

钙同位素地球化学研究进展

李 亮 蒋少涌

(南京大学地球科学系 成矿作用国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

提要:钙同位素是非传统稳定同位素,近年来已成为国际同位素地球化学领域的研究热点。钙同位素测定采用 TIMS 或 MC-ICP-MS,并表示为 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 或 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 。自然界的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 变化范围从 -2.0‰ 到 2.0‰ ,仅跨越 4.0‰ 。虽然动力学分馏与平衡分馏假说能各自解释一些分馏现象,但钙同位素分馏机理仍不清晰,值得进一步研究。目前钙同位素的地质应用集中于以下方面:(1)根据有孔虫 *G. sacculifer* 的钙同位素组成重建古海洋温度;(2)海洋中钙的地球化学循环;(3)利用海水 $[\text{Ca}^{2+}]$ 评估大气 $p\text{CO}_2$ 。

关 键 词:钙同位素;分馏机理;*G. sacculifer*

中图分类号:P591 **文章标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2008)06-1088-13

钙是地壳中最丰富的元素之一,在陆壳、上陆壳、下陆壳的丰度分别为 3.85%、2.95%、4.86%^[1]。钙通常以 Ca^{2+} 形式赋存于斜长石、磷灰石、碳酸盐等矿物中,6 次配位的 Ca^{2+} 半径为 0.099 nm。钙的原子量为 40.078 ± 0.004 ,它有 6 个稳定同位素: ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 、 ^{46}Ca 、 ^{48}Ca ,丰度分别为 96.941%、0.647%、0.135%、2.086%、0.004%、0.187%^[2]。

Ca 同位素研究已有很长的历史,早在 1978 年之前,已有很多研究者^[3-6]尝试测定 Ca 同位素。由于没有很好地解决测试过程中的质量分馏,重复性测试的误差很大,因而他们未能发现自然界中 Ca 同位素质量分馏。Russell 等^[7]利用 ^{42}Ca — ^{48}Ca 双稀释剂将测试误差降到 0.5‰,并观察到 2.5‰ 的质量分馏。根据 2 件地球、2 件月球、4 件陨石样品的统计结果,他们公布了 Ca 同位素的自然丰度与原子量。在此基础上,国际同位素与原子量委员会进一步修订了这些数值^[2],可以说 Russell 等^[7]的工作具有里程碑意义。受分析技术的制约,此后 20 年内 Ca 同位素研究进展缓慢。1997 年之后,才有一批成果陆续在 *Geochim. Cosmochim. Acta*、*Earth Planet. Sci. Lett.* 等刊物上发表。

自 DePaolo^[8]在 *Rev. Mineral. Geochem.* 上发表综述文章之后,研究成果成倍增长,不断丰富了对 Ca 同位素的认识。国际上 Ca 同位素研究群体集中于美国和西欧,中国在此领域还很薄弱,只有极少数研究者涉足于此^[9-12]。近年来,国内很多科研机构均购置了高精度质谱仪,完全有条件建立 Ca 同位素分析方法并开展相关地质应用。为此,本文对国际上最近 10 年的研究成果加以综述,旨在推动中国 Ca 同位素地球化学研究的进程。

1 钙同位素的测定

1.1 标准物质

类似于 C、H、O 等稳定同位素,Ca 同位素组成也以 δ 值表示。根据测试方法的不同,分别使用 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 或 $\delta^{44/42}\text{Ca}$:

$$\delta^{44/40}\text{Ca}(\text{‰}) = \left\{ \frac{{}^{44}\text{Ca}/{}^{40}\text{Ca}_{\text{sample}}}{{}^{44}\text{Ca}/{}^{40}\text{Ca}_{\text{standard}}} - 1 \right\} \times 1000 \quad (1)$$

$$\delta^{44/42}\text{Ca}(\text{‰}) = \left\{ \frac{{}^{44}\text{Ca}/{}^{42}\text{Ca}_{\text{sample}}}{{}^{44}\text{Ca}/{}^{42}\text{Ca}_{\text{standard}}} - 1 \right\} \times 1000 \quad (2)$$

收稿日期:2008-10-15;改回日期:2008-11-08

基金项目:国家自然科学基金委员会优秀创新群体基金(40221301)资助。

作者简介:李亮,男,1983 年生,硕士研究生,从事同位素地球化学研究;E-mail:duyunliliang@sina.com。

通讯作者:蒋少涌,E-mail:shyjiang@nju.edu.cn。

历史上,Ca 同位素标准物质种类繁多(表 1)。一种天然萤石被加州理工学院选做标准物质^[7];Johnson Matthey 公司出品的一种超纯 CaCO₃ 被加州大学伯克利选做标准物质^[13, 14],美国国家标准技术研究所(NIST) 认证的 SRM 915a CaCO₃ 也被选做标准物质。应当指出的是,工业提纯 CaCO₃ 有可能产生较大的同位素分馏。Russell 等^[7]发现 Johnson Matthey 公司出品的 Lot 4064 CaCO₃,⁴⁴Ca/⁴⁰Ca 比值比标样偏轻 12.7‰——远远超出自然界正常的分馏范围。对不同海域、不同深度的海水进行大量测试,结果表明全球海水 Ca 同位素组成具有均一性^[15-17]。Ca 元素在海洋中的滞留时间 τ_{Ca} 为 10⁶ 年,而全球海水均一化仅需 10³ 年,因此在百万年尺度内海水 Ca 同位素组成是稳定的,现代海水也被一些实验室选做标准物质。

根据国际间达成的一项协议^[47],绝大多数实验室从 2005 年起采用 SRM 915a 作为 Ca 同位素标准物质,因而有必要将其他标样与 SRM 915a 相统一。如果标样 A、B 的 ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca“真实值”为 R_A 与 R_B,样品相对于 A、B 的千分差为 δCa_A 与 δCa_B ,转换公式如下:

$$\delta \text{Ca}_B = \frac{R_A}{R_B} \times \delta \text{Ca}_A + \left(\frac{R_A}{R_B} - 1\right) \times 1000 \quad (3)$$

表 1 Ca 同位素标准物质
Table 1 Calcium isotopic composition of different reference materials

标准物质	实验室	⁴⁴ Ca/ ⁴⁰ Ca	参考文献来源
萤石	美国 加州理工学院	0.0212076	[7, 18]
	德国 基尔 GEOMAR	0.0212594	[19, 20]
	瑞士 伯尔尼大学	未提及	[21, 22]
超纯 CaCO ₃	美国 加州大学伯克利	0.0212116	[13, 14, 16, 23, 24]
		0.0212076	[8, 25]
海水	美国 加州大学圣地亚哥	0.021747	[15]
	美国 斯坦福大学	0.021235	[26]
	法国 斯特拉斯堡 EOST	0.022151	[17, 27, 28]
	德国 基尔 GEOMAR	0.021222	[29]
	英国 布里斯托尔大学	0.021515	[30]
NIST SRM 915a	法国 斯特拉斯堡 EOST	0.022109	[31]
	德国 基尔 GEOMAR	0.021182	[29, 32-38]
	瑞士 伯尔尼大学	未提及	[39]
	加拿大 卡尔顿大学	0.021538	[29, 40]
标准物质	实验室	⁴⁴ Ca/ ⁴² Ca	参考文献来源
海水	法国 斯特拉斯堡 EOST	3.272	[17, 27, 28]
	德国 鲁尔大学	未提及	[40, 41]
NIST SRM 915a	英国 剑桥大学	未提及	[42-44]
	英国 牛津大学	未提及	[45]
	法国 斯特拉斯堡 EOST	3.269	[31]
	以色列 地质调查局	未提及	[46]

然而,即便是对同一种标样,各家实验室的测试值也不一致!以 SRM 915a 为例,IUPAC 的推荐值为 ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca=0.02152±0.00004 (±1.9‰)^[2],德国 GEOMAR 偏轻 15.7‰,法国 EOST 偏重 27.5‰——远远超出自然界正常的分馏范围。原因之一在于,德国 GEOMAR 没有极其精确地标定双稀释剂^[19, 20],测试值并未反映标样的本质。但由于 Ca 同位素被表述为“样品相对于标样的千分差变化”,在同一家实验室内双稀释剂的不确定性对于样品与标样的影响都是一致的,这使得我们不必过于关注标样的“真实值”,也能计算出 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 。以海水相对于 SRM 915a 为例,德国 GEOMAR $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{sw}}=1.89\text{‰}$,法国 EOST $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{sw}}=1.90\text{‰}$,与推荐值(1.88±0.04)‰一致^[48]。考虑到全球海水 Ca 同位素组成具有均一性,海水成为各实验室数据转换的桥梁。

$$\delta \text{Ca}_{\text{sample-B}} - \delta \text{Ca}_{\text{sw-B}} = \delta \text{Ca}_{\text{sample-A}} - \delta \text{Ca}_{\text{sw-A}} \quad (4)$$

海水相对于超纯 CaCO₃、萤石、SRM 915a 的千分差分别为 0.95‰^[13]、0.44‰^[48]、1.88‰^[48],很容易推导出 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ (SRM 915a) = $\delta^{44/40}\text{Ca}$ (Ultrapure CaCO₃) +0.93 = $\delta^{44/40}\text{Ca}$ (CaF₂) +1.44 = $\delta^{44/40}\text{Ca}$ (Seawater)+1.88。

$\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 之间的理论转换公式^[49]如下, m_x 为各核素的精确原子量。

$$\frac{\delta^{44/40}\text{Ca}}{\delta^{44/42}\text{Ca}} = \frac{\frac{-1}{m_{40}} - \frac{-1}{m_{44}}}{\frac{-1}{m_{42}} - \frac{-1}{m_{44}}} = 2.099 \quad (5)$$

