中最主要成分(如钠离子和氯离子)的含量。然而遗憾的是,当前盐度指标大多致力于寻求微量元素,或者同位素与盐度的间接关系,这增加了

当前盐度指标的不确定性。虽然有孔虫Na/Ca比指标试图关注钠含量,但是目前研究表明生物成因碳酸盐岩的物种效应以及生长过程的环境因素导致了有孔虫Na/Ca比与盐度关系的复杂化。除了生物成因碳酸盐岩,无机碳酸盐岩的合成实验结果初步表明,无机碳酸盐岩的Na、Cl含量能够响应水体Na、Cl浓度(与盐度直接相关)的变化^[193-194](图8)。然而,无机碳酸盐岩中的元素丰度除了受控于水体元素的浓度,可能还受不同环境参数(诸如pH、温度、沉淀速率)等影响。因此,为了进一步评估无机碳酸盐岩Na、Cl含量作为古盐度直接指标的潜力,后续需要在实验室开展碳酸盐岩合成实验以充分研究不同环境条件下沉淀的碳酸盐岩中Na、Cl元素的行为。

5 结论

古盐度重建对于理解地质环境和生命演化、生态系统多样性具有重要意义。长期以来,通过分析已知海陆相或盐度环境的样品建立盐度的经验计算公式或经验阈值,学界提出了包括元素丰度及元素比值、同位素比值、生物标志物等一系列古盐度重建指标。然而,当前这些古盐度指标基本属于间接的、定性的指标,其适用性受到汇编数据量、区域与物种差异性及其他环境参数的影响,多数仅能将盐度环境划分为海相、半咸水相以及陆相;部分指标虽然能

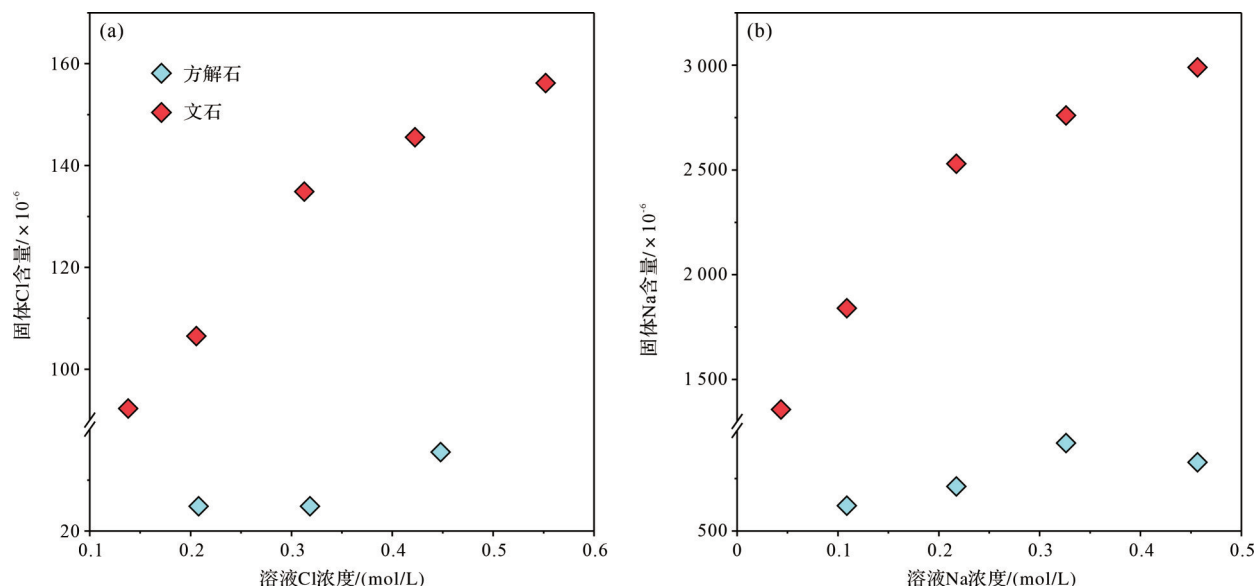


图8 无机碳酸盐中的元素含量与溶液元素含量的对应关系

(a)钠元素;(b)氯元素(数据来自文献[193-194])

Fig.8 Corresponding relationship between element contents in inorganic carbonates and those in solution

(a) sodium; (b) chlorine (data from references [193-194])

计算出具体盐度值,但是其结果存在显著的不确定性。因此,就目前而言,采用多指标联用的方式虽能在一定程度上助力于盐度环境的准确评估,但难以实现盐度的精准定量重建。本研究认为,Na和Cl作为盐度的重要组成部分,未来通过系统研究无机碳酸盐岩结合态Na和Cl元素的行为,有望为古盐度定量重建提供新的直接指标,从而促进古海水盐度演化的准确重建。

致谢 评审专家提出的宝贵修改意见及编辑部老师的认真编校,极大提高了论文质量,在此深表感谢。感谢四川省创新创业团队项目和成都市重大人才计划创新团队项目对本研究的资助。

参考文献(References)

