



钙同位素在古海洋研究中的应用及进展

陈西源, 周锡强, 孙剑, 高炳宇, 李润, 汤冬杰

引用本文:

陈西源, 周锡强, 孙剑, 高炳宇, 李润, 汤冬杰. 钙同位素在古海洋研究中的应用及进展[J]. 沉积学报, 2024, 42(1): 1-19.
CHEN XiYuan, ZHOU XiQiang, SUN Jian, et al. Application and Research Progress of Calcium Isotopes in Paleooceanography: A review[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2024, 42(1): 1-19.

相似文章推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

沉积地层中的黄铁矿形态及同位素特征初探——以华南埃迪卡拉纪深水相地层为例

Morphologic and Isotopic Characteristics of Sedimentary Pyrite: A case study from deepwater facies, Ediacaran Lantian Formation in South China

沉积学报. 2020, 38(1): 138-149 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.021>

沉积过程对自生黄铁矿硫同位素的约束

Constraint of Sedimentary Processes on the Sulfur Isotope of Authigenic Pyrite

沉积学报. 2020, 38(1): 124-137 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.073>

有机地球化学研究新进展与展望

An Overview and Perspectives on Organic Geochemistry

沉积学报. 2017, 35(5): 968-980 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2017.05.009>

滇黔北坳陷寒武系碳酸盐岩古海洋环境特征及地质意义

Characteristic of the Cambrian Carbonate Paleo-ocean Environment in the Dianqianbei Depression and Its Geological Significance

沉积学报. 2016, 34(5): 811-818 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.05.001>

西藏羌塘盆地半岛湖地区索瓦组锶同位素组成与演化

Strontium Isotope Composition and Evolution in the Suowa Formation, Bandaohu Area, Qiangtang Depression, Tibet

沉积学报. 2015, 33(2): 265-274 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2015.02.006>

文章编号: 1000-0550(2024)01-0001-19

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2022.055

钙同位素在古海洋研究中的应用及进展

陈西源^{1,2,3}, 周锡强^{1,2,3}, 孙剑⁴, 高炳宇⁵, 李润^{1,2,3}, 汤冬杰⁶

1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 中国科学院新生代地质与环境重点实验室, 北京 100029

2. 中国科学院地球科学研究院, 北京 100029

3. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049

4. 中国地质科学院地质研究所, 自然资源部同位素地质重点实验室, 自然资源部深地动力学重点实验室, 北京 100037

5. 中国科学院地质与地球物理研究所, 中国科学院矿产资源研究重点实验室, 北京 100029

6. 中国地质大学(北京)生物地质与环境地质国家重点实验室, 北京 100083

摘要 【意义】钙(Ca)是重要的造岩元素和生命必需元素, 广泛参与地球表层物质循环过程, 并记录着海洋环境及其演化。钙同位素在地球表层无机和有机作用过程中可发生不同程度的分馏, 对于研究海洋钙循环和地球表层圈层相互作用具有重要价值。伴随着相关分析测试技术的进步, 钙同位素日益成为重要的地球化学研究手段。鉴于钙同位素近年来在古海洋研究领域的广泛应用, 有必要对其进行综述。【方法】以前人文献资料为基础, 系统地介绍了钙同位素的基本原理、分馏机理、海洋钙循环及其同位素特征等方面的研究进展, 进一步对其在碳酸盐岩成岩作用评估、深时海水钙同位素组成厘定、海洋钙循环重建等领域的应用进行了介绍和探讨, 并对钙同位素在古海洋领域的发展方向进行了展望, 以期促进深时钙循环研究。【结论和展望】钙同位素作为研究海洋钙循环的一把钥匙, 日益成为一种重要的研究手段。目前, 对钙同位素在不同矿物体系中的分馏机理已建立基础的认识, 海洋钙源—汇通量及其钙同位素组成也得到初步的厘定。未来可进一步优化钙同位素分析测试方法, 完善钙同位素分馏理论与深时海水钙同位素演化曲线, 加强对古今海洋钙循环源—汇通量、钙同位素特征及其影响因素的多指标和定量化研究, 提升对钙地球化学循环过程的认识。

关键词 钙同位素; 古海洋; 钙循环; 成岩作用

第一作者简介 陈西源, 男, 1996年出生, 硕士研究生, 沉积地球化学, E-mail: chenxiyuan19@mails.ucas.ac.cn

中图分类号 P597 **文献标志码** A

0 引言

钙(Ca)是岩石圈中最主要的元素之一, 常赋存在碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐矿物中, 并广泛参与地球表层物质循环过程^[1]。在此过程中, 钙同位素在物理、化学和生物作用下可发生不同程度的分馏, 使其对于示踪钙循环及相关地质作用具有独特的效力和广阔的前景^[2-5]。近年来, 随着分析测试技术取得进步^[6-7], 钙同位素的基础理论和应用研究得到快速发展。通过合成实验^[8-10]、理论计算^[11-12]以及实际观测^[13-15]等研究, 钙同位素的分馏机理及其影响因素得到了深入探讨。中国学者应用钙同位素在高温地球化学领域开展了诸多研究, 取得了显著的成果^[16-20]。围绕钙同位素分馏机理、分析测试技术及地质应用

等方面, 前人进行了有益的总结和评述^[21-25]。值得注意的是, 近年来钙同位素在古海洋研究领域也得到快速发展^[26-35], 呈现广阔的应用前景^[36]。