Schmitt 等^[27, 28] 将大量地质样品数据投到 $\delta^{44/42}\text{Ca} - \delta^{44/40}\text{Ca}$ 协变图上,得到拟合线 $\delta^{44/40}\text{Ca}=2\times \delta^{44/42}\text{Ca}\pm 0.2$,在误差范围内与理论预测一致。他们的研究还证实:对于绝大多数地质样品,⁴⁰K 衰变产生的 ⁴⁰Ca 是微不足道的。

本文所引用和讨论的数据均以 SRM 915a 为标准,并以 $\delta^{44}\text{Ca}$ 指代 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 。

1.2 测试方法

从 1978 年到现在,表面热电离质谱(TIMs)一直是最重要的测试仪器,它可以测定 ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca 或 ⁴⁴Ca/⁴²Ca 比值。Ca 的电离温度为 1450~1550℃,在 TIMS 上电离效率较低,多接收电感耦合等离子质谱(MC-ICP-MS)能达 8000℃,能轻松解决电离问题。但由于 MC-ICP-MS 以 Ar 作为载气,⁴⁰Ar⁺会对 ⁴⁰Ca⁺造成干扰,因此热焰 MC-ICP-MS 只能测定

$^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ 。也有人尝试用冷焰 MC-ICP-MS 测定 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ^[50], 还有人用离子探针进行 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 原位测定^[51]。本文将着重介绍 TIMS 与 MC-ICP-MS 的测定原理。

在 TIMS 测试过程中, 轻同位素优先从灯丝上蒸发, 导致测试初期的结果偏轻, 而后期结果偏重, 即“仪器质量歧视效应”(Instrumental Mass Discrimination Effect=IMDE)。使用 TIMS 测定 Ca 同位素, 最大的困难就来源于此。Ca 与 Sr 同属 II A 族元素, 具有相似的地球化学性质, 但两者同位素组成变化的机理不同, 导致 IMDE 校正方法也不同。Sr 有 4 个稳定同位素: ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 、 ^{88}Sr 。 ^{87}Rb 通过 β^- 衰变为 ^{87}Sr , 这部分放射性成因的 $^{87}\text{Sr}^*$ 是 Sr 同位素组成变化的主导因素。相比之下, Sr 同位素体系内的质量分馏微不足道。因此, 世界各地的实验室均采用 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$ 作为内标, 对原始测试数据进行 IMDE 校正。Ca 有 6 个稳定同位素: ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 、 ^{46}Ca 、 ^{48}Ca 。89.33% 的 ^{40}K 通过 β^- 衰变为 ^{40}Ca , 剩余的 ^{40}K 通过电子捕获衰变为 ^{40}Ar ^[52]。但 ^{40}K 的丰度仅为 117×10^{-6} , 在通常情况下放射性成因的 $^{40}\text{Ca}^*$ 数量极少, 只有在 K/Ca 很高的古老岩石中才会积累足够多的 $^{40}\text{Ca}^*$ ^[53]。因为 Ca 同位素组成变化受质量分馏控制, 这样一来就无法在体系内找到一组同位素比值作为内标、进行 IMDE 校正。为了解决这一难题, 必须借助同位素双稀释剂(double spike)^[54]。常见的双稀释剂组合有 ^{42}Ca - ^{48}Ca 、 ^{43}Ca - ^{48}Ca 。如果测定 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$, 可选择 ^{42}Ca - ^{48}Ca 或 ^{43}Ca - ^{48}Ca ; 如果测定 $^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$, 只能选择 ^{43}Ca - ^{48}Ca 。

样品需经过严格的化学分离与提纯过程, 以玄武岩为例, 首先称取适量玄武岩粉末($10\ \mu\text{g}$ Ca 即满足要求)与 ^{43}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂, 转入 Teflon 罐子中, 按照 2:1 (体积比)添加浓 HF 与 HNO_3 , 拧紧罐子, 放在电热板上加热。36 h 之后, 拧开罐子、蒸干酸液, 添加 1ml 2.5N HCl, 备用。根据样品总量的不同, 选择合适尺寸的离子交换柱并填充适量的 BioRad AG50W-X8 树脂, 再以 2.5N HCl 为淋洗液提纯 Ca 元素, 相关的淋洗曲线参见文献[55]中的图 1。Russell et al^[56]发现: 在淋洗过程中, 轻同位素容易滞留在树脂上, 导致初期的淋洗液偏重, 而后期的偏轻。为了避免 Ca 元素在离子交换柱中发生分馏, 回收率须接近 100%。纯化后的 Ca 可用 H_3PO_3 点在 Ta 带上, 或者用 HCl 点在 Re 带上, 送入 TIMS 分析仓。根据样品

与双稀释剂混合物的 $^{40}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$ 、 $^{43}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$ 、 $^{44}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$ 测试值, 使用指数校正律^[7]进行多重迭代可计算出样品 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 真实值, 具体算法参见文献[19]中的图 5。由于双稀释剂采用 ^{43}Ca - ^{48}Ca 组合, 如果需要, 还可以同时测定 $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ 。

化学分离流程对于 MC-ICP-MS 更为重要, 因为 $^{48}\text{Ti}^+$ 、 $^{88}\text{Sr}^{++}$ 、 $^{86}\text{Sr}^{++}$ 、 $^{84}\text{Sr}^{++}$ 分别会对 $^{48}\text{Ca}^+$ 、 $^{44}\text{Ca}^+$ 、 $^{43}\text{Ca}^+$ 、 $^{42}\text{Ca}^+$ 谱峰造成干扰。为了降低测试过程中的基体效应, 纯化后的 Ca 被严格配置成特定浓度的稀溶液(例如 20×10^{-6} ~ 30×10^{-6}), 并用膜去溶装置以气溶胶形式送入质谱。MC-ICP-MS 采用标样-样品交替测试法(standard-sample bracketing), 不需要用双稀释剂就能巧妙地解决 IMDE, 相关的测试流程可参考文献[55, 57]。

就目前而言, TIMS 的应用更广些, 因为① ^{40}Ca 与 ^{44}Ca 的丰度最高, 测试信号强; ② ^{44}Ca - ^{40}Ca 相差 4 amu, 质量分馏更显著。也存在缺点: ①TIMS 每次测试要花 3~4 h, 而 MC-ICP-MS 仅需十几分钟; ② ^{40}Ca 的丰度可能会受到 ^{40}K 衰变影响。两种仪器的测试误差为 0.1‰~0.2‰(2 σ), 通常会对样品进行重复性测试, 以提高结果的准确度。

2 钙同位素的自然分布

2.1 陨石与月岩

6 件陨石 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为 0.18‰~1.69‰, 平均 $(1.05\pm 0.99)\text{‰}$ (以下均为 2 σ); 5 件月岩 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为 0.44‰~1.99‰, 平均 $(1.33\pm 1.26)\text{‰}$ ^[7]。考虑到 1978 年的测试误差为 $\pm 0.5\text{‰}$, 这些数据不是很可靠, 有必要重新测定。

2.2 火成岩

7 件玄武岩 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为 0.72‰~1.34‰, 平均 $(1.06\pm 0.56)\text{‰}$ ^[13, 15]; 6 件英安岩 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为 0.68‰~1.07‰, 平均 $(0.90\pm 0.30)\text{‰}$ ^[13]。综合这两组数据, 火成岩平均值为 $(1.00\pm 0.47)\text{‰}$ 。

2.3 陆源沉积岩与海洋沉积物

喜马拉雅 3 件白云岩 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为 1.34‰~1.48‰^[44]; 纳米比亚新元古代碳酸盐 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为 0.72‰~1.34‰, 平均 $(1.02\pm 0.51)\text{‰}$ ($n=19$)^[30], 与火成岩一致。绝大部分海洋碳酸盐都是生物成因, 包括有孔虫(foraminifera, 30%)、颗石藻(coccolithophores, 50%)、珊瑚(coral, 20%)^[58]。有孔虫(不含 *G. sacculifer* 这一属种) $\delta^{44}\text{Ca}$ 为 0.31‰~1.44‰, 平均 $(0.74\pm 0.31)\text{‰}$ ($n=231$)^[13, 15, 20, 28, 36, 42, 43], *G. sacculifer* 的分布范围更宽,

-0.48‰~1.51‰, 平均 $(0.62\pm0.67)\text{‰}$ ($n=140$)^[15, 21, 32, 39, 42, 43]; 颗石藻 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为 -0.76‰~1.30‰, 平均 $(0.49\pm0.25)\text{‰}$ ($n=40$)^[15, 34, 35, 38]; 珊瑚 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为 0.04‰~1.05‰, 平均 $(0.81\pm0.16)\text{‰}$ ($n=28$)^[15, 37]。海洋中自生形成的磷灰石 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为 -0.46‰~1.35‰, 平均 $(0.58\pm0.72)\text{‰}$ ($n=32$)^[27, 49]。

2.4 河流与海洋

河流每年向海洋输入 $(12\sim15)\times10^{12}\text{mol Ca}$ ^[58-60], 年经流量位居世界前列的几条河流(例如亚马逊河、长江、恒河)提供了 16% 的 Ca 通量, 它们的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为 0.55‰~1.25‰, 平均 $(0.85\pm0.44)\text{‰}$ ($n=12$)^[15, 28]。海水 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为自然界最高值 1.88‰^[48], 海底热液 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为 0.79‰~1.25‰, 平均 $(1.05\pm0.47)\text{‰}$ ($n=3$)^[28]。