- [1] Schmitt R W. Salinity and the global water cycle[J]. *Oceanography*, 2008, 21(1): 12-19.
- [2] Durack P J. Ocean salinity and the global water cycle[J]. *Oceanography*, 2015, 28(1): 20-31.
- [3] Vinogradova N, Lee T, Boutin J, et al. Satellite salinity observing system: Recent discoveries and the way forward[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2019, 6: 243.
- [4] Wunsch C. Modern observational physical oceanography: Understanding the global ocean[M]. Princeton: Princeton University Press, 2015: 1-477.
- [5] Soeder D J. Greenhouse gas and climate change[M]//Soeder D J. *Energy futures: The story of fossil fuel, greenhouse gas, and climate change*. Cham: Springer, 2025: 97-141.
- [6] Cheng L J, Trenberth K E, Gruber N, et al. Improved estimates of changes in upper ocean salinity and the hydrological cycle[J]. *Journal of Climate*, 2020, 33(23): 10357-10381.
- [7] Cheng L J, Abraham J, Trenberth K E, et al. Another year of record heat for the oceans[J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2023, 40(6): 963-974.
- [8] Hay W W, Migdisov A, Balukhovskiy A N, et al. Evaporites and the salinity of the ocean during the Phanerozoic: Implications for climate, ocean circulation and life[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 240(1/2): 3-46.
- [9] Weiss R F. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater[J]. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 1970, 17(4): 721-735.
- [10] Knauth L P. Temperature and salinity history of the Precambrian ocean: Implications for the course of microbial evolution[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 219(1/2): 53-69.
- [11] Knauth L P. Salinity history of the Earth's early ocean[J]. *Nature*, 1998, 395(6702): 554-555.
- [12] Whitfield A K, Elliott M, Basset A, et al. Paradigms in estuarine ecology – A review of the Remane diagram with a suggested revised model for estuaries[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2012, 97: 78-90.
- [13] Marotzke J. Abrupt climate change and thermohaline circulation: Mechanisms and predictability[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2000, 97(4): 1347-1350.
- [14] 陈洪德,李洁,张成弓,等. 鄂尔多斯盆地山西组沉积环境讨论及其地质启示[J]. *岩石学报*, 2011, 27(8): 2213-2229. [Chen Hongde, Li Jie, Zhang Chenggong, et al. Discussion of sedimentary environment and its geological enlightenment of Shanxi Formation in Ordos Basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(8): 2213-2229.]
- [15] 文华国,郑荣才,唐飞,等. 鄂尔多斯盆地耿湾地区长6段古盐度恢复与古环境分析[J]. *矿物岩石*, 2008, 28(1): 114-120. [Wen Huaguo, Zheng Rongcai, Tang Fei, et al. Reconstruction and analysis of paleosalinity and paleoenvironment of the Chang 6 member in the Gengwan region, Ordos Basin[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2008, 28(1): 114-120.]
- [16] 王益友,郭文莹,张国栋. 几种地球化学标志在金湖凹陷阜宁群沉积环境中的应用[J]. *同济大学学报*, 1979(2): 51-60. [Wang Yiyu, Guo Wenyong, Zhang Guodong. Application of some geochemical indicators in determining of sedimentary environment of the Funing Group (Paleogene), Jin-Hu Depression, Kiangsu province[J]. *Journal of Tongji University*, 1979(2): 51-60.]
- [17] Hoffman P F, Abbot D S, Ashkenazy Y, et al. Snowball Earth climate dynamics and Cryogenian geology-geobiology[J]. *Science Advances*, 2017, 3(11): e1600983.
- [18] Stevens C H. Was development of brackish oceans a factor in Permian extinctions?[J]. *GSA Bulletin*, 1977, 88(1): 133-138.
- [19] Waddell L M, Moore T C. Salinity of the Eocene Arctic Ocean from oxygen isotope analysis of fish bone carbonate[J]. *Paleoceanography*, 2008, 23(1): PA1S12.
- [20] Railsback L B, Anderson T F, Ackerly S C, et al. Paleoceanographic modeling of temperature-salinity profiles from stable isotopic data[J]. *Paleoceanography*, 1989, 4(5): 585-591.
- [21] Walker C T. Separation techniques in sedimentary geochemistry illustrated by studies of boron[J]. *Nature*, 1962, 194(4833): 1073-1074.
- [22] Walker C T, Price N B. Departure curves for computing paleosalinity from boron in illites and shales[J]. *AAPG Bulletin*, 1963, 47(5): 833-841.
- [23] Adams T D, Haynes J R, Walker C T. Boron in holocene illites of the dovey estuary, wales, and its relationship to palaeosalinity in cyclothems[J]. *Sedimentology*, 1965, 4(3): 189-195.
- [24] Couch E L. Calculation of paleosalinities from boron and clay mineral data[J]. *AAPG Bulletin*, 1971, 55(10): 1829-1837.
- [25] Degens E T, Williams E G, Keith M L. Environmental studies of carboniferous sediments Part I: Geochemical criteria for differen-