海洋是地球表层钙循环的重要场所。全球海洋钙循环过程中, 河流、地下水和海底热液作为重要的钙源, 输送大量 Ca^{2+} 向至海洋^[37]。钙在海水酸碱度与离子浓度的制约下, 主要通过生成碳酸盐矿物, 不断转移出海洋^[1]。海洋钙源—汇通量及其同位素组成的变化, 将动态影响海水钙同位素的特征及其演化^[38-41]。因此, 重建海水钙同位素特征, 示踪海洋钙循环及其地质过程, 具有重要的科学意义。地质历史时期, 例如新元古代雪球地球、二叠纪—三叠纪生物大绝灭、古新世—始新世极热事件等环境—生物演化重大转折时期, 海水钙同位素有何响应, 钙循环

收稿日期: 2022-03-03; 修回日期: 2022-05-18; 录用日期: 2022-05-30; 网络出版日期: 2022-05-30

基金项目 国家自然科学基金项目(41772112); 中国科学院地质与地球物理研究所重点部署项目(IGGCAS-201905) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 41772112; Key Research Program of the Institute of Geology & Geophysics, CAS, No. IGGCAS-201905]

如何扰动等科学问题,得到广泛关注^[29-32,42-45]。此外,结合镁—锶等地球化学体系,钙同位素对于评估碳酸盐岩成岩作用及其碳同位素信号的碳循环意义,发挥了独特的效力^[45-49]。

因此,聚焦古海洋研究领域,对钙同位素的应用和研究进展进行了总结与展望,以期促进其未来发展。首先对钙同位素的基本原理、分馏机理,以及海洋钙循环特征进行了全面介绍;在此基础上围绕钙同位素在碳酸盐岩成岩作用评估、海水钙同位素特征厘定、海洋钙循环重建等重要科学问题中的应用进行了探讨;最后对其在古海洋领域的发展提出了一定的展望。

1 钙同位素基本原理

1.1 钙同位素分析测试

元素钙有⁴⁰Ca、⁴²Ca、⁴³Ca、⁴⁴Ca、⁴⁶Ca、⁴⁸Ca等六个稳定同位素,相对丰度分别为96.941%、0.647%、0.135%、2.086%、0.004%、0.187%^[50]。样品的钙同位素值的表达方式与传统稳定同位素一致,通常用 δ 来表示。基于热电离质谱(Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS)的测试数据常用 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 表示(公式(1))^[3];基于多接收电感耦合等离子体质谱(Multiple-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, MC-ICP-MS)的测试数据常用 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 表示(公式(2))^[3]。在放射性成因⁴⁰Ca(由⁴⁰K衰变而来)的贡献可忽略的情形下,这两种不同的表达方式,具有一定的换算关系^[37]:钙同位素为动力分馏时,换算方式为公式(3);钙同位素为平衡分馏时,则为公式(4)。相对于目前钙同位素的分析测试精度($\delta^{44/40}\text{Ca}$ 通常约为0.1‰),公式(3)和(4)导致的计算结果的差异基本可以忽略^[1]。

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

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

$$\delta^{44/40}\text{Ca} \approx \delta^{44/42}\text{Ca} \times 2.05 \quad (3)$$

$$\delta^{44/40}\text{Ca} \approx \delta^{44/42}\text{Ca} \times 2.10 \quad (4)$$

钙同位素分析测试旨在准确测量样品的钙同位素组成,但是需考虑地质样品含钙矿物的多样性和复杂性。通常,样品需要进行选样、溶样、化学分离等一系列前处理流程。对于纯净碳酸盐岩全岩样品,可直接用较高浓度的盐酸、硝酸或醋酸进行溶样

(如浓度约2 M的盐酸)^[1];对于不纯的碳酸盐岩样品,则需使用较低浓度的盐酸、硝酸或醋酸(如浓度约0.1 M的盐酸),对其中的方解石或白云石组分进行选择性地溶解,避免黏土矿物的干扰^[1,29]。通过特定的离子交换树脂过柱淋洗,可对钙元素进行分离富集。为了避免化学分离带来的质量分馏,钙的回收率应尽量达到100%^[24]。

钙同位素测试分析目前主要使用TIMS或MC-ICP-MS,微区原位分析则使用激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱(Laser Ablation Multiple-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, LA-MC-ICP-MS)或二次离子质谱(Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)。这些钙同位素分析测试方法各有特点或利弊。TIMS可同时测试⁴⁰Ca和⁴⁴Ca,二者丰度最高且分馏明显(原子质量差为10%),钙的测试需求量低(通常约为10 μg)^[1,6];然而TIMS分析测试比较耗时^[6]。MC-ICP-MS具有测试效率高的优点;然而该方法常以Ar气作为载气,由于⁴⁰Ar对⁴⁰Ca的干扰,因此难以准确测定⁴⁰Ca^[1,3]。此外,MC-ICP-MS要求较高的化学分离纯化效果,否则会影响钙同位素测试的准确性^[20,51]。对于测试过程中发生的钙同位素分馏,TIMS分析测试时常采用双稀释剂法进行校正^[3,52],MC-ICP-MS分析测试时则常采用标样—样品—标样间插法(Standard Sample Standard Bracketing, SSB)进行校正^[53]。值得注意的是,MC-ICP-MS结合碰撞反应池技术(Collision Cell Multiple-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, CC-MC-ICP-MS)^[7],可以克服Ar⁺、ArH⁺、ArH²⁺、CaH₂⁺等离子对⁴⁰Ca测试的干扰。另一方面,基于LA-MC-ICP-MS或SIMS方法进行的原位微区钙同位素分析测试,可避免繁琐的样品化学前处理流程,并具有高空间分辨率的优点;然而其测试精度逊于TIMS和MC-ICP-MS方法^[6,54-55]。目前,原位微区钙同位素的分析只适用于方解石、磷灰石等富钙矿物^[55]。未来,低含量、高精度的钙同位素分析测试技术仍有待进一步发展^[6,37]。