2.5 动物骨骼

陆地动物骨骼 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为 -1.93‰~0.16‰, 平均 $(-0.88\pm1.53)\text{‰}$ ($n=9$); 海洋动物骨骼 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为 -1.54‰~1.08‰, 平均 $(-0.14\pm1.80)\text{‰}$ ($n=10$)^[13]。研究表明随着食物链营养级升高, 动物骨骼 $\delta^{44}\text{Ca}$ 不断降低。当食物 Ca 进入到动物体内, 软组织将其吸收并用于骨骼生长, 而一部分骨骼又会被消解返还给软组织。在这一动态过程中, 骨骼 Ca 与食物 Ca 之间的同位素分馏差为 -1.5‰^[13, 14]。

综上所述, Ca 同位素在自然界的范围并不大(图 1), $\delta^{44}\text{Ca}$ 值从 -2.0‰ 变化到 2.0‰, 仅仅跨越 4.0‰。

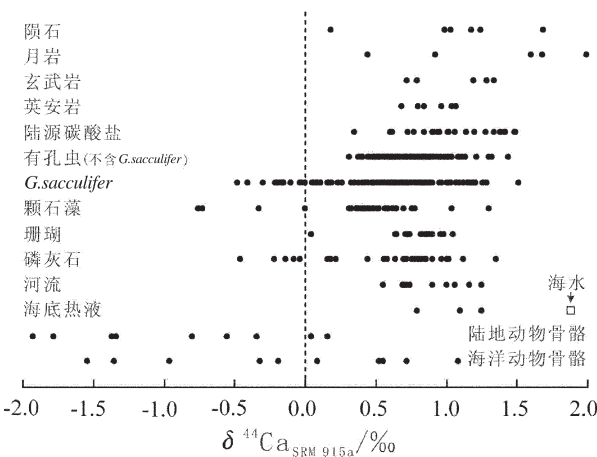


图 1 Ca 同位素的自然分布
Fig.1 Variations of $\delta^{44}\text{Ca}$ in nature

3 钙同位素的分馏机理

3.1 动力学分馏

有孔虫 $\delta^{44}\text{Ca}$ 比海水低^[13, 15], 树木的根、茎 $\delta^{44}\text{Ca}$ 比土壤溶液低^[20], 说明动植物优先吸收 ^{40}Ca 。生物作用是不可逆过程, 这暗示 Ca 同位素分馏受动力学控制。Gussone 等^[20]认为: 析出的碳酸盐与母液之间存在固-液界面, ^{40}Ca 扩散速率比 ^{44}Ca 快, 使得 ^{40}Ca 优先沉淀, 即 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{car}} < \delta^{44}\text{Ca}_{\text{soln}}$ 。但在培育实验中, 有孔虫 *G. sacculifer*、*O. universa* 与文石之间却存在分馏差异(图 3, 以 20℃ 为例)。他们假定物源粒子以 Ca^{2+} 形式被 *G. sacculifer* 吸收, 再根据扩散速率理论, 计算出 *O. universa* 与文石物源粒子式量分别为 $(520\pm60)\text{amu}$ 、 $(640\pm70)\text{amu}$ 。考虑到文石是从 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 无机溶液中析出的, Gussone 等^[20]排除物源离子为有机分子的可能, 猜测物源离子以络合离子 $\text{Ca}[\text{H}_2\text{O}]_m^{2+}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 形式存在: m 个 H_2O 被静电引力吸引在 Ca^{2+} 周围, 成为内圈层; m 个 H_2O 又通过微弱的氢键吸引了 n 个 H_2O , 成为外圈层。在最理想的情况下 $m+n\approx25$, 式量约为 500 amu——虽然接近 *O. universa*, 但仍小于文石的物源粒子式量, 他们猜测 Cl^- 有可能也参与络合。细胞生物学也提供佐证: 当络合离子进入 *G. sacculifer* 细胞质后, 会在一种特定生物酶的作用下发生脱水, 最终以 Ca^{2+} 形式被吸收; 而 *O. universa* 细胞质没有这种生物酶, 直接以络合离子形式被吸收。不同的细胞结构决定了不同的新陈代谢活动, 从而导致生物分馏差异。

3.2 热力学平衡分馏

Marriott 等^[49]倾向于平衡分馏, 但缺乏可靠证据。Lemarchand 等^[48]设计了一套实验方案来证实 Ca 同位素平衡分馏: 在封闭装置内 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 分解释放出 NH_3 和 CO_2 , 缓慢渗透进入 $\text{NH}_4\text{Cl-CaCl}_2$ 溶液, 长出方解石晶体。为了测试 $[\text{Ca}^{2+}]$ 对同位素分馏的影响, 溶液被分为 15 mmol/L 与 150 mmol/L; 为了测试生长环境对同位素分馏的影响, 溶液又被分为静置和震动(300 转/分钟磁搅拌)。两两组合, 就有四种溶液。当生长实验进行到一定阶段, 就会停止。 $\text{NH}_4\text{Cl-CaCl}_2$ 溶液被小心转移, 并立即用滴定仪测试总碱度, 进而得到 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 、过饱和指数 $\Omega=[\text{Ca}^{2+}]\times[\text{CO}_3^{2-}]/K_{\text{sp}}$ 。前人研究^[61, 62]已指出: 当溶液满足 $[\text{Ca}^{2+}]\gg[\text{CO}_3^{2-}]$ 时, 方解石沉降速率 R 受 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 控制, R 与 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 呈正相关。

$\Delta^{44}\text{Ca} = \delta^{44}\text{Ca}_{\text{car}} - \delta^{44}\text{Ca}_{\text{soli}}$, 如图 2-A 所示: 静置溶液与动荡溶液各自构成一条直线。当溶液 pH 固定, $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比值也固定, 在 $^{44}\text{Ca}-[\text{HCO}_3^-]$ 协变图中也存在类似分组, 这说明 Ca 同位素分馏与 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 有关, 而与 $[\text{Ca}^{2+}]$ 无关。如图 2-B 所示: ①过饱和指数 Ω 越小, $\Delta^{44}\text{Ca}$ 就越大; ②震动时的斜率比静置时陡; ③静置时, 低 $[\text{Ca}^{2+}]$ 溶液的斜率更陡(震动时亦如此); ④将回归线外推到 $\Omega=1$ (R 无限缓慢), 静置溶液的截距为 $(-1.4 \pm 0.1)\text{‰}$, 震动溶液为 -0.4‰ 。

Lemarchand 等^[18]提出平衡分馏假说(简称 LWP 假说, 以三位作者姓氏的首写字母命名): CO_2 不断地进入 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CaCl}_2$ 溶液, $[\text{CO}_3^{2-}]$ 也随之升高。尽管达到 CaCO_3 溶度积 $K_{\text{sp}}(\Omega=1)$, 但因为缺少“晶芽”, 溶液中还没有 CaCO_3 析出。 Ω 继续升高, 到了某个时刻长出一些晶芽, 晶芽与溶液之间形成固-液界面。界面以外, Ω 远大于 1; 界面层上, 由于势垒的缘故, Ω 略大于 1。 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 离子便从高 Ω 势(溶液)流

向低 Ω 势(界面), 遂发生沉淀。他们假定界面之上存在着“平衡区”——使得 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{car}}$ 比 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{soli}}$ 低 1.5‰, 即平衡分馏因子 $\Delta^{44}\text{Ca}_{\text{equ}} = -1.5\text{‰}$ 。在理想情况下, R 无限缓慢, Ca^{2+} 都会在穿越“平衡区”时发生分馏; 但在实际中, 离子迅速涌向晶体表面, 一部分 Ca^{2+} 未被分馏就直接沉淀在界面上。此外, 实验中磁搅拌产生的扰动会削弱“平衡区”的有效厚度, 使未分馏的 Ca^{2+} 更容易沉淀。

3.3 究竟是动力学分馏还是热力学分馏

LWP 假说是基于无机碳酸盐提出的, 对复杂的生物碳酸盐(例如颗石藻、有孔虫、珊瑚)并未给予诠释, 因此还需要补充与修正。Gussone 等^[20]曾发现: *O. universa* 的 $\Delta^{44}\text{Ca}$ 与培养液 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 之间并无相关性, 这与 Lemarchand 等^[18]的实验观察矛盾(图 2-A)。Gussone 等^[33]认为: 生物独特的新陈代谢活动, 使有孔虫钙化囊内 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 与培养液 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 并不一致。

LWP 假说认为无机方解石的同位素分馏发生在沉降界面上, 但 Gussone 等(2006)^[34]对颗石藻 *E. huxleyi* 的培育实验指出: 络合离子穿越细胞膜时即被脱水、发生分馏; 此后, Ca 同 ATP 酶、蛋白质结合, 在细胞质内运移, 最终在钙化囊内沉淀, 这些过程均不发生分馏。Böhm 等^[37]对造礁珊瑚的研究也指出, 络合离子在穿越珊瑚组织细胞层时发生分馏。对于 $\Delta^{44}\text{Ca}$ 与 R 呈正相关, LWP 假说认为这是 $(\delta^{44}\text{Ca}_{\text{soli}} - \Delta^{44}\text{Ca}_{\text{equ}})$ 与 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{soli}}$ 两端员混合的结果。但 Böhm 等^[37]的模拟显示: 尽管珊瑚的沉降速率比其他海洋生物高 50 倍, 但珊瑚的 $\Delta^{44}\text{Ca}$ 明显低于预期值——无论单阶段还是双阶段分馏模式, 都难以解释这一差距。这些现象再次说明, 生物作用在同位素分馏中扮演了重要角色。