- tiating marine from fresh-water shales[J]. AAPG Bulletin, 1957, 41(11): 2427-2455.
- [26] Wei W, Algeo T J. Elemental proxies for paleosalinity analysis of ancient shales and mudrocks[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 287: 341-366.
- [27] Wang A H, Wang Z H, Liu J K, et al. The Sr/Ba ratio response to salinity in clastic sediments of the Yangtze River Delta[J]. Chemical Geology, 2021, 559: 119923.
- [28] 王爱华. 不同形态锶钡比的沉积环境判别效果比较[J]. 沉积学报, 1996, 14(4): 168-173. [Wang Aihua. Discriminant effect of sedimentary environment by the Sr/Ba ratio of different existing forms[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1996, 14(4): 168-173.]
- [29] Berner R A, Raiswell R. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over phanerozoic time: A new theory[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47(5): 855-862.
- [30] Berner R A, Raiswell R. C/S method for distinguishing fresh-water from marine sedimentary rocks[J]. Geology, 1984, 12(6): 365-368.
- [31] Campbell F A, Lerbekmo J F. Mineralogic and chemical variations between Upper Cretaceous continental Belly River shales and marine Wapiabi shales in western Alberta, Canada[J]. Sedimentology, 1963, 2(3): 215-226.
- [32] Campbell F A, Williams G D. Chemical composition of shales of Mannville Group (Lower Cretaceous) of central Alberta, Canada [J]. AAPG Bulletin, 1965, 49(1): 81-87.
- [33] Nelson B W. Sedimentary phosphate method for estimating paleosalinities[J]. Science, 1967, 158(3803): 917-920.
- [34] Geerken E, de Nooijer L, Toyofuku T, et al. High precipitation rates characterize biomineralization in the benthic foraminifer *Ammonia beccarii*[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2022, 318: 70-82.
- [35] Wit J C, de Nooijer L J, Wolthers M, et al. A novel salinity proxy based on Na incorporation into foraminiferal calcite[J]. Biogeosciences, 2013, 10(10): 6375-6387.
- [36] Adkins J F, McIntyre K, Schrag D P. The salinity, temperature, and $\delta^{18}\text{O}$ of the glacial deep ocean[J]. Science, 2002, 298(5599): 1769-1773.
- [37] Schmidt M W, Spero H J, Lea D W. Links between salinity variation in the Caribbean and North Atlantic thermohaline circulation[J]. Nature, 2004, 428(6979): 160-163.
- [38] Wei W, Yu W C, Algeo T J, et al. Boron proxies record paleosalinity variation in the North American Midcontinent Sea in response to Carboniferous glacio-eustasy[J]. Geology, 2022, 50(5): 537-541.
- [39] Schouten S, Ossebaer J, Schreiber K, et al. The effect of temperature, salinity and growth rate on the stable hydrogen isotopic composition of long chain alkenones produced by *Emiliana huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica*[J]. Biogeosciences, 2006, 3(1): 113-119.
- [40] Weiss G M, Pfannerstill E Y, Schouten S, et al. Effects of alkalinity and salinity at low and high light intensity on hydrogen isotope fractionation of long-chain alkenones produced by *Emiliana huxleyi*[J]. Biogeosciences, 2017, 14(24): 5693-5704.
- [41] Rosell-Melé A. Interhemispheric appraisal of the value of alkenone indices as temperature and salinity proxies in high-latitude locations[J]. Paleoceanography, 1998, 13(6): 694-703.
- [42] Liu W G, Liu Z H, Fu M Y, et al. Distribution of the C_{37} tetra-unsaturated alkenone in Lake Qinghai, China: A potential lake salinity indicator[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(3): 988-997.
- [43] Turich C, Freeman K H. Archaeal lipids record paleosalinity in hypersaline systems[J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(9): 1147-1157.
- [44] He Y X, Wang H Y, Meng B W, et al. Appraisal of alkenone- and archaeal ether-based salinity indicators in mid-latitude Asian lakes[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2020, 538: 116236.
- [45] Wang H Y, Dong H L, Zhang C L, et al. Deglacial and Holocene archaeal lipid-inferred paleohydrology and paleotemperature history of Lake Qinghai, northeastern Qinghai-Tibetan Plateau[J]. Quaternary Research, 2015, 83(1): 116-126.
- [46] Wang H Y, Liu W G, Zhang C L, et al. Assessing the ratio of archaeol to caldarchaeol as a salinity proxy in highland lakes on the northeastern Qinghai-Tibetan Plateau[J]. Organic Geochemistry, 2013, 54: 69-77.
- [47] Millero F J, Feistel R, Wright D G, et al. The composition of standard seawater and the definition of the reference: Composition salinity scale[J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2008, 55(1): 50-72.
- [48] Millero F J. History of the equation of state of seawater[J]. Oceanography, 2010, 23(3): 18-33.
- [49] IAPSO Working Group on Symbols. The International System of Units (SI) in oceanography[R]. Paris: UNESCO, 1985: 1-131.
- [50] Pilson M E Q. An introduction to the chemistry of the sea[M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2012: 1-543.
- [51] Marcet A. On the specific gravity, and temperature of sea waters, in different parts of the ocean, and in particular seas; with some account of their saline contents[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1819, 109(189): 161-208.
- [52] Forchhammer G. On the composition of sea-water in the different parts of the ocean[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1865, 155(1865): 203-262.
- [53] Dittmar W. Report on the scientific results of the exploring voyage of H. M. S. Challenger[R]. Physics and Chemistry I. London, 1884: 1-251.
- [54] Knudsen M. Hydrographische tabellen[M]. London: G. E. C. Gad, Copenhagen, and Williams Norgate, 1901: 1-63.
- [55] Cox R A, Culkin F, Riley J P. The electrical conductivity/chlo-