钙同位素测试数据的报道常基于美国国家标准技术研究所(National Institute of Standard and Technology, NIST)认证的纯净碳酸盐矿物样品NIST SRM915a^[1],但由于该标样已经售完,其他多种标准物质也有被采用^[16,40,54,56-61](表1)。基于NIST SRM915a或其他标准物质标定的钙同位素测试值,可进行一

表1 不同标准物质与NIST SRM915a标定的钙同位素值的转换关系(据文献[1,62]修改)

Table 1 Conversion of calcium isotopes between different standard materials and NIST SRM915a (modified from references [1,62])

标样名称	$\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{转化值}}/\text{‰}$	$\delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{转化值}}/\text{‰}$	参考文献
NIST SRM915a	0	0	Holmden <i>et al.</i> ^[60]
SRM1400	-1.50	-0.74	Tacail <i>et al.</i> ^[54]
CBE	-1.12	-0.55	Tacail <i>et al.</i> ^[54]
SRM1486	-1.01	-0.49	Heuser <i>et al.</i> ^[58]
Bone powder	-0.84	-0.41	Reynard <i>et al.</i> ^[59]
ICP1	-0.32	-0.16	Morgan <i>et al.</i> ^[61]
HPSCa	0.34	0.17	Blättler <i>et al.</i> ^[40]
NIST SRM915b	0.72	0.35	Heuser <i>et al.</i> ^[58]
Bulk Silicate Earth	0.94	0.46	Kang <i>et al.</i> ^[16]
CaF ₂	1.44	0.70	Hippler <i>et al.</i> ^[56]
Seawater (IASPO)	1.88	0.92	Amini <i>et al.</i> ^[57]

注: $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{sample-NIST SRM915a}} = \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{sample-standard}} + \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{转化值}}$, $\delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{sample-NIST SRM915a}} = \delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{sample-standard}} + \delta^{44/42}\text{Ca}_{\text{转化值}}$ 。

定的转换(表1),以实现不同来源数据的对比分析^[1,62]。本文中论述的钙同位素数据均已统一标定或转换至NIST SRM915a基准。

1.2 钙同位素分馏机理

元素钙在沉积岩(物)中常赋存于碳酸盐(文石、方解石、白云石)、硫酸盐(硬石膏、石膏、重晶石)、磷酸盐(磷灰石)等矿物。其中,碳酸盐矿物是海洋最主要的钙汇^[37],硫酸盐、磷酸盐矿物对于研究海水钙同位素的特征具有重要价值^[3,34,63-64]。因此,理解这些矿物体系的钙同位素分馏机制及其影响因素,是应用钙同位素进行(古)海洋研究的基础,对于探究海洋钙循环过程具有重要意义。

1.2.1 碳酸盐矿物体系

碳酸盐矿物钙含量高、分布广泛,是重建海水钙同位素值以及示踪海洋钙循环的优选对象。无机成因和生物成因碳酸盐矿物的沉淀过程通常均优先富集⁴⁰Ca^[3]。通过实验合成和天然矿物研究,可以厘定矿物与沉淀溶液之间的钙同位素分馏值,即 $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{矿物-溶液}} (= \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{矿物}} - \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{溶液}})$ 。研究发现,由于碳酸盐矿物晶体Ca-O键键长和钙配位数的差异, $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{文石-溶液}}$ 可达 -1.50‰ ^[10,37,65], $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{方解石-溶液}}$ 可达 -0.90‰ ^[10,37,65], $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{白云石-溶液}}$ 可达 -0.67‰ ^[1,14,26-27,66]。事实上,碳酸盐矿物钙同位素分馏的影响因素非常复杂。对于无机成因碳酸盐矿物而言,其与沉淀流体的钙同位素分馏值可能受流体温度^[8,10]、矿物沉淀速率^[9,11,13,15,65,67-70]、 $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{CO}_3^{2-}]$ 化学计量比(即 Ca^{2+} 相对浓度)及碳酸盐矿物饱和度^[12]等多种因素的影响。

温度对无机成因碳酸盐矿物的钙同位素分馏,

具有一定的影响^[8,10]。实验室合成研究发现,无机成因方解石在生长速率恒定的情况下,其 $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{方解石-溶液}}$ 呈现随温度升高而升高的趋势(图1a),支持热力学平衡分馏模式^[10]。无机成因文石与流体间的 $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{文石-溶液}}$ 与温度同样呈现正相关趋势(图1a),但是被认为源自非平衡分馏^[8]。综合来看,无机成因碳酸盐矿物的 $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{矿物-溶液}}$,总体随温度的升高而升高(图1a)。