LWP 假说的根基是平衡分馏因子 $\Delta^{44}\text{Ca}_{\text{equ}} = -1.5\text{‰}$, Fantle 与 DePaolo^[24]研究 ODP Site 807A 时发现: 在钻孔 80 m 以下, 碳酸盐与孔隙水的 $\Delta^{44}\text{Ca} < 0.06$, 这一发现无疑是对 LWP 假说的重大挑战。他们认为: 现代海洋 $\Omega < 6$, Lemarchand 等^[18]的实验 $3 < \Omega < 105$, 碳酸盐都是非平衡状态下沉淀的。而 807A 钻孔中的碳酸盐在数百万年内反复经历溶解-重结晶的过程, 碳酸盐与孔隙流体之间已达到同位素平衡。Ewing 等^[25]对智利一处极其干旱的土壤剖面分段采样, 发现大气粉尘中的 Ca 沉降到地面, 在土壤中经历了非生物分馏过程。这些新现象将有助于深入认识 Ca 同位素分馏机理。

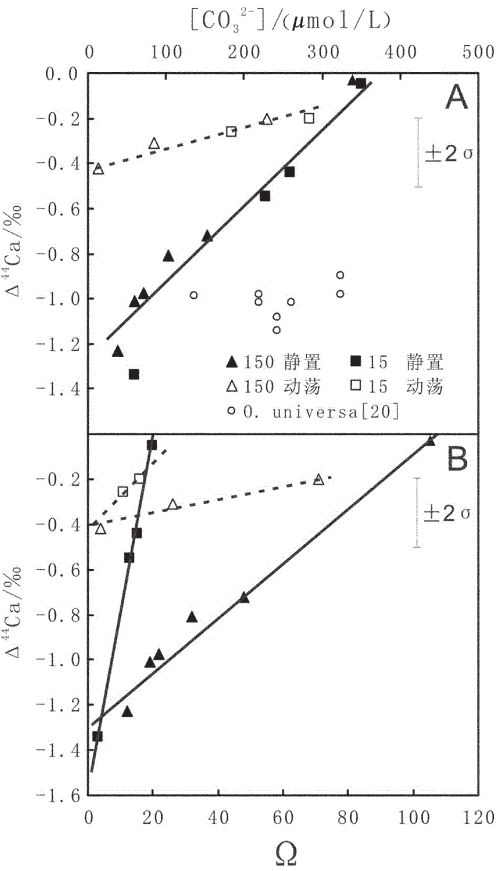


图 2 $\Delta^{44}\text{Ca}$ 与 $[\text{CO}_3^{2-}]$ (A)、 Ω 协变图 (B) (据 Lemarchand 等^[18])
Fig.2 Variations of $\Delta^{44}\text{Ca}$ vs $[\text{CO}_3^{2-}]$ (A) and Ω (B) after
Lemarchand et al^[18]

4 钙同位素的地质应用

4.1 钙同位素温度计

利用有孔虫等海洋生物揭示古海洋温度变化,是国际研究的热点之一,并取得重要进展。有孔虫种类繁多,大多数为底栖生活,少数为浮游。根据对 *C. kullenbergi*、*G. sacculifer*、*N. pachyderma* 的研究结果,Zhu 与 MacDougall^[15]首次发现有孔虫 Ca 同位素分馏与温度、属种有关;对于同一属种的有孔虫,低温海水中生长的有孔虫 $\delta^{44}\text{Ca}$ 更低,与海水的分馏更大;对于不同属种的有孔虫,温度对分馏的影响是次要的。他们发现当温度升高 1℃, *N. pachyderma* 的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 随之升高 0.1‰,即温感梯度为 0.1‰/℃。De La Rocha 与 DePaolo^[16]发现底栖有孔虫 *G. ornatissima* 的温感梯度为 0.15‰/℃。这些现象表明:继有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 、Li/Ca、Mg/Ca、Sr/Ca 之后,Ca 同位素有可能成为潜在的古海洋温度计。

为了考察 Ca 同位素作为古海洋温度计的适用性,Nägler 等^[21]在实验室人工培育浮游有孔虫 *G. sacculifer*,根据 19.5℃、26.5℃、29.5℃的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 值,得到拟合线 $\Delta^{44}\text{Ca}=0.24\times T-8.51$ 。Langer 等^[38]注意到当温度升高,细胞的生长、钙化速率也随之加快,那么生物碳酸盐所展现的 Ca 同位素温感效应就有可能受这些速率控制。在对颗石藻 *E. huxleyi* 进行一系列对比实验之后,他们证实温感效应直接源于温度,而与生长、钙化速率无关。一些研究者继续开展培育实验^[20, 34, 35, 37, 45],与此同时,另一些研究者把目光投向海洋,探究海洋生物实地的温感效应:对于刚捕获的生物活体,以采样海域年平均温度^[63]作为生长温度^[33, 39];对于钻孔顶部的生物遗骸(通常<3 ka),则使用 $\delta^{18}\text{O}$ 温度计推算温度^[33, 37, 42]。

从 $\delta^{18}\text{O}_{\text{car}}$ 间接获得的温度并不是很可靠,不确定因素很多:①碳酸盐可能受到部分溶解、成岩作用的影响;②古海水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ 要么是人为假定,要么根据海水深度与盐度去间接推断;③($\delta^{18}\text{O}_{\text{car}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) 这一项的累积误差,0.1‰变化就对应 0.45℃;④不同研究者提出的经验公式有所不同。对于年代久远的样品而言,成岩作用的影响最为突出。例如,厚壳蛤(*rudist bivalve*)是一种浅海软体动物,其方解石质双壳的年生长速度为 35~40 mm。沿着生长轴密集取样, $\delta^{18}\text{O}_{\text{car}}$ 会记录下数年之内表层海水温度(Sea Surface Temperature=SST) 的季节变化。基于 $\delta^{18}\text{O}$

温度计,Immenhauser 等^[22]发现一件白垩纪厚壳蛤具有显著的温感效应(~0.1‰/℃),但 Steuber 与 Buhl^[41]对另外 3 件白垩纪厚壳蛤的研究结果却截然相反。尽管前期 CL-SEM 显微观察、Sr-Fe-Mn 元素分析都显示样品保存得很好,没有经历成岩改造,但不排除某种低 Fe-Mn 流体在氧化条件下 (Fe-Mn 均不活跃)对样品进行改造, $\delta^{18}\text{O}_{\text{car}}$ 被重置^[41]。这些属种的厚壳蛤早已灭绝,温感效应是否显著已无法验证。Sime 等^[42]从北大西洋、西印度洋多处钻孔顶部 1cm 采集有孔虫遗骸(均<3 ka)开展 Ca 同位素研究,基于 $\delta^{18}\text{O}_{\text{car}}$ 温度计,发现 12 种浮游有孔虫 (包括 *G. sacculifer*) $\Delta^{44}\text{Ca}$ 与温度之间毫无相关性!然而,Hippler 等^[39]在大西洋 3 处海域捕获 *G. sacculifer*,基于年平均温度,获得与 Nägler 等^[21]一致的温感梯度(表 2,图 3)。这表明尽管 SST 会随季节变化而波动,但年平均温度的确能反映生物的生长过程。

如表 2、图 3 所示,①绝大多数碳酸盐的温感效应都不明显(~0.02‰/℃)。LWP 假说认为这种微弱的正相关并非源于 Ca 同位素本身,而是温度对 H_2CO_3 电离常数作用后的连锁效应^[18]:温度升高,电离常数随之升高,溶液中 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 与 $[\text{HCO}_3^-]$ 升高,过饱和指数 Ω 与沉降速率 R 升高,最终导致 $\Delta^{44}\text{Ca}$ 升高。理论计算表明,温度对 $\Delta^{44}\text{Ca}$ 的间接影响为~0.02‰/℃,与实验观察一致。只有当温度变化超过 5~10℃时,才能超越 Ca 同位素的测试误差 (0.1‰~0.2‰),因此它们不适合指示温度变化。②尽管 Zhu

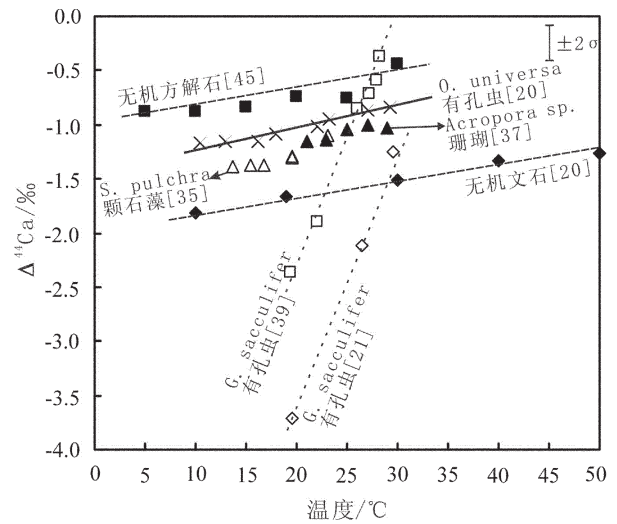


图 3 Ca 同位素温感效应示意图
Fig.3 Diagram of $\Delta^{44}\text{Ca}$ vs temperature of different carbonates

表 2 Ca 同位素温感效应数据
Table 2 Temperature-dependent $\delta^{44}\text{Ca}$ fractionation of different carbonates