- rinity relationship in natural sea water[J]. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 1967, 14(2): 203-220.
- [56] Lewis E L, Perkin R G. The practical salinity scale 1978: Conversion of existing data[J]. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 1981, 28(4): 307-328.
- [57] Unesco. Background papers and supporting data on the International equation of State of Seawater, 1980[M]. Paris: UNESCO, 1981: 1-192.
- [58] van Vlaardingen P L A, Verbruggen E M J. Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of 'International and national environmental quality standards for substances in the Netherlands' (INS)[R]. Bilthoven: RIVM, 2007: 1-146.
- [59] 魏巍, Algeo T J, 陆永潮, 等. 古盐度指标与渤海湾盆地古近系海侵事件初探[J]. *沉积学报*, 2021, 39(3): 571-592. [Wei Wei, Algeo T J, Lu Yongchao, et al. Paleosalinity proxies and marine incursions into the Paleogene Bohai Bay Basin lake system, northeastern China[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2021, 39(3): 571-592.]
- [60] Hay W W. The role of polar deep water formation in global climate change[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1993, 21: 227-254.
- [61] Cindrella J, Renjith K R. Understanding the role of oceans in global sustainability: Biogeochemistry and challenges in the anthropocene[M]//Jindal M K, David A, Khandaker M U. Radiation status in the marine world. Cham: Springer, 2025: 1-29.
- [62] Schmitz Jr W J. On the interbasin-scale thermohaline circulation [J]. *Reviews of Geophysics*, 1995, 33(2): 151-173.
- [63] 周天军, 张学洪, 王绍武. 大洋温盐环流与气候变率的关系[J]. *科学通报*, 2000, 45(4): 421-425. [Zhou Tianjun, Zhang Xuehong, Wang Shaowu. The relationship between the thermohaline circulation and North Atlantic Oscillation [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(4): 421-425.]
- [64] Rahmstorf S. Thermohaline ocean circulation[M]//Elias S A. *Encyclopedia of quaternary sciences*. Amsterdam: Elsevier, 2006: 1-10.
- [65] Carlson A E. The younger dryas climate event[M]//Elias S A. *The encyclopedia of quaternary science*. Amsterdam: Elsevier, 2013: 126-134.
- [66] Wang L, Jiang W Y, Jiang D B, et al. Prolonged heavy snowfall during the Younger Dryas[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, 123(24): 13748-13762.
- [67] Wu Z H, Li M C, Qu L P, et al. Metagenomic insights into microbial adaptation to the salinity gradient of a typical short residence-time estuary[J]. *Microbiome*, 2024, 12(1): 115.
- [68] Gunde-Cimerman N, Plemenitaš A, Oren A. Strategies of adaptation of microorganisms of the three domains of life to high salt concentrations[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2018, 42(3): 353-375.
- [69] Martijn J, Schön M E, Lind A E, et al. Hikarchaeia demonstrate an intermediate stage in the methanogen-to-halophile transition [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 5490.
- [70] 马爱军, 崔文晓, 刘志峰, 等. 广盐性鱼类渗透压适应性与生理可塑性机制研究[J]. *海洋与湖沼*, 2018, 49(6): 1308-1317. [Ma Aijun, Cui Wenxiao, Liu Zhifeng, et al. Study on mechanisms of osmotic oressure adaptability and physiological plasticity on euryhaline[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2018, 49(6): 1308-1317.]
- [71] Hauton C. Effects of salinity as a stressor to aquatic invertebrates[M]//Solan M, Whiteley N. *Stressors in the marine environment: Physiological and ecological responses; societal implications*. Oxford: Oxford University Press, 2016: 3-24.
- [72] Smyth K, Elliott M. Effects of changing salinity on the ecology of the marine environment[M]//Solan M, Whiteley N. *Stressors in the marine environment: Physiological and ecological responses; societal implications*. Oxford: Oxford University Press, 2016: 161-174.
- [73] Telesh I V, Khlebovich V V. Principal processes within the estuarine salinity gradient: A review[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 61(4/5/6): 149-155.
- [74] Vidal-Durà A, Burke I T, Mortimer R J G, et al. Diversity patterns of benthic bacterial communities along the salinity continuum of the Humber estuary (UK)[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2018, 81(3): 277-291.
- [75] Remane A. Die Brackwasserfauna: Mit besonderer Berücksichtigung der Ostsee[J]. *Verhandlungen der Deutschen Zoologischen Gesellschaft*, 1934, 36: 34-74.
- [76] Catling D C, Glein C R, Zahnle K J, et al. Why O₂ is required by complex life on habitable planets and the concept of planetary "oxygenation time"[J]. *Astrobiology*, 2005, 5(3): 415-438.
- [77] 张志飞, 梁悦, 刘璠, 等. 寒武纪生命大爆发新解与地球海洋动物生态系统建立[J]. *古生物学报*, 2023, 62(4): 463-515. [Zhang Zhifei, Liang yue, Liu Fan, et al. New perspectives on Cambrian Explosion: Construction of the first animal consumer-driven marine ecosystem on Earth[J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 2023, 62(4): 463-515.]
- [78] 朱茂炎, 赵方臣, 殷宗军, 等. 中国的寒武纪大爆发研究: 进展与展望[J]. *中国科学: 地球科学*, 2019, 49(10): 1455-1490. [Zhu Maoyan, Zhao Fangchen, Yin Zongjun, et al. The Cambrian Explosion: Advances and perspectives from China[J]. *Science China Earth Sciences*, 2019, 49(10): 1455-1490.]
- [79] 张兴亮. 寒武纪大爆发的过去、现在与未来[J]. *古生物学报*, 2021, 60(1): 10-24. [Zhang Xingliang. Cambrian Explosion: Past, present, and future[J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 2021, 60(1): 10-24.]
- [80] Smith M P, Harper D A T. Causes of the Cambrian Explosion [J]. *Science*, 2013, 341(6152): 1355-1356.
- [81] 张兴亮, 舒德干. 寒武纪大爆发的因果关系[J]. *中国科学: 地球科学*, 2014, 44(6): 1155-1170. [Zhang Xingliang, Shu Degang. Causes and consequences of the Cambrian Explosion[J].