碳酸盐矿物的沉淀速率,是影响其钙同位素分馏的重要因素。Lemarchand *et al.*^[9]通过方解石合成实验研究发现:当溶液中 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的浓度升高时,方解石沉淀速率升高, $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{方解石-溶液}}$ 逐渐由 -1.50‰ 升高至0(图1b)。Gussone *et al.*^[8]通过文石合成实验研究发现, $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{文石-溶液}}$ 也随沉淀速率的升高而升高。然而,Tang *et al.*^[67-68]合成实验发现,虽然方解石 $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{方解石-溶液}}$ 是沉淀速率的函数,但是随着沉淀速率的增加而降低(图1b)。随后的研究进一步发现,在12.5℃和25℃时,文石和方解石的 $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{矿物-溶液}}$ 与矿物沉淀速率呈正相关;在37.5℃时,与沉淀速率呈负相关^[69-70]。这被认为是平衡分馏向动力分馏的转化,以及 Ca^{2+} 与不同配体络合的差异所致^[69-70]。另一方面,基于碳酸盐矿物“生长—捕获模型”(Growth Entrapment Model)的理论计算表明,矿物沉淀速率对钙同位素分馏具有显著的影响^[11]:当溶液里碳酸盐矿物的溶解速率较高时,钙同位素的分馏系数 $\alpha = 1.009$;在净沉淀速率较高时,富轻钙同位素特征的 Ca^{2+} 向矿物表面的扩散加剧,分馏系数 $\alpha = 0.9985$ 。值得注意的是,碳酸盐矿物沉淀速率与溶解速率比

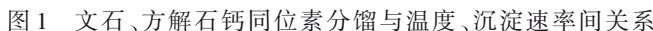


Fig.1 Relationship between the fractionation factors of calcium isotopes, temperature, and reaction rates for the precipitation of aragonite and calcite

(a) calcium isotope fractionation between aragonite and calcite ($\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{mineral-fluid}}$) and their relationship with temperature, including inorganic calcite^[10,65,67], inorganic aragonite^[8], forams^[8], brachiopods^[65], coccoliths^[71], corals^[72], and sclerosponges^[65]; (b) calcium isotope fractionation between inorganic aragonite and calcite ($\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{mineral-fluid}}$) and their relationship with precipitation rate, including inorganic calcite^[8,69] and inorganic aragonite^[9,67-68,70]

钙同位素的分馏机制及影响因素也有所不同。温度对生物成因碳酸盐矿物的钙同位素分馏具有一定的影响^[71-78]。通过对有孔虫钙同位素与温度关系的研究发现:*O.universa*与实验溶液的 $\Delta^{44/40}\text{Ca}$ 分馏值随温度的增加而升高^[8](图 1a)。部分有孔虫(如*N. pachyderma* (sin.))的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值对温度变化的响应可达 $0.2\text{‰}/^{\circ}\text{C}$,呈现较高的温度敏感度^[1];但是其他绝大多数有孔虫的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值对温度变化的响应小于 $0.03\text{‰}/^{\circ}\text{C}$,呈现微弱的温度敏感度,表明不适合作为(古)海水的温度计^[1,8,73-78]。另一方面,腕足类^[65]、颗石藻(*H.carteri*和*S.pulchra*)^[71]、珊瑚(*P.australiensis*)^[72]和海绵(*Vaceletia* spp.)^[65]等生物与实验流体的 $\Delta^{44/40}\text{Ca}$ 分馏值均随温度的增加而升高,但是敏感程度不同(图 1a)。因此,温度对于不同类型生物成因碳酸盐矿物的钙同位素分馏具有不同的影响。

生物过程是影响生物成因碳酸盐矿物的钙同位素分馏的重要因素。珊瑚通常在封闭背景下形成钙质骨架,其 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值可能受 Ca^{2+} 在细胞中迁移、反应等过程的控制,而非碳酸盐矿物沉淀速率的改变或矿物相的转化^[79]。例如,研究发现珊瑚(*P. australiensis*)的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值几乎不受溶液pH值的影响^[72]。对于人工培育的颗石藻(*E.huxleyi*),其钙同位素可能受控于细胞质膜上钙水络合物的脱水或蛋白质对 Ca^{2+} 的吸附作用,与生物生长速率、溶液 CO_3^{2-} 浓

度及盐度的关系不大^[80-81]。对于双壳类生物(*A. islandica*),其钙同位素受生物钙化过程的控制^[82]。对于头足类生物,不同种属与海水间的 $\Delta^{44/40}\text{Ca}$ 值存在一定的差异(*Sepia*和*Spirula*),进一步体现了生物过程的影响^[83]。对于腕足类生物,不同种属(*T. septentrionalis*和*G. vitreus*)的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值存在系统差异,可能与贝壳结构存在密切的关系^[84]。基于浮游有孔虫(*G. ruber*和*G. siphonifera*)的研究发现,生物矿化过程中 Ca^{2+} 的供应途径和液泡内pH值的变化可能是影响钙同位素分馏的重要因素^[77]。对于微生物诱导成因的碳酸盐矿物,基于硫酸盐还原菌(*D. bizertensis*)的培养实验发现, $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{矿物-溶液}}$ 变化范围为 $-1.07\text{‰} \sim -0.48\text{‰}$,与微生物生长速率呈负相关,可能源于溶液pH值及碳酸盐矿物饱和度的变化引起的矿物沉淀速率的改变^[85]。鉴于生物属种的多样性,生物成因碳酸盐矿物的钙同位素分馏机理和特征,有待进一步拓展。