碳酸盐种类		温度区间 ℃	温感公式 $\Delta^{44}\text{Ca} = a \times T + b$		数据来源
			斜率 a	截距 b	
	<i>Globigerinoides sacculifer</i>	19.5-29.5	0.24 ± 0.02	-8.51	[21]
有孔虫	<i>Globigerinoides sacculifer</i>	19.4-28.2 ^a	0.22 ± 0.05	-6.83	[39]
	<i>Orbulina universa</i>	10.5-22	0.019 ± 0.003	-1.39 ± 0.07	[20]
	<i>Emiliania huxleyi</i>	5-20	0.027 ± 0.006	-1.68 ± 0.08	[34]
颗石藻	<i>Syracosphaera pulchra</i>	13.7-23.1	0.029 ± 0.013	-1.83 ± 0.22	[35]
	<i>Helicosphaera carteri</i>	13.7-23.1	0.005 ± 0.005	-1.58 ± 0.10	[35]
珊瑚	<i>Acropora</i> sp.	21-29	0.020 ± 0.015	-1.6 ± 0.4	[37]
	<i>Pavona clavus</i> 与 <i>Porites</i> sp.	22-29 ^b	0.022 ± 0.021	-1.6 ± 0.5	[37]
生物成因	方解石	1-27.6 ^{ab}	0.026 ± 0.010	-1.39 ± 0.17	[33]
无机成因		5-30	0.015 ± 0.013	-1.02 ± 0.25	[45]
生物成因	文石	16.2-27.1 ^{ab}	0.017 ± 0.006	-1.89 ± 0.13	[33]
无机成因		10-50	0.015 ± 0.002	-1.94 ± 0.06	[20]

注： a —世界海洋地图册^[63]所记载的年平均温度； b — $\delta^{18}\text{O}$ 推算的温度； c —回归公式的系数经 Gussone 等^[33]整理。

与 MacDougall^[15]报道 *N. pachyderma* 温感梯度为 0.1‰/℃(仅由 2 个数据点确定),但此后数年内只有 1 篇会议摘要^[64]再次报道,还需要更多的实验数据予以确认。就目前而言,只有 *G. sacculifer* 具有显著的温感效应。③尽管温感梯度一致,但无机方解石与生物方解石的截距不同,这可能与生长环境有关^[33]:培育实验是一个简单体系,温度、盐度等参数都是可控制的;而海洋则是一个开放的复杂体系,海水的化学成分相对复杂, Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等离子会抑制沉降速率,使得生物方解石富集 ^{40}Ca 。④方解石与文石的截距差可能与晶体结构有关^[33]:方解石是三方晶系,Ca-O 为 6 次配位,而文石是正交晶系,Ca-O 为 9 次配位。方解石中的 Ca-O 键比方解石强 60%^[65],使得方解石富集 ^{44}Ca 。

Nürnberg 等^[66]与 Nägler 等^[21]对 GeoB1112 钻孔中的 *G. sacculifer* 进行 Mg/Ca、 $\delta^{44}\text{Ca}$ 测试,各自重建了 140 ka 以来赤道东大西洋 SST,对比结果显示:虽然 $\text{SST}_{\delta^{44}\text{Ca}}$ 普遍比 $\text{SST}_{\text{Mg/Ca}}$ 高 3℃,但两者的变化趋势却是一致的。 $\text{SST}_{\delta^{44}\text{Ca}}$ 揭示 MIS-1 (Marine Isotope Stage=MIS, 13 ka~现今)比 MIS-2(38~14 ka)高(3.0±1.0)℃,与 $\text{SST}_{\text{Mg/Ca}}$ 结果 3.0~3.5℃一致^[66]。尽管 Nägler 等^[21]取样点较为稀疏(140 ka 内仅有 14 个

数据点),但其工作具有首创性,为古海洋温度研究开辟了新方向。在修订 $\delta^{44}\text{Ca}$ 温度计之后,Hippler 等^[9]对 GeoB1112 进行高分辨(~2 ka)取样,再次确认全新世比末次盛冰期(Last Glacial Maximum=LGM, 20 ka)高 2.5~3.5℃。

GeoB1112 这段钻孔很年轻 (0.14 Ma),海水 $\delta^{44}\text{Ca}$ 、Mg/Ca、盐度等数据可选用现代值来代表。相比之下,Gussone 等^[32]对加勒比海 ODP Site 999 钻孔的工作更具有挑战性,初步研究显示:在 4.4~4.3 Ma,有孔虫 *G. sacculifer* 的 $\text{SST}_{\delta^{44}\text{Ca}}$ 、 $\text{SST}_{\text{Mg/Ca}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{car}}$ 均降低;而在 4.3~4.2 Ma,三者均升高。这看似矛盾的结果暗示盐度变化对 $\delta^{18}\text{O}_{\text{car}}$ 产生了重大影响。初步研究还指出,对于时间跨度较长的钻孔(例如 ODP Site 999 为 4.6~4.0 Ma),使用 Mg/Ca 温度计时需要十分谨慎。古海水 Mg/Ca_{sw}、盐度变化、碳酸盐部分溶解,都会对 Mg/Ca 温度计产生影响。以 Mg/Ca_{sw} 为例,现代海水 $[\text{Ca}^{2+}] = 10.3 \text{ mmol/L}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 53.8 \text{ mmol/L}$, Mg/Ca 为 5.2^[60],但早上新世 Mg/Ca_{sw} 尚无定论。如果选用 5,那么需要加上校正因子 0.3℃;如果选用 4.5,则加上 1.1℃。考虑到上述不确定因素,Gussone 等^[32]摒弃了 Mg/Ca 温度计,采用 $\delta^{44}\text{Ca}$ 温度计。他们将温度对氧同位素的影响扣除,

使得 $\delta^{18}\text{O}_{\text{car}}$ 只反映海水盐度变化。综合这些信息,加勒比海的区域地质史得以解译:4.4 Ma 哈德利环流从北纬 10° 南迁到赤道,南美洲奥里诺科河、亚马逊河流域降水量增大,更多的淡水流入加勒比海,稀释了盐度;北信风加强与深层海水上涌导致加勒比海 SST 降低。在 4.3 Ma 之后,巴拿马海峡封闭,加勒比海与太平洋之间的海水交换被切断,促使高盐度的墨西哥湾暖流形成。对加勒比海温度、盐度变化的成功诠释,再次证明有孔虫 *G. sacculifer* 的 Ca 同位素组成是理想的温度代用指标。

4.2 海洋中钙的地球化学循环

海洋是极为重要的地球化学储库,海洋中的钙循环可分解为输入 F_{in} 与输出 F_{out} 两条支链;Ca 源包括大陆岩石圈风化所引发的河流输入、海底热液、白云石 Mg-Ca 交代等子系统;Ca 汇则相对简单,以生物成因的碳酸盐为主。研究海洋中 Ca 元素的 F_{in} 与 F_{out} 、海水 $[\text{Ca}^{2+}]$ 与 $\delta^{44}\text{Ca}$ 变化,有助于认识 Ca 元素的地球化学循环。各个研究者对子系统通量的估算相差很大,现代海洋 Ca 循环是否平衡 还存在很大争议^[58-60]。现代海洋尚且如此,研究古海洋更是困难重重,Ca 同位素或许能给这一领域带来新突破。

由于绝大多数海洋生物的 Ca 同位素温感效应都不明显($\sim 0.02\text{‰}/^\circ\text{C}$),再加上区域乃至全球的冷暖事件只在千年尺度上发生,而海洋中的 Ca 循环以百万年为尺度,因此海水 SST 变化对 $\Delta^{44}\text{Ca}$ 的影响可以忽略不计。根据 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{sw}} = \delta^{44}\text{Ca}_{\text{car}} - \Delta^{44}\text{Ca}$, De La Rocha 与 DePaolo^[16]率先重建了 80 Ma 以来 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{sw}}$ 演化史。此后,其他研究者不断拓展这一领域(表 3)^[23, 29, 36, 40, 43]。

早期的研究工作没有指明样品种类,只是笼统

地说微体化石^[16, 23]。深海沉积物中的微体化石主要是颗石藻与有孔虫,而颗石藻的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 比有孔虫偏轻 0.25‰。当两者混合时,就有可能产生 0.2‰ 的变化,给古海洋 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{sw}}$ 重建工作增加不确定因素。Heuser 等^[36]与 Sime 等^[43]建议重建工作应基于属种这一级的物种,而不是“微体化石”这种泛泛概念。后续的研究者都注意到了这个问题,开始使用单一物种。

20 Ma 以来古海洋 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{sw}}$ 演化史如图 4-B, 4-C, 4-D, De La Rocha 与 DePaolo^[16]的数据点很零散,因而趋势线很粗糙。但随着研究工作的细化,汇集了大量数据的图谱反而显得杂乱无章,必须借助傅立叶级数平滑出趋势线。Fantle 与 DePaolo^[23]发现 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{sw}}$ 呈现出明显的 2~3 Ma 周期性波动,图 4-C, 4-D 虽然也存在类似周期,但振幅较短。3 幅图谱揭示的信息也不尽相同,图 4-D 偏高 0.10‰。考虑到 0.15‰ 的测试误差,以现代海水(1.88 ± 0.15)‰ 为区间,仅仅 3 Ma 以来的海水是连续稳定的。Farkaš 等^[29]结合前人数据,勾勒出 500 Ma 以来古海洋 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{sw}}$ 演化史:海水从泥盆纪 1.3‰ 上升到现今 1.9‰,虽然期间有好几次负漂移,但总体呈现增长趋势。由于文石与海水的分馏更大(表 2),他们认为动荡的 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{sw}}$ 可能反映了地质历史中“文石海”与“方解石海”的轮回。