- Science China Earth Sciences, 2014, 44(6): 1155-1170.]
- [82] Goldschmidt V M, Peters C. Zur Geochemie des Bors: Nachr. Gesellch. Naturwissenschaft[J]. Gottingen, Math Phys Klasse III, 1932, 25: 528-545.
- [83] Frederickson A F, Reynolds Jr R C. Geochemical method for determining paleosalinity[J]. Clays and Clay Minerals, 1959, 8(1): 203-213.
- [84] Hingston F J. Reactions between boron and clays[J]. Australian Journal of Soil Research, 1964, 2(1): 83-95.
- [85] Porrenga D H. Influence of grinding and heating of layer silicates on boron sorption[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1967, 31(3): 309-312.
- [86] Retallack G. Boron paleosalinity proxy for deeply buried Paleozoic and Ediacaran fossils[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2020, 540: 109536.
- [87] Orians K J, Bruland K W. The marine geochemistry of dissolved gallium: A comparison with dissolved aluminum[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52(12): 2955-2962.
- [88] McAlister J, Orians K. Calculation of river-seawater endmembers and differential trace metal scavenging in the Columbia River plume[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2012, 99: 31-41.
- [89] Chen Z Y, Chen Z L, Zhang W G. Quaternary stratigraphy and trace-element indices of the Yangtze Delta, eastern China, with special reference to marine transgressions[J]. Quaternary Research, 1997, 47(2): 181-191.
- [90] Potter P E, Shimp N F, Witters J. Trace elements in marine and fresh-water argillaceous sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1963, 27(6): 669-694.
- [91] 蓝先洪, 马道修, 徐明广, 等. 珠江三角洲若干地球化学标志及指相意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 1987, 7(1): 39-49. [Lan Xianhong, Ma Daoxiu, Xu Mingguang, et al. Some geochemical indicators of the Pearl River Delta and their facies significance[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 1987, 7(1): 39-49.]
- [92] 钱利军, 陈洪德, 林良彪, 等. 四川盆地西缘地区中侏罗统沙溪庙组地球化学特征及其环境意义[J]. 沉积学报, 2012, 30(6): 1061-1071. [Qian Lijun, Chen Hongde, Lin Liangbiao, et al. Geochemical characteristics and environmental implications of Middle Jurassic Shaximiao Formation, western margin of Sichuan Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2012, 30(6): 1061-1071.]
- [93] 王益友, 吴萍. 江浙海岸带沉积物的地球化学标志[J]. 同济大学学报, 1983(4): 79-87. [Wang Yiyu, Wu Ping. Geochemical criteria of sediments in the coastal area of Jiangsu and Zhejiang provinces[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 1983(4): 79-87.]
- [94] 赵一阳, 鄢明才. 中国浅海沉积物化学元素丰度[J]. 中国科学, 1993, 23(10): 1084-1090. [Zhao Yiyang, Yan Mingcai. Chemical elements abundance in shallow marine sediments of China[J]. Science in China, 1993, 23(10): 1084-1090.]
- [95] Crowe S A, Paris G, Katsev S, et al. Sulfate was a trace constituent of Archean seawater[J]. Science, 2014, 346(6210): 735-739.
- [96] Simmons E C. Rubidium: Element and geochemistry[M]//Marshall C P, Fairbridge R W. Encyclopedia of geochemistry. Dordrecht: Springer, 1998: 555-556.
- [97] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition and evolution[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985: 1-312.
- [98] Doyle D A, Cabral J M, Pfuetzner R A, et al. The structure of the potassium channel: Molecular basis of K^+ conduction and selectivity[J]. Science, 1998, 280(5360): 69-77.
- [99] Scheffler K, Hoernes S, Schwark L. Global changes during Carboniferous-Permian glaciation of Gondwana: Linking polar and equatorial climate evolution by geochemical proxies[J]. Geology, 2003, 31(7): 605-608.
- [100] Ye C C, Yang Y B, Fang X M, et al. Late Eocene clay boron-derived paleosalinity in the Qaidam Basin and its implications for regional tectonics and climate[J]. Sedimentary Geology, 2016, 346: 49-59.
- [101] Fedo C M, Wayne Nesbitt H, Young G M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance[J]. Geology, 1995, 23(10): 921-924.
- [102] Harriss R C, Adams J A S. Geochemical and mineralogical studies on the weathering of granitic rocks[J]. American Journal of Science, 1966, 264(2): 146-173.
- [103] Scheffler K, Buehmann D, Schwark L. Analysis of late Palaeozoic glacial to postglacial sedimentary successions in South Africa by geochemical proxies - Response to climate evolution and sedimentary environment[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2006, 240(1/2): 184-203.
- [104] Tasch P, Gafford E L. Paleosalinity of permian nonmarine deposits in antarctica[J]. Science, 1968, 160(3833): 1221-1222.
- [105] 张翔, 田景春, 陈洪德, 等. 鄂尔多斯盆地西部上二叠统石千峰组沉积环境地球化学表征[J]. 地球科学与环境学报, 2008, 30(2): 139-143. [Zhang Xiang, Tian Jingchun, Chen Hongde, et al. Geochemistry evidence of sedimentary environment of Upper Permian Shiqianfeng Formation, western Ordos Basin [J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2008, 30(2): 139-143.]
- [106] Guber A L. Sedimentary phosphate method for estimating paleosalinities: A paleontological assumption[J]. Science, 1969, 166(3906): 744-746.
- [107] Müller G. Sedimentary phosphate method for estimating paleosalinities: Limited applicability[J]. Science, 1969, 163(3869): 812-813.
- [108] Rucker J B, Valentine J W. Salinity response of trace element concentration in *Crassostrea virginica*[J]. Nature, 1961, 190(4781): 1099-1100.