1.2.2 硫酸盐矿物体系

硬石膏和石膏是海洋沉积物里常见的富钙硫酸盐矿物,也是海洋重要的钙汇之一^[1]。蒸发合成实验研究发现,硬石膏、石膏与流体的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值随沉淀进行而升高,表现为瑞利分馏的特征^[64,86]。此外,石膏沉淀流体中 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 的相对浓度(即 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ca}^{2+}]$)会影响钙同位素分馏^[64]: Ca^{2+} 相对浓度越低,石膏钙同位素瑞利分馏效应会更显著,分馏程度更大。例如,在富 SO_4^{2-} 的溶液中,石膏与沉淀溶液之间的 $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{石膏-溶液}}$ 可达 -2.4‰ ;但是在富 Ca^{2+} 的溶液中, $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{石膏-溶液}}$ 仅可达 -1.1‰ ^[64]。另一方面, $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{石膏-溶液}}$ 与溶液石膏饱和度、沉淀速率呈正相关关系,且搅拌水动力条件比静置条件下分馏程度更大^[87]。鉴于蒸发岩矿物钙同位素的分馏特征,将其直接用于重建海水钙同位素信号,存在一定的挑战。

重晶石以类质同象的方式含有一定量的 Ca^{2+} ,已被应用于重建古海水钙同位素值和钙循环^[63,88]。重晶石与沉淀流体的钙同位素分馏受温度、重晶石饱和度及沉淀速率、溶液 Ca^{2+} 相对浓度等多种因素的影响^[89]: $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{重晶石-溶液}}$ 与温度正相关,与流体的重晶石饱和度以及 $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{Ba}^{2+}]$ 化学计量比呈负相关(图2)。在 $5\text{℃} \sim 40\text{℃}$ 的温度范围内,重晶石钙同位素的温度敏感度较弱(仅约 $0.019\text{‰}/\text{℃}$),不适宜作古温度计^[89]。目前重晶石钙同位素分馏机制及其影响因素的研究程度相对较低,未来有待加强。

1.2.3 磷酸盐矿物体系

含钙磷酸盐矿物在地层中分布广泛,与生命活动、营养元素循环等过程密切相关,是研究古海洋化学状态及生物生产力的有利对象^[90]。前人对海洋碳氟磷灰石(Carbonate Fluor Apatite, CFA)的钙同位素分馏及其影响因素,进行了重点研究^[90-92]。基于中新世—更新世CFA的研究发现,其 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 之间无明显相关性,暗示对温度变化并不敏感^[91]。值得注意的是,结壳状CFA和球粒状CFA与海水的 $\Delta^{44/40}\text{Ca}$ 分馏值有所不同(分别为 $-0.5\text{‰} \sim -0.4\text{‰}$ 和 -1.0‰),可能源于二者矿物沉淀速率、 $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 化学计量比的差异^[91-92]。此外,早期成岩阶段自生CFA中的 Ca^{2+} 可能来自海水扩散、原生矿物溶解等不同来源,可导致其 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值具有不同程度的变化^[90,92-93]。目前,由CFA组成的牙形刺化石在古海洋研究中应用广泛^[32,34,94],其钙同位素非常值得关注和探索。

2 海洋钙循环及其同位素特征

现今海水富含 Ca^{2+} ,平均浓度约为 412 mg/L (10.5 mmol/L),总质量约为 $5.8 \times 10^{14}\text{ t}^{[1]}$ 。钙在海洋中的滞留时间约为 $(0.5 \sim 1) \times 10^6\text{年}^{[3,41]}$,长于海水混合时间(约 $1 \sim 2 \times 10^3\text{年}$)^[95],因此现代海水总体具有均一的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值,约为 1.88‰ ^[73,96]。海洋不同钙源—汇通量及其同位素组成的变化,会影响海水 Ca^{2+} 浓度及其钙同位素值,改变海洋碳酸盐矿物的饱和度及其沉淀、溶解、埋藏过程,致使海洋钙循环过程发生变化。首先介绍海洋不同钙源—汇的特征,在此基础上对海洋钙循环过程及其影响因素进行阐述。

2.1 海洋钙源

现今海洋主要有河水、地下水、海底热液三个关键钙源^[37]。据估算,河流每年分别以溶解态和悬浮颗粒物形式向海洋输入元素钙约 $5.2 \times 10^8\text{ t}$ 和 $3.3 \times 10^8\text{ t}^{[60,97-98]}$ 。虽然河流悬浮沉积物的输入通量很大,但是其大量直接沉积于河流入海口区域,对全球海洋钙循环影响有限^[1]。河水的钙同位素值与陆地上的岩石类型密切相关。大陆上火成岩的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 平均值为 0.80‰ ^[1](图3);其中火山岩的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值介于 $0.61\text{‰} \sim 1.34\text{‰}$,平均值为 0.89‰ ^[1];深成岩介于 $0.31\text{‰} \sim 1.13\text{‰}$,平均值为 0.75‰ ^[1]。沉积岩的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值介于 $-0.77\text{‰} \sim 1.73\text{‰}$,平均值为 0.64‰ ^[1](图3)。质量平衡模型理论计算表明,河水的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 平均值约为 0.78‰ ^[60]。然而,对世界大河河口的实际观测却发