基于经典的箱式模型,海水 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{sw}}$ 变化可表述为:

$$N_{\text{Ca}} \frac{d\delta_{\text{sw}}}{dt} = F_{\text{in}} (\delta_{\text{in}} - \delta_{\text{sw}}) - F_{\text{out}} (\delta_{\text{out}} - \delta_{\text{sw}}) \quad (6)$$

海水总质量为 1.37×10^{21} kg, Ca 浓度为 10.3 mmol/kg^[60],海洋中 Ca 总量 N_{Ca} 为 1.41×10^{19} mol。输入通量 F_{in} 以河流输入($F_{\text{river}} = (12 \sim 15) \times 10^{12}$ mol/y^[58-60])与

表 3 古海洋 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{sw}}$ 研究进展
Table 3 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{sw}}$ of Paleocceanography

取样层位	时间跨度	碳酸盐种类	$\Delta^{44}\text{Ca}/\text{‰}$	$\tau_{\text{Ca}}/\text{Ma}$	数据来源
未提及	80 Ma~现今	微体化石	-1.3	1.0	De La Rocha 与 DePaolo ^[16]
DSDP 590B	20 Ma~现今	微体化石	-1.3	1.3	Fantle 与 DePaolo ^[23]
ODP 871/872	25 Ma~现今	有孔虫 <i>Gtrilobus</i>	-0.95	0.5	Heuse 等 ^[36]
ODP 1138		有孔虫 <i>Gbulloides</i>	-0.99		
ODP 925	18 Ma~现今	有孔虫 <i>Gtrilobus</i> 有孔虫 <i>O.universa</i>	-1.36	0.75	Sime 等 ^[43]
世界各地	158~124 Ma	箭石	-1.40	1.5	Farkaš 等 ^[40]
分散取样	500 Ma~现今	腕足	-0.85	1.0	Farkaš 等 ^[29]

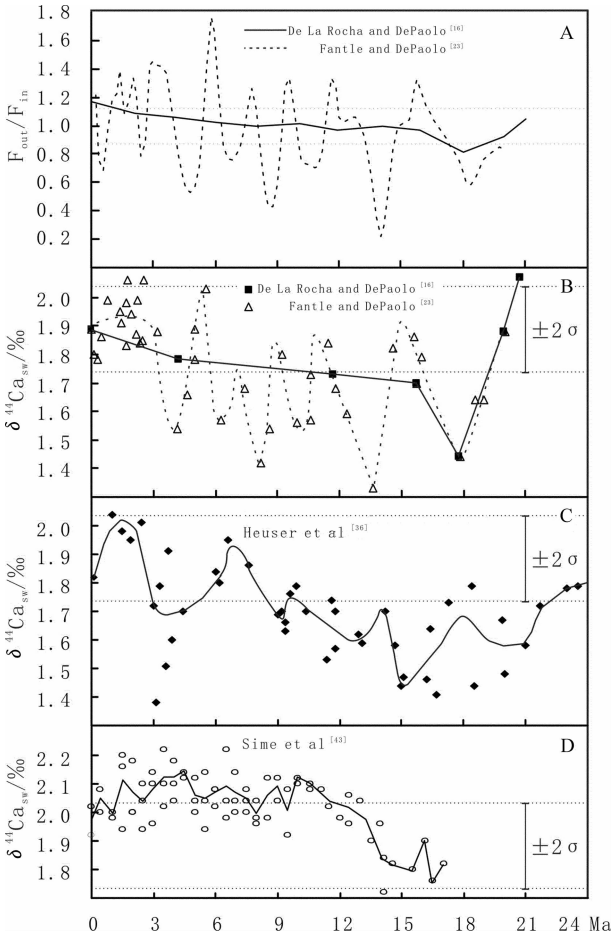


图 4 20 Ma 以来海洋 F_{out}/F_{in} (A) 与 $\delta^{44}\text{Ca}_{sw}$ (B,C,D) 演化史
Fig. 4 Evolution of oceanic F_{out}/F_{in} (A) and $\delta^{44}\text{Ca}_{sw}$ (B,C,D) since 20 Ma

海底热液($F_{hydro}=(2\sim3)\times10^{12}\text{mol/y}$ ^[58, 60])为主,以及白云石 Mg-Ca 交代。输出通量 F_{out} 以生物成因的碳酸盐为主,但对其通量的估计还存在很大争议。Ca 元素在海洋中的滞留时间 τ_{Ca} 取决于 N_{Ca} 与 $F_{in}-F_{out}$, 通常为 0.75~1.3 Ma, 平均为 1 Ma(表 3)。

$$\tau_{Ca}\in[Min,Max](\frac{N_{Ca}}{F_{in}},\frac{N_{Ca}}{F_{out}})$$

(7)

大陆岩石圈风化引发河流输入,虽然在地质历史中 F_{river} 会发生显著变化,但考虑到火成岩、碳酸盐 $\delta^{44}\text{Ca}$ 值与现代河流输入一致(分别为 $(1.0\pm0.5)\text{‰}$, $(1.0\pm0.5)\text{‰}$, $(0.85\pm0.4)\text{‰}$),有理由相信 $\delta^{44}\text{Ca}_{river}$ 保持稳定。虽然 F_{hydro} 会随着板块运动而消长,但 $\delta^{44}\text{Ca}_{hydro}$ 很可能也保持稳定 $(1.0\pm0.5)\text{‰}$ 。现代海水 $\delta^{44}\text{Ca}$ 为自然界最高值 1.88‰ , 河流输入为 $(0.85\pm$

$0.44)\text{‰}$, 0.1 Ma 以来生物碳酸盐为 $(0.67\pm0.24)\text{‰}$ ($n=63$)^[16, 23, 24, 33, 36, 42, 43]。这暗示 $\delta^{44}\text{Ca}_{in}$ 进入海洋之后演化为两个端员:高端员是 $\delta^{44}\text{Ca}_{sw}$, 低端员是 $\delta^{44}\text{Ca}_{car}$, 而两者之差 $\Delta^{44}\text{Ca}=\delta^{44}\text{Ca}_{car}-\delta^{44}\text{Ca}_{sw}$ 则较为稳定。古海洋 $\delta^{44}\text{Ca}_{out}$ 与 $\delta^{44}\text{Ca}_{sw}$ 不断变化,可能是 F_{in} 与 F_{out} 相互作用的结果^[8, 16, 23]。当考察每一个点时刻时, $d\delta_{sw}/dt=0$, 公式 6 左边归零, 得到公式 8。

$$\frac{F_{out}}{F_{in}}=\frac{\delta_{in}-\delta_{sw}}{\delta_{out}-\delta_{sw}}=\frac{\delta_{in}-\delta_{out}}{\Delta}+1$$

(8)

生物碳酸盐倾向于吸收 ^{40}Ca , 当 $F_{out}>F_{in}$ 时, $\delta^{44}\text{Ca}_{sw}$ 偏重, 而 N_{Ca} 与 $[\text{Ca}^{2+}]$ 降低, 反之亦然(图 4-A, 4-B)。当 $0.85<F_{out}/F_{in}<1.15$, 可认为海洋达到质量平衡。20 Ma 以来的古海洋, 一半时期内处于平衡。现代海洋 $F_{out}/F_{in}=1.2$, 基本处于平衡^[13, 16, 28]。由于几件全新世样品测试值偏低(见图 1 颗石藻最偏负的 4 个点), 使得 Zhu 与 MacDougall^[15] 低估了 $\delta^{44}\text{Ca}_{out}$, $F_{out}/F_{in}=0.44$ 。 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 形成络合离子参与河流输入, 这部分耦合的 Ca 很快($0.1\text{ Ma}=\tau_{\text{HCO}_3^-}<\tau_{Ca}$) 形成 CaCO_3 沉淀。而与 HCO_3^- 无关的 Ca 源(白云石 Mg-Ca 交代、海底热液释放)有可能对 $\delta^{44}\text{Ca}_{sw}$ 造成深远影响^[29, 36, 40]。

4.3 海水 $[\text{Ca}^{2+}]$ 与大气 $p\text{CO}_2$

Fantle 与 DePaolo^[23] 假定海洋 $\tau_{Ca}=1.3\text{ Ma}$, 将研究工作进一步拓展(公式 9)。以现代海洋 F_{in} 、 N_{Ca} 等参数为边界条件, 求解微分方程, 可获得古海洋 N_{Ca} 变化。现代冰川为 $2.90\times10^{19}\text{ kg}$, 仅占海水总质量 2.1%^[60], 地质历史中海水体积变化是可以忽略的, $N_{Ca}/V=[\text{Ca}^{2+}]$ 。Fantle 与 DePaolo^[23] 演绎出 20 Ma 以来古海洋 $[\text{Ca}^{2+}]$ 变化, 发现在 6.4 Ma 与 4 Ma 海水 $[\text{Ca}^{2+}]$ 达到最大值 17mmol/L。该模型对 $\Delta^{44}\text{Ca}$ 与 τ_{Ca} 并不敏感, 但对 $\delta^{44}\text{Ca}_{in}$ 极其敏感: 当 $\delta^{44}\text{Ca}_{in}$ 增加(或减少)0.1‰时, $[\text{Ca}^{2+}]$ 缩小(或扩大)约 1 倍, 这使得模拟计算的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 并不可靠。

$$\frac{dN_{Ca}}{dt}=F_{in}-F_{out}=F_{in}\left\{1-\frac{F_{out}}{F_{in}}\right\}\left(\frac{\tau_{Ca}}{\text{恒定}}\rightarrow\right)$$
$$\frac{N_{Ca}}{\tau_{Ca}}\left\{1-\frac{F_{out}}{F_{in}}\right\}\xrightarrow{\text{公式 8}}\frac{N_{Ca}}{\tau_{Ca}}\times\frac{\delta_{in}-\delta_{out}}{-\Delta}\Rightarrow$$
$$\frac{dN_{Ca}}{N_{Ca}}=\frac{\delta_{in}-\delta_{out}}{-\Delta\times\tau_{Ca}}$$