- [109] Harriss R C, Pilkey O H. Temperature and salinity control of the concentration of skeletal Na, Mn, and Fe in *Dendraster excentricus*[J]. Pacific Science, 1966, 20(2): 235-238.
- [110] Gordon C M, Carr R A, Larson R E. The influence of environmental factors on the sodium and manganese content of barnacle shells[J]. Limnology and Oceanography, 1970, 15(3): 461-466.
- [111] Geerken E, de Nooijer L J, van Dijk I, et al. Impact of salinity on element incorporation in two benthic foraminiferal species with contrasting magnesium contents[J]. Biogeosciences, 2018, 15(7): 2205-2218.
- [112] Allen K A, Hönisch B, Eggins S M, et al. Trace element proxies for surface ocean conditions: A synthesis of culture calibrations with planktic foraminifera[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 193: 197-221.
- [113] Mezger E M, de Nooijer L J, Boer W, et al. Salinity controls on Na incorporation in Red Sea planktonic foraminifera[J]. Paleoceanography, 2016, 31(12): 1562-1582.
- [114] Bertlich J, Nürnberg D, Hathorne E C, et al. Salinity control on Na incorporation into calcite tests of the planktonic foraminifera *Trilobatus sacculifer* – evidence from culture experiments and surface sediments[J]. Biogeosciences, 2018, 15(20): 5991-6018.
- [115] Watkins C S, Schmidt M W, Hertzberg J E. Calibrating *Trilobatus sacculifer* Na/Ca ratios from atlantic core-tops as a proxy for sea surface salinity[J]. Paleoceanography and Paleoclimatology, 2021, 36(10): e2021PA004277.
- [116] Hauzer H, Evans D, Müller W, et al. Salinity effect on trace element incorporation in cultured shells of the large benthic foraminifer *Operculina ammonoides*[J]. Paleoceanography and Paleoclimatology, 2021, 36(6): e2021PA004218.
- [117] Zhou X L, Rosenthal Y, Haynes L, et al. Planktic foraminiferal Na/Ca: A potential proxy for seawater calcium concentration [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2021, 305: 306-322.
- [118] Craig H, Gordon L I. Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and marine atmosphere, stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures[M]. Pisa: Spoleto, 1965: 9-130.
- [119] Shackleton N. Oxygen isotope analyses and pleistocene temperatures re-assessed[J]. Nature, 1967, 215(5096): 15-17.
- [120] Jaffrés J B D, Shields G A, Wallmann K. The oxygen isotope evolution of seawater: A critical review of a long-standing controversy and an improved geological water cycle model for the past 3.4 billion years[J]. Earth-Science Reviews, 2007, 83(1/2): 83-122.
- [121] Duplessy J C, Labeyrie L, Anne J L, et al. Surface salinity reconstruction of the North Atlantic Ocean during the LGM[J]. Oceanologica Acta, 1991, 14(4): 311-324.
- [122] Stott L, Cannariato K, Thunell R, et al. Decline of surface temperature and salinity in the western tropical Pacific Ocean in the Holocene epoch[J]. Nature, 2004, 431(7004): 56-59.
- [123] Leech P J, Lynch-Stieglitz J, Zhang R. Western Pacific thermocline structure and the Pacific marine Intertropical Convergence Zone during the Last Glacial Maximum[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 363: 133-143.
- [124] Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam H A, et al. Revised carbonate-water isotopic temperature scale[J]. Geological Society of America Bulletin, 1953, 64(11): 1315-1326.
- [125] Waelbroeck C, Mulitza S, Spero H, et al. A global compilation of Late Holocene planktonic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$: Relationship between surface water temperature and $\delta^{18}\text{O}$ [J]. Quaternary Science Reviews, 2005, 24(7/8/9): 853-868.
- [126] 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.
- [127] Lear C H, Rosenthal Y, Slowey N. Benthic foraminiferal Mg/Ca-paleothermometry: A revised core-top calibration[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(19): 3375-3387.
- [128] Elderfield H, Ganssen G. Past temperature and $\delta^{18}\text{O}$ of surface ocean waters inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios[J]. Nature, 2000, 405(6785): 442-445.
- [129] Shackleton N J. Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthonic foraminifera genus *Uvigerina*: Isotopic changes in the ocean during the last glacial[C]//Proceedings of Colloques Internationaux du C. N. R. S. Paris, 1974: 203-209.
- [130] Bemis B E, Spero H J, Bijma J, et al. Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera: Experimental results and revised paleotemperature equations[J]. Paleoceanography, 1998, 13(2): 150-160.
- [131] Duplessy J C, Labeyrie L, Arnold M, et al. Changes in surface salinity of the North Atlantic Ocean during the last deglaciation [J]. Nature, 1992, 358(6386): 485-488.
- [132] Waelbroeck C, Labeyrie L, Michel E, et al. Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records[J]. Quaternary Science Reviews, 2002, 21(1/2/3): 295-305.
- [133] Bintanja R, van de Wal R S W, Oerlemans J. Modelled atmospheric temperatures and global sea levels over the past million years[J]. Nature, 2005, 437(7055): 125-128.
- [134] Rohling E J, Bigg G R. Paleosalinity and $\delta^{18}\text{O}$: A critical assessment[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 1998, 103(C1): 1307-1318.
- [135] Holloway M D, Sime L C, Singarayer J S, et al. Reconstructing paleosalinity from $\delta^{18}\text{O}$: Coupled model simulations of the Last Glacial Maximum, Last Interglacial and Late Holocene[J]. Quaternary Science Reviews, 2016, 131: 350-364.
- [136] Ma X L, Yan H, Fei H B, et al. A high-resolution $\delta^{18}\text{O}$ record of modern *Tridacna gigas* bivalve and its paleoenvironmental