矿物类型	成因	样品类型	温度	沉淀速率	溶液[Ca ²⁺] 相对浓度	生物过程	参考文献
碳酸盐矿物	无机	文石	↗	↘		☆	[8,65,69]
		方解石	↗	↘		☆	[9-13,15,67-68,70]
		白云石				☆	[1,14,26-27,66]
	生物	珊瑚	↗				[78-79]
		颗石藻	↗				[77,80-81]
		双壳类					[82]
		头足类					[83]
		腕足类	↗				[84]
		有孔虫	↗				[1,8,71-76]
硫酸盐矿物	无机	硬石膏			↗	☆	[86]
		石膏		↗	↗	☆	[64,87]
	生物	重晶石	↗		↘		[89]
磷酸盐矿物	无机	磷灰石				☆	[90-92]
	生物	牙形刺					[32,34]

相关

↗
 正相关

↘
 负相关

☆
 无关

□
 待定

图2 样品钙同位素分馏的影响因素(整理自文献[1,8-15,26-27,32,34,64-84,86-87,89-92])
箭头指示各影响因素参数与 $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{矿物-溶液}}$ 的相关性趋势

Fig.2 Summary of controlling factors for calcium isotope fractionation in various samples
(compiled from references [1,8-15,26-27,32,34,64-84,86-87,89-92])

arrows indicate the correlation trends between controlling factors and $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{mineral-solution}}$

现,河水的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值介于0.67‰~1.25‰,平均值约为0.86‰^[1]。河水钙同位素值理论计算与观测结果的偏差,可能源于对地表碳酸盐—硅酸盐矿物的分布估计不恰当,或者风化过程中还存在未知且重要的钙同位素分馏过程^[3,37]。地下水的钙通量约为 $6.4\times 10^8\text{ t/yr}$,其 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 平均值约为0.59‰^[60]。海底热液每年向海洋输入的 Ca^{2+} 通量为 $1.2\times 10^8\text{ t/yr}$,其 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 平均值约为0.86‰^[60]。特定时期热液输入对海洋钙循环的贡献,可以结合同时期 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 等指标进行推算^[99]。此外,大气降尘也是海洋潜在的钙源,其钙通量为 $(0.2\sim 9.0)\times 10^7\text{ t/yr}$, $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 平均值约为0.72‰^[98]。成岩过程中碳酸盐矿物的溶解也会释放 Ca^{2+} 至海水^[3],其钙通量可达 $36.8\times 10^6\text{ t/yr}$, $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 平均值约为0.60‰^[98]。需要指出的是,海洋各个钙源的通量及其钙同位素平均值目前主要通过质量平衡模型估算而来,存在一定的不确定性。

2.2 海洋钙汇

现今海洋最主要的钙汇是方解石、文石和镁方解石等碳酸盐矿物沉积^[1]。根据文献报道,汇总了沉积相关的文石^[8,60,65,100]、方解石^[10,42,44,99,101-104]、白云石^[14,26-27,66,99,103-104]、颗石藻^[71,81]、珊瑚^[28,72,102]、双壳类^[82,105-106]、头足类^[39,41]、腕足类^[38-39]、有孔虫类^[8,77-78,107-108]等碳酸盐矿物,石膏^[64]、硬石膏^[64]、重晶石^[44,63,88]等硫酸盐矿物,磷灰石^[90-92]、牙形刺^[32,34,109]等磷酸盐矿物的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值(图4)。其中,不同类型海洋碳酸盐矿物的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值呈现一定的分布范围和特征,不同程度地响应了温度、矿物沉淀速率、 Ca^{2+} 相对浓度、生物作用等影响因素。碳酸盐矿物广泛沉淀并溶解于不同海域以及水柱的不同深度^[110]。在表层海洋,生物呼吸代谢作用产生大量 CO_2 可导致碳酸盐矿物溶解,钙溶解通量为 $(14.4\pm 3.2)\times 10^8\text{ t/yr}$ ^[110];在深部海洋,碳酸盐矿物的溶解度因深度(压力)增加而增加,使得海底碳