(9)

De La Rocha 与 DePaolo^[16] 最早提出用 $[\text{Ca}^{2+}]$ 恢复大气 $p\text{CO}_2$ 的构想, DePaolo^[8] 阐述了理论基础(公

式 10): $\delta^{11}\text{B}$ 提供古海水 pH 信息, $\delta^{44}\text{Ca}$ 推测 $F_{\text{out}}/F_{\text{in}}$ 与 $[\text{Ca}^{2+}]$ 。但模拟计算的不确定因素很多,除了 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Ca}^{2+}]$, 还包括温度、盐度对电离常数(K_0 、 K_1 、 K_2)、溶度积常数(K_{sp})的影响。盐度的影响尤为明显,海水中 K_2 、 K_{sp} 比纯水溶液高 1~2 个数量级^[61, 62, 67]。

$$\left. \begin{aligned} \text{CO}_2(\text{gas}) &\rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) & K_0 &= \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{p\text{CO}_2} \\ \text{H}_2\text{CO}_3 &\rightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} & K_1 K_2 &= \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \\ \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} &\rightarrow \text{CaCO}_3 & K_{\text{sp}} &= \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]} \end{aligned} \right\} p\text{CO}_2 = \frac{K_{\text{sp}} [\text{H}^+]^2}{K_0 K_1 K_2 [\text{Ca}^{2+}]} \quad (10)$$

新元古代雪球事件末期, $p\text{CO}_2$ 可能高达 0.12 atm, 强烈的温室效应使冰川迅速消融, 风化作用增强。随后, 大量风化剥蚀产物进入海洋, 使海水化学成分骤变, 白云岩从海洋中迅速沉积, 并记录下显著的 $\delta^{13}\text{C}$ 负漂移。Kasemann 等^[30] 对纳米比亚新元古代 Ghaub 冰期碳酸盐剖面分段取样, 用 B-C-O-Ca 同位素模拟这段极端气候。在他们的两种模型中, $p\text{CO}_2$ 分别达到 0.09 atm 与 0.007 atm, 在一定程度上证实了雪球事件末期高 $p\text{CO}_2$ 的推断。由于模拟结果的精度很差, 至少跨越一个数量级, 这一方法只适用于极端气候事件, 而不能用于新生代 $p\text{CO}_2$ 重建。

5 小结与展望

Ca 同位素测定采用 TIMS 或 MC-ICP-MS, 现阶段的测试误差为 0.1‰~0.2‰。考虑到 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 的自然分馏从 -2.0‰ 到 2.0‰, 仅仅跨越 4.0‰。如果分析精度不能进一步提高, 势必会制约 Ca 同位素的应用。国际上已趋向于使用美国国家标准技术研究所出品的 SRM 915a 作为 Ca 同位素标准物质。有孔虫 *G. sacculifer* 的 Ca 同位素温感效应显著, 深入发掘这类海洋生物有助于揭示古海洋温度变化。Ca 同位素与其他地球化学指标 (例如 Mg/Ca 、 $\delta^{11}\text{B}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$) 联合应用, 有助于深入认识海洋地球化学循环与全球气候变化。

目前, 尚无研究者将 Ca 同位素应用于石笋研究, 对石笋进行高分辨 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 取样分析, 或许能揭示区域物源变化。在中国, Ca 同位素方法与应用还处于萌芽阶段, 期待有更多的实验室参与这一领域的研究。

致谢: 在本文撰写过程中, 香港大学地球科学系高剑锋博士对仪器分析部分给予指导, 在此表示真

挚谢意。

参考文献:(Refenerces):

- [1] Wedepohl H K. The composition of the continental crust [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59:1217-1232.
- [2] Coplen T B, Böhlke J K, De Bièvre P, et al. Isotope-abundance variations of selected elements (IUPAC Technical Report) [J]. Pure Appl. Chem., 2002, 74:1987-2017. doi:10.1351/pac200274101987
- [3] Stahl W. Search for natural variations in calcium isotope abundances [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1968, 5:171-174.
- [4] Stahl W, Wendt I. Fractionation of calcium isotopes in carbonate precipitation [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1968, 5:184-186.
- [5] Coleman M L. Potassium-calcium dates from pegmatitic micas [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1971, 12:399-405.
- [6] Heumann K G, Lieser K H. Untersuchung von isotonenfein - variationen des calciums in der natur an rezenten carbonaten und sulfaten [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37:1463-1471.
- [7] Russell W A, Papanastassiou D A, Tombrello T A. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, 42:1075-1090.
- [8] DePaolo D J. Calcium isotopic variations produced by biological, kinetic, radiogenic and nucleosynthetic processes [J]. Rev. Mineral. Geochem., 2004, 55:255-288.
- [9] 彭子成, 王俊新, 刘桂建, 等. 钾、钙同位素体系定年和示踪的研究进展 [J]. 地球科学进展, 2001, 16:367-373.
Peng Zicheng, Wang Junxin, Liu Guijian, et al. Progress in the dating and tracing research by using K-Ca isotopic system [J]. Advance In Earth Sciences, 2001, 16:367-373 (in Chinese with English abstract).
- [10] 彭子成, 王俊新, 李曙光, 等. 大别山碧溪岭榴辉岩的 K-Ca 同位素定年: 多硅白云母含过剩氩的新证据 [J]. 高校地质学报, 2002, 8:390-398.
Peng Zicheng, Wang Junxin, Li Shuguang, et al. The K-Ca age of the eclogite from Bixiling, Dabie Mountains: a new evidence of the excess argon in phengite [J]. Geological Journal of China Universities, 2002, 8:390-398(in Chinese with English abstract).
- [11] 彭子成, 王俊新, 张巽, 等. 用质谱技术对钾、钙同位素体系特征参数测定的初探 [J]. 分析化学, 2002, 30:1281-1284.
Peng Zicheng, Wang Junxin, Zhang Xun, et al. Mass spectrometric determination of the special parameters of the K-Ca isotopic system [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2002, 30:1281-1284(in Chinese with English abstract).
- [12] 王军, 赵墨田. 热表面电离同位素质谱在人体钙同位素示踪研究中的应用 [J]. 分析测试学报, 2004, 23:93-96.
Wang Jun, Zhao Motian. Application of TIMS in study of stable calcium isotope tracer in human body calcium isotope in human tracer [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2004, 23:93-96 (in Chinese with English abstract).
- [13] Skulan J, DePaolo D J, Owens T L. Biological control of calcium