- implications[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2020, 554: 109800.
- [137] 陈越,王跃,党皓文,等. 南海东北部末次冰盛期以来的水文气候变化[J]. *第四纪研究*, 2021, 41(4): 1031-1043. [Chen Yue, Wang Yue, Dang Haowen, et al. Hydroclimatic changes in the northeastern South China Sea since the Last Glacial Maximum[J]. *Quaternary Sciences*, 2021, 41(4): 1031-1043.]
- [138] Singh A, Jani R A, Ramesh R. Spatiotemporal variations of the $\delta^{18}\text{O}$ -salinity relation in the northern Indian Ocean[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2010, 57(11): 1422-1431.
- [139] Rohling E J. Paleosalinity: Confidence limits and future applications[J]. *Marine Geology*, 2000, 163(1/2/3/4): 1-11.
- [140] Mehta S, Singh A, Thirumalai K. Uncertainty in palaeosalinity estimates from foraminiferal geochemical records in the northern Indian Ocean[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2021, 569: 110326.
- [141] Xiao J, Xiao Y K, Jin Z D, et al. Boron isotope variations and its geochemical application in nature[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 2013, 60(4): 431-447.
- [142] Foster G L, Marschall H R, Palmer M R. Advances in isotope geochemistry[M]. Göttingen: Springer, 2018: 1-289.
- [143] Mao H R, Liu C Q, Zhao Z Q. Source and evolution of dissolved boron in rivers: Insights from boron isotope signatures of end-members and model of boron isotopes during weathering processes[J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 190: 439-459.
- [144] 夏芝广,胡忠亚,刘传,等. 蒸发岩非传统稳定同位素研究综述[J]. *地学前缘*, 2021, 28(6): 29-45. [Xia Zhiguang, Hu Zhongya, Liu Chuan, et al. Non-traditional stable isotopes in evaporite system: A research review[J]. *Earth Science Frontiers*, 2021, 28(6): 29-45.]
- [145] Foster G L, von Strandmann P A E P, Rae J W B. Boron and magnesium isotopic composition of seawater[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11(8): Q08015.
- [146] Vengosh A, Starinsky A, Kolodny Y, et al. Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: New constraints on the marine vs. nonmarine debate[J]. *Geology*, 1992, 20(9): 799-802.
- [147] Zhang X Y, Ma H Z, Ma Y Q, et al. Origin of the Late Cretaceous potash-bearing evaporites in the Vientiane Basin of Laos: $\delta^{11}\text{B}$ evidence from borates[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 62: 812-818.
- [148] Wang L C, Shen L J, Liu C L, et al. Formation of marine syl-vite on the Khorat Plateau, Southeast Asia: Evidence from B isotopes, trace elements, and petrography[J]. *Sedimentary Geology*, 2023, 444: 106315.
- [149] Ishikawa T, Nakamura E. Boron isotope systematics of marine sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 117(3/4): 567-580.
- [150] Vengosh A, Kolodny Y, Starinsky A, et al. Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(10): 2901-2910.
- [151] Sanchez-Valle C, Reynard B, Daniel I, et al. Boron isotopic fractionation between minerals and fluids: New insights from *in situ* high pressure-high temperature vibrational spectroscopic data[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(17): 4301-4313.
- [152] Rugebregt M J, Nurhati I S. Preliminary study of ocean acidification: Relationship of pH, temperature, and salinity in Ohoililir, Southeast Maluku[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 618: 012004.
- [153] Lécuyer C, Gillet P, Robert F. The hydrogen isotope composition of seawater and the global water cycle[J]. *Chemical Geology*, 1998, 145(3/4): 249-261.
- [154] Zhao J J, An C B, Longo W M, et al. Occurrence of extended chain length C_{41} and C_{42} alkenones in hypersaline lakes[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 75: 48-53.
- [155] Rontani J F, Prahl F G, Volkman J K. Re-examination of the double bond positions in alkenones and derivatives: Biosynthetic implications[J]. *Journal of Phycology*, 2006, 42(4): 800-813.
- [156] Volkman J K, Eglinton G, Corner E D S, et al. Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliania huxleyi*[J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(12): 2619-2622.
- [157] Theroux S, D'Andrea W J, Toney J, et al. Phylogenetic diversity and evolutionary relatedness of alkenone-producing haptophyte algae in lakes: Implications for continental paleotemperature reconstructions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 300(3/4): 311-320.
- [158] Zheng Y S, Heng P, Conte M H, et al. Systematic chemotaxonomic profiling and novel paleotemperature indices based on alkenones and alkenoates: Potential for disentangling mixed species input[J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 128: 26-41.
- [159] 邢磊,杨欣欣,肖睿. 长链烯酮的组合特征及其对盐度和母源种属指示意义的研究进展[J]. *中国海洋大学学报*, 2019, 49(10): 79-87. [Xing Lei, Yang Xinxin, Xiao Rui. Progress of compositions and indications of long-chain alkenones[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2019, 49(10): 79-87.]
- [160] van der Meer M T J, Baas M, Rijpstra W I C, et al. Hydrogen isotopic compositions of long-chain alkenones record freshwater flooding of the Eastern Mediterranean at the onset of sapropel deposition[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 262(3/4): 594-600.
- [161] van der Meer M T J, Sangiorgi F, Baas M, et al. Molecular isotopic and dinoflagellate evidence for Late Holocene freshening of the Black Sea[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 267(3/4): 426-434.
- [162] Häggi C, Chiessi C M, Schefuß E. Testing the D / H ratio of alkenones and palmitic acid as salinity proxies in the Amazon Plume[J]. *Biogeosciences*, 2015, 12(23): 7239-7249.