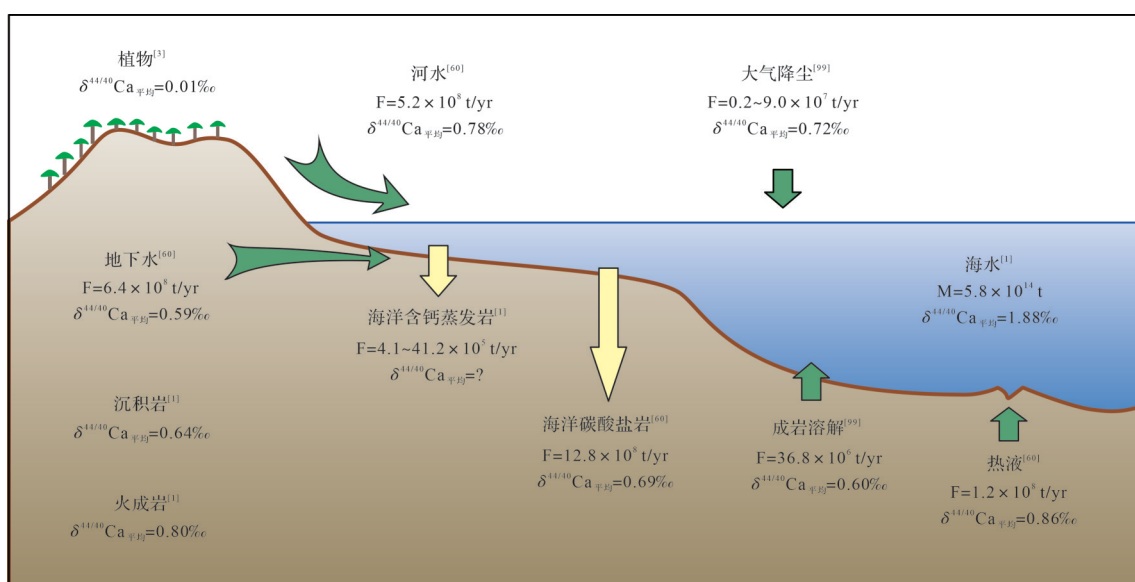


图3 海洋钙循环相关的钙输入—输出通量及其同位素特征(数据来源于文献[1,3,60,98])

Fig.3 Ca fluxes and corresponding Ca isotope values in the marine calcium cycle (data from references [1,3,60,98])

酸盐矿物溶解,钙溶解通量为 $(12.0 \pm 2.4) \times 10^8 \text{ t/yr}^{[110]}$ 。海洋碳酸盐矿物的净埋藏钙通量可达 $12.8 \times 10^8 \text{ t/yr}$ (图3),主要以生物钙化颗粒形式沉积,其 $\delta^{44}\text{Ca}$ 平均值约为 $0.69\text{‰}^{[60]}$ 。其中,浅水碳酸盐矿物沉积占比约为45%,主要为绿藻、海绵动物、刺胞动物等生物成因文石(其 $\delta^{44}\text{Ca}$ 平均值约为 0.38‰),次要为红藻和腕足动物等生物成因方解石(其 $\delta^{44}\text{Ca}$ 平均值约为 0.98‰)^[41]。深海碳酸盐矿物沉积在海洋碳酸盐矿物沉积总量的占比可达55%,主要为浮游有孔虫与颗石藻等生物成因方解石(其 $\delta^{44}\text{Ca}$ 平均值约为 0.58‰)^[41]。

另一方面,蒸发岩也是海洋潜在的钙汇,其钙通量估算为 $(4.1 \sim 41.2) \times 10^8 \text{ t/yr}^{[11]}$ 。目前,蒸发岩钙同位素的变化范围,仍缺乏精确限定。通过对志留纪、二叠纪、白垩纪和新近纪蒸发岩矿物钙同位素的研究发现,石膏 $\delta^{44}\text{Ca}$ 值介于 $0.4\text{‰} \sim 2.0\text{‰}$,硬石膏介于 $0.16\text{‰} \sim 1.86\text{‰}^{[64]}$ (图4)。由于石膏和硬石膏的钙同位素可能受到瑞利分馏效应的影响^[64,86-87],在解读它们的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 值时,需要关注海水 Ca^{2+} 相对浓度的变化。

2.3 海洋钙循环

钙是大陆碳酸盐和钙硅酸盐类矿物风化的主要产物之一,输入海洋后可被生物利用,是生物的必需元素^[3]。海洋碳酸盐岩和含钙蒸发岩的沉淀,不仅是重要的钙汇,也是碳循环的关键负反馈,使地球气候保持稳定^[1,111]。因此,重建海洋钙循环,厘定海洋钙源—汇的变化及其控制因素,具有重要意义。海洋

钙循环钙源—汇的变化,常用质量平衡模型进行评估^[3,37,112-113]:

$$\frac{dM_{\text{Ca}}}{dt} = \sum F_{\text{输入}} - \sum F_{\text{输出}} \quad (5)$$

将海洋不同钙源—汇的钙同位素值引入公式(5)后,可进一步转化为公式(6),据此可对海水钙同位素组成进行估算:

$$M_{\text{Ca}} \times \frac{d\delta_{\text{海水}}}{dt} = \sum F_{\text{输入}} \times (\delta_{\text{输入}} - \delta_{\text{海水}}) - \sum F_{\text{输出}} \times (\delta_{\text{输出}} - \delta_{\text{海水}}) \quad (6)$$

式中: M_{Ca} 为海水中钙的总量, $\delta_{\text{海水}}$ 表示海水 $\delta^{44}\text{Ca}$ 值, $F_{\text{输入}}$ 和 $\delta_{\text{输入}}$ 表示海洋不同钙源的输入通量及其 $\delta^{44}\text{Ca}$ 值, $F_{\text{输出}}$ 和 $\delta_{\text{输出}}$ 表示海洋不同钙汇的输出通量及其 $\delta^{44}\text{Ca}$ 值。

海水 Ca^{2+} 浓度及其 $\delta^{44}\text{Ca}$ 值主要受控于河流、地下水、海底热液等钙源输入,以及碳酸盐矿物沉积的钙汇输出^[3,37]。河流的钙通量与钙同位素特征受控于地表岩石组成及其风化强度、植被发育、次生矿物沉淀等一系列因素^[4,114]。陆地上的含钙岩石主要是碳酸盐岩和硅酸盐岩。虽然碳酸盐岩只覆盖了大陆面积的 $10\text{‰} \sim 14\text{‰}$,但是由于溶解度较高,其风化提供了大陆化学风化全部溶质总量的 $45\% \sim 60\%$,对河流钙通量贡献巨大^[1]。化学风化强度与大气 CO_2 浓度存在密切的关系:当大气 CO_2 浓度增加促进全球温室效应时,化学风化强度增加,可使更多的 Ca^{2+} (总体具有较轻的钙同位素特征)经河流被输送到海洋^[40]。植被