- isotopic abundances in the global calcium cycle [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61:2505–2510.
- [14] Skulan J, DePaolo D J. Calcium isotope fractionation between soft and mineralized tissues as a monitor of calcium use in vertebrates [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1999, 96:13709–13713. doi:10.1073/pnas.96.24.13709
- [15] Zhu P, MacDougall J D. Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62:1691–1698.
- [16] De La Rocha C L, DePaolo D J. Isotopic evidence for variations in the marine calcium cycle over the Cenozoic [J]. *Science*, 2000, 289:1176–1178.
- [17] Schmitt A –D, Bracke G, Stille P, et al. The calcium isotope composition of modern seawater determined by thermal ionisation mass spectrometry [J]. *Geostand. Geoanal. Res.*, 2001, 25:267–275. doi:10.1111/j.1751–908X.2001.tb00602.x
- [18] Lemarchand D, Wasserburg G J, Papanastassiou D A. Rate – controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, 68:4665–4678.
- [19] Heuser A, Eisenhauer A, Gussone N, et al. Measurement of calcium isotopes ($\delta^{44}\text{Ca}$) using a multicollector TIMS technique [J]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2002, 220:385–397. doi:10.1016/S1387–3806(02)00838–2
- [20] Gussone N, Eisenhauer A, Heuser A, et al. Model for kinetic effects on calcium isotope fractionation ($\delta^{44}\text{Ca}$) in inorganic aragonite and cultured planktonic foraminifera [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, 67:1375–1382.
- [21] Nägler T F, Eisenhauer A, Müller A, et al. The $\delta^{44}\text{Ca}$ – temperature calibration on fossil and cultured Globigerinoides sacculifer: New tool for reconstruction of past sea surface temperatures [J]. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2000, 1. doi: 10.1029/2000GC000091
- [22] Immenhauser A, Nägler T F, Steuber T, et al. A critical assessment of mollusk $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, Mg/Ca , and $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratios as proxies for Cretaceous seawater temperature seasonality [J]. *Paleogeog. Paleoclimatol. Paleoecol.*, 2005, 215:221–237.
- [23] Fantle M S, DePaolo D J. Variations in the marine Ca cycle over the past 20 million years [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, 237: 102–117.
- [24] Fantle M S, DePaolo D J. Ca isotopes in carbonate sediment and pore fluid from ODP Site 807A: The $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ –calcite equilibrium fractionation factor and calcite recrystallization rates in Pleistocene sediments [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71:2524–2546.
- [25] Ewing S A, Yang W B, DePaolo D J, et al. Non –biological fractionation of stable Ca isotopes in soils of the Atacama Desert, Chile [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72:1096–1110.
- [26] Wiegand B A, Chadwick O A, Vitousek P M, et al. Ca cycling and isotopic fluxes in forested ecosystems in Hawaii [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 2005, 32:L11404. doi:10.1029/2005GL022746
- [27] Schmitt A –D, Stille P, Vennemann T. Variations of the $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratio in seawater during the past 24 million years: Evidence from $\delta^{44}\text{Ca}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of Miocene phosphates [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, 67:2607–2614.
- [28] Schmitt A –D, Chabaux F, Stille P. The calcium riverine and hydrothermal isotopic fluxes and the oceanic calcium mass balance [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, 213:503–518.
- [29] Farkaš J, Böhm F, Wallmann K, et al. Calcium isotope record of Phanerozoic oceans: Implications for chemical evolution of seawater and its causative mechanisms [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71:5117–5134.
- [30] Kasemann S A, Hawkesworth C J, Prave A R, et al. Boron and calcium isotope composition in Neoproterozoic carbonate rocks from Namibia: Evidence for extreme environmental change [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, 231:73–86.
- [31] Schmitt A –D, Stille P. The source of calcium in wet atmospheric deposits: Ca–Sr isotope evidence [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, 69:3463–3468.
- [32] Gussone N, Eisenhauer A, Tiedemann R, et al. Reconstruction of Caribbean Sea surface temperature and salinity fluctuations in response to the Pliocene closure of the Central American Gateway and radiative forcing, using $\delta^{44/40}\text{Ca}$, $\delta^{18}\text{O}$ and Mg/Ca ratios [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, 227:201–214.
- [33] Gussone N, Böhm F, Eisenhauer A, et al. Calcium isotope fractionation in calcite and aragonite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, 69:4485–4494.
- [34] Gussone N, Langer G, Thoms S, et al. Cellular calcium pathways and isotope fractionation in *Emiliania huxleyi* [J]. *Geology*, 2006, 34:625–628.
- [35] Gussone N, Langer G, Geisen M, et al. Calcium isotope fractionation in coccoliths of cultured *Calcidiscus leptoporus*, *Helicosphaera carteri*, *Syracosphaera pulchra* and *Umbilicosphaera foliosa* [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, 260:505–515.
- [36] Heuser A, Eisenhauer A, Böhm F, et al. Calcium isotope ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) variations of Neogene planktonic foraminifera [J]. *Paleoceanography*, 2005, 20:PA2013. doi:10.1029/2004PA001048
- [37] Böhm F, Gussone N, Eisenhauer A, et al. Calcium isotope fractionation in modern scleractinian corals [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70:4452–4462.
- [38] Langer G, Gussone N, Nehrke G, et al. Calcium isotope fractionation during coccolith formation in *Emiliania huxleyi*: Independence of growth and calcification rate [J]. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2007, 8. doi:10.1029/2006GC001422
- [39] Hippler D, Eisenhauer A, Nägler T F. Tropical Atlantic SST history inferred from Ca isotope thermometry over the last 140 ka [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70:90–100.
- [40] Farkaš J, Buhl D, Blenkinsop J, et al. Evolution of the oceanic calcium cycle during the late Mesozoic: Evidence from $\delta^{44/40}\text{Ca}$ of marine skeletal carbonates [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, 253: 96–111.
- [41] Steuber T, Buhl D. Calcium –isotope fractionation in selected

- modern and ancient marine carbonates [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70:5507–5521.
- [42] Sime N G, De La Rocha C L, Galy A. Negligible temperature dependence of calcium isotope fractionation in 12 species of planktonic foraminifera [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, 232:51–66.
- [43] Sime N G, De La Rocha C L, Tipper E T, et al. Interpreting the Ca isotope record of marine biogenic carbonates [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71:3979–3989.
- [44] Tipper E T, Galy A, Bickle M J. Calcium and magnesium isotope systematics in rivers draining the Himalaya–Tibetan–Plateau region: Lithological or fractionation control [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72:1057–1075.
- [45] Marriott C S, Henderson G M, Belshaw N S, et al. Temperature dependence of $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{44}\text{Ca}$ and Li/Ca during growth of calcium carbonate [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, 222:615–624.
- [46] Soudry D, Segal I, Nathan Y, et al. $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope variations in Cretaceous–Eocene Tethyan francolites and their bearing on phosphogenesis in the southern Tethys [J]. *Geology*, 2004, 32:389–392.
- [47] Eisenhauer A, Nögler T F, Stille P, et al. Proposal for international agreement on Ca notation resulting from discussions at workshops on stable isotope measurements held in Davos (Goldschmidt 2002) and Nice (EGS–AGU–EUG 2003) [J]. *Geostand. Geoanal. Res.*, 2004, 28:149–151. doi:10.1111/j.1751–908X.2004.tb01051.x
- [48] Hippler D, Schmitt A–D, Gussone N, et al. Calcium isotopic composition of various reference materials and seawater [J]. *Geostand. Geoanal. Res.*, 2003, 27:13–19. doi:10.1111/j.1751–908X.2003.tb00709.x
- [49] Young E D, Galy A, Nagahara H. Kinetic and equilibrium mass–dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66:1095–1104.
- [50] Fietzke J, Eisenhauer A, Gussone N, et al. Direct measurement of $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratios by MC–ICP–MS using the cool plasma technique [J]. *Chem. Geol.*, 2004, 206:11–20.
- [51] Rollion–Bard C, Vigier N, Spezzaferri S. In situ measurements of calcium isotopes by ion microprobe in carbonates and application to foraminifera [J]. *Chem. Geol.*, 2007, 244:679–690.
- [52] Nögler T F, Villa I M. In pursuit of the ^{40}K branching ratios: K–Ca and ^{39}Ar – ^{40}Ar dating of gem silicates [J]. *Chem. Geol.*, 2000, 169:5–16.
- [53] Kreissig K, Elliott T. Ca isotope fingerprints of early crust–mantle evolution [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, 69:165–176.
- [54] Compston W, Oversby V M. Lead isotopic analysis using a double spike [J]. *J. Geophys. Res.*, 1969, 74:4338–4348.
- [55] Wieser M E, Buhl D, Bouman C, et al. High precision calcium isotope ratio measurements using a magnetic sector multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19:844–851. doi:10.1039/b403339f
- [56] Russell W A, Papanastassiou D A. Calcium isotope fractionation in ion–exchange chromatography [J]. *Anal. Chem.*, 1978, 50:1151–1154.
- [57] Halicz L, Galy A, Belshaw N S, et al. High–precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC–ICP–MS) [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, 14:1835–1838. doi:10.1039/a906422b
- [58] Milliman J D. Production and accumulation of calcium carbonate in the ocean: Budget of a nonsteady–state [J]. *Glob. Biogeochem. Cycle*, 1993, 7:927–957.
- [59] Drever J I, Li Y H, Maynard J B. Geochemical cycle: The continental crust and the oceans [M]. 1988.
- [60] Berner E K, Berner R A. Global environment: water, air and geochemical cycles [M]. Prentice–Hall, 1995.
- [61] Zuddas P, Mucci A. Kinetics of calcite precipitation from seawater: II. The Influence of the Ionic Strength [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62:757–766.
- [62] Zuddas P, Mucci A. Kinetics of calcite precipitation from seawater: I. A classical chemical kinetics description for strong electrolyte solutions [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58:4353–4362.
- [63] Levitus S, Burgett R, Boyer T. World Ocean Atlas [M]. U.S. Department of Commerce, <http://ingrid.ldgo.columbia.edu/SOURCES/LEVITUS94>, 1994.
- [64] Hippler D, Gussone N, Darling K, et al. $\delta^{44}\text{Ca}$ in *N. pachyderma* (left): A new SST–proxy in polar regions [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66(Suppl. 1):A331.
- [65] Zheng Y F. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals [J]. *Geochem. J.*, 1999, 33:109–126.
- [66] Nürnberg D, Müller A, Schneider R R. Paleo–sea surface temperature calculations in the equatorial east atlantic from Mg/Ca Ratios in planktic foraminifera: A comparison to sea surface temperature estimates from UK’37, oxygen isotopes, and foraminiferal transfer function [J]. *Paleoceanography*, 2000, 15:124–134.
- [67] Mucci A. The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure. [J]. *Am. J. Sci.*, 1983, 283:780–799.

Advance in calcium isotope geochemistry

LI Liang, JIANG Shao-yong

(State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)

Abstract: Calcium isotope, one of non-traditional stable isotopes, has been a research hotspot in isotope geochemistry field since the last decade. Calcium isotope ratios are widely measured by TIMS or MC-ICP-MS, and are expressed as $\delta^{44/40}\text{Ca}$ or $\delta^{44/42}\text{Ca}$ respectively. Variations of $\delta^{44/40}\text{Ca}$ in nature are mainly from -2.0‰ to 2.0‰ , spanning only a limited range of 4.0‰ . The hypotheses of kinetic and equilibrium fractionation can interpret some of calcium isotope fractionation observations, but more work is needed to better understand the fractionation mechanism. Up to now the geological application of calcium isotope includes: (1) Paleooceanography temperature reconstruction based on $\delta^{44/40}\text{Ca}$ of planktonic foraminifera *G. sacculifer*; (2) Geochemical cycling of calcium in ocean; (3) Estimation of $p\text{CO}_2$ in terms of seawater calcium concentration.

Keywords: Calcium isotopes; Fractionation mechanism; *G. sacculifer*

About the first author: LI Liang, male, born in 1983, master graduate, major in isotope geochemistry.

Corresponding author: JIANG Shao-yong, E-mail: shyjiang@nju.edu.cn.