- [163] Mitsunaga B A, Novak J, Zhao X M, et al. Alkenone $\delta^2\text{H}$ values: A viable seawater isotope proxy? New core-top $\delta^2\text{H}_{\text{C}_{37:3}}$ and $\delta^2\text{H}_{\text{C}_{37:2}}$ data suggest inter-alkenone and alkenone-water hydrogen isotope fractionation are independent of temperature and salinity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 339: 139-156.
- [164] van der Meer M T J, Benthien A, French K L, et al. Large effect of irradiance on hydrogen isotope fractionation of alkenones in *Emiliania huxleyi*[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 160: 16-24.
- [165] M'boule D, Chivall D, Sinke-Schoen D, et al. Salinity dependent hydrogen isotope fractionation in alkenones produced by coastal and open ocean haptophyte algae[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 130: 126-135.
- [166] Weiss G M, Roepert A, Middelburg J J, et al. Hydrogen isotope fractionation response to salinity and alkalinity in a calcifying strain of *Emiliania huxleyi*[J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 134: 62-65.
- [167] van der Meer M T J, Benthien A, Bijma J, et al. Alkenone distribution impacts the hydrogen isotopic composition of the $\text{C}_{37:2}$ and $\text{C}_{37:3}$ alkan-2-ones in *Emiliania huxleyi*[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 111: 162-166.
- [168] Gould J, Kienast M, Dowd M, et al. An open-ocean assessment of alkenone δD as a paleo-salinity proxy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 246: 478-497.
- [169] Weiss G M, Schouten S, Sinninghe Damsté J S, et al. Constraining the application of hydrogen isotopic composition of alkenones as a salinity proxy using marine surface sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 250: 34-48.
- [170] Koç N, Jansen E, Hafliðason H. Paleooceanographic reconstructions of surface ocean conditions in the Greenland, Iceland and Norwegian seas through the last 14 ka based on diatoms[J]. *Quaternary Science Reviews*, 1993, 12(2): 115-140.
- [171] Kaiser J, van der Meer M T J, Arz H W. Long-chain alkenones in Baltic Sea surface sediments: New insights[J]. *Organic Geochemistry*, 2017, 112: 93-104.
- [172] Bendle J, Rosell-Melé A, Ziveri P. Variability of unusual distributions of alkenones in the surface waters of the Nordic seas[J]. *Paleoceanography*, 2005, 20(2): PA2001.
- [173] Mercer J L, Zhao M X, Colman S M. Seasonal variations of alkenones and U^{K}_{37} in the Chesapeake Bay water column[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2005, 63(4): 675-682.
- [174] Chu G Q, Sun Q, Li S Q, et al. Long-chain alkenone distributions and temperature dependence in lacustrine surface sediments from China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(21): 4985-5003.
- [175] Chivall D, M' Boule D, Sinke-Schoen D, et al. Impact of salinity and growth phase on alkenone distributions in coastal haptophytes[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 67: 31-34.
- [176] Liao S A, Huang Y S. Group 2i Isochrysidales flourishes at exceedingly low growth temperatures (0 to 6°C)[J]. *Organic Geochemistry*, 2022, 174: 104512.
- [177] Zhang H R, Huang Y S, Wijker R, et al. Iberian Margin surface ocean cooling led freshening during Marine Isotope Stage 6 abrupt cooling events[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 5390.
- [178] Bates S T, Berg-Lyons D, Caporaso J G, et al. Examining the global distribution of dominant archaeal populations in soil[J]. *The ISME Journal*, 2011, 5(5): 908-917.
- [179] Biddle J F, Lipp J S, Lever M A, et al. Heterotrophic Archaea dominate sedimentary subsurface ecosystems off Peru[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(10): 3846-3851.
- [180] Woese C R, Fox G E. Phylogenetic structure of the prokaryotic domain: The primary kingdoms[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1977, 74(11): 5088-5090.
- [181] Woese C R, Magrum L J, Fox G E. Archaeobacteria[J]. *Journal of Molecular Evolution*, 1978, 11(3): 245-252.
- [182] 王欢业. 土壤和湖泊醚类化合物 GDGTs 的现代过程调查及古环境应用[D]. 西安: 中国科学院研究生院(地球环境研究所), 2015: 1-161. [Wang Huanye. Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids in soils and lakes: Implications for paleoenvironmental proxies[D]. Xi'an: Institute of Earth Environment, CAS, 2015: 1-161.]
- [183] Gambacorta A, Gliozzi A, de Rosa M. Archaeal lipids and their biotechnological applications[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 1995, 11(1): 115-131.
- [184] Sinninghe Damsté J S, Schouten S, Hopmans E C, et al. Crenarchaeol: The characteristic core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether membrane lipid of cosmopolitan pelagic crenarchaeota[J]. *Journal of Lipid Research*, 2002, 43(10): 1641-1651.
- [185] Kates M. Structural analysis of phospholipids and glycolipids in extremely halophilic archaeobacteria[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 1996, 25(2): 113-128.
- [186] Teixidor P, Grimait J O, Pueyo J J, et al. Isopranyl glycerol diethers in non-alkaline evaporitic environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(18): 4479-4489.
- [187] Casamayor E O, Massana R, Benlloch S, et al. Changes in archaeal, bacterial and eukaryal assemblages along a salinity gradient by comparison of genetic fingerprinting methods in a multipond solar saltern[J]. *Environmental Microbiology*, 2002, 4(6): 338-348.
- [188] Ryan W B F. Modeling the magnitude and timing of evaporative drawdown during the Messinian salinity crisis[J]. *Stratigraphy*, 2008, 5(3/4): 227-244.
- [189] Meilijson A, Hilgen F, Sepúlveda J, et al. Chronology with a pinch of salt: Integrated stratigraphy of Messinian evaporites in the deep Eastern Mediterranean reveals long-lasting halite depo-

- sition during Atlantic connectivity[J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 194: 374-398.
- [190] Li C, Shi W, Cheng M, et al. The redox structure of Ediacaran and early Cambrian oceans and its controls[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(24): 2141-2149.
- [191] Canfield D E, Poulton S W, Knoll A H, et al. Ferruginous conditions dominated later neoproterozoic deep-water chemistry [J]. *Science*, 2008, 321(5891): 949-952.
- [192] Poulton S W, Canfield D E. Ferruginous conditions: A dominant feature of the ocean through Earth's history[J]. *Elements*, 2011, 7(2): 107-112.
- [193] Kitano Y, Okumura M, Idogaki M. Incorporation of sodium, chloride and sulfate with calcium carbonate[J]. *Geochemical Journal*, 1975, 9(2): 75-84.
- [194] Ishikawa M, Ichikuni M. Uptake of sodium and potassium by calcite[J]. *Chemical Geology*, 1984, 42(1/2/3/4): 137-146.

Paleosalinity Proxy: Progress and Challenges

XIA ZhiGuang^{1,2,3,4}, CHENG Meng^{1,2,3,4}, CHEN XinYang^{1,2,3,4}, LI Chao^{1,2,3,4}

1. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

3. Key Laboratory of Deep-time Geography and Environment Reconstruction and Applications of Ministry of Natural Resources, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

4. International Center for Sedimentary Geochemistry and Biogeochemistry Research, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

Abstract: [Significance] Salinity is a fundamental physical parameter of seawater. Variations in salinity lead to changes in seawater density, dissolved oxygen content, saturation vapor pressure and osmotic pressure, all of which have profound implications for ecosystem diversity and ocean circulation patterns. Consequently, the reconstruction of paleosalinity is crucial for understanding geological environments and the biological evolution process. [Progress] This study begins with an overview of the development of salinity definitions, followed by an introduction of the significance of salinity in geological environments and biological evolution. It then focuses on a critical review of various paleosalinity proxies, including their establishment processes and applicability. [Conclusions and Prospects] Present paleosalinity indicators are mainly indirect, since they are influenced by numerous parameters apart from salinity itself (e.g., growth rates, temperature, light intensity and species differences). The empirical thresholds used to infer salinity environments also vary regionally, and their accuracy is further affected by the amount of available statistical data. Therefore, this study demonstrates that while present-day paleosalinity proxies are helpful for qualitative assessment of depositional environments, they remain inadequate for providing quantitative salinity values. We propose that inorganic carbonate-associated sodium (Na) or chlorine (Cl) have the potential to serve as direct, quantitative paleosalinity proxies, and that such novel proxies would significantly improve the precision of depositional environment interpretation and advance our understanding of ancient seawater salinity evolution.

Key words: paleosalinity proxy; elemental abundance and elemental ratios; isotopic ratios; biomarkers; geological environment and biological evolution