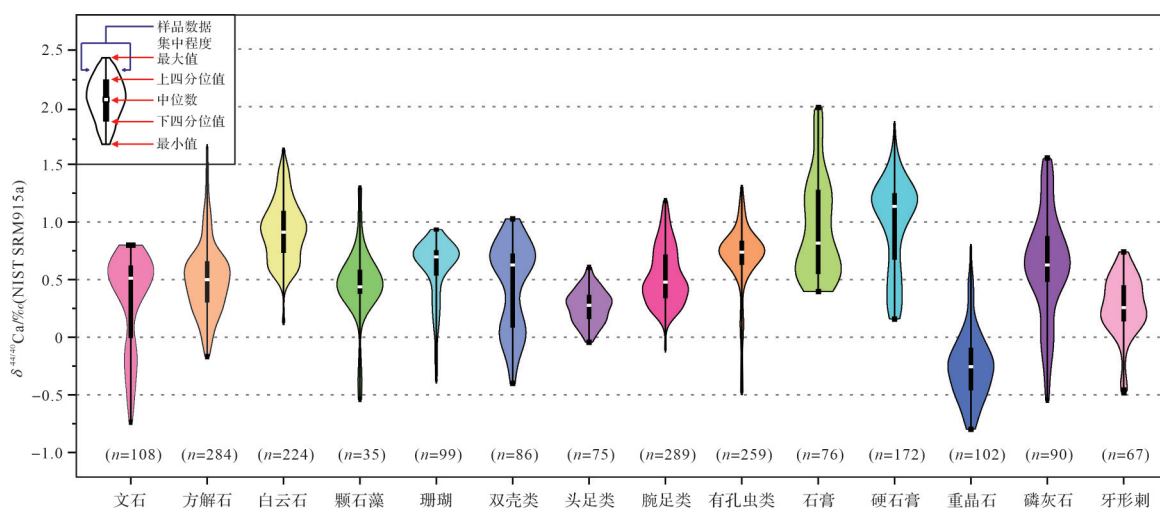


图4 沉积岩(物)不同类型样品 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值分布特征

小提琴图图例代表样品数据集集中度,宽度越大,数据量越多,反之亦然。盒须图图例指示数据集上下四分位值、最值(与小提琴图上下界重合)以及中位数对应的钙同位素值。数据来源:文石^[8,60,65,100],方解石^[10,42,44,99,101-104],白云石^[14,26-27,66,99,103-104],颗石藻^[71,81],珊瑚^[28,72,102],双壳类^[82,105-106],头足类^[39,41],腕足类^[38-39],有孔虫类^[8,77-78,107-108],石膏^[64],硬石膏^[64],重晶石^[44,63,88],磷灰石^[90-92],牙形刺^[32,34,109]

Fig.4 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ values of different samples in sediments and sedimentary rocks

the width of the violin plot suggests the relative concentration of sample data distribution. The wider the width of the violin plot, the more data are distributed within the range, and vice versa. Box-plots indicate the upper and the lower quartile values, maximum and minimum values (the positions coincide with the upper and lower bounds of the violin plots), and median values in the calcium isotope value data set. Data from references: aragonite^[8,60,65,100], calcite^[10,42,44,99,101-104], dolomite^[14,26-27,66,99,103-104], coccoliths^[71,81], corals^[28,72,102], bivalves^[82,105-106], cephalopods^[39,41], brachiopods^[38-39], forams^[8,77-78,107-108], gypsum^[64], anhydrite^[64], barite^[44,63,88], phosphorite^[90-92], and conodonts^[32,34,109]

发育也会显著影响流域内河水的钙同位素组成。例如,法国Strengbach流域河流在春夏秋冬的钙通量较低、 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值较高,而冬季反之^[3,115];这可能响应了植物生长的季节性差异及其根系对 ^{40}Ca 的优先吸收^[3,115]。风化过程中形成次生矿物(如黏土矿物、文石、方解石等),被认为优先富集轻钙同位素,可能导致河水的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值升高^[114]。然而,目前对次生矿物沉淀通量及其钙同位素分馏机理的研究较为有限,所以它们对钙循环的影响,仍有待探究。地下水钙通量及钙同位素的影响因素与河流有相似之处,但还受控于海平面升降。当海平面下降时,由于势差增加,向海洋输送的地下水深度可能加深,进而导致地下水钙通量增加^[116]。目前由于相关数据较少,对地下水钙通量及钙同位素的约束主要基于质量平衡模型计算,故存在较大的不确定性^[1]。海底热液的钙通量主要受热液活动强度的控制^[117]:热液活动增强,钙输入通量(具有轻钙同位素特征)增加,反之亦然。

海洋钙汇主要受控于无机成因和生物成因碳酸盐矿物的沉积。海洋环境中,海水温度、碳酸盐矿物的沉淀速率与饱和度等要素的改变(图2),可能导致碳酸盐矿物的埋藏通量及其钙同位素发生变化。例如,当海水温度、碳酸盐矿物的沉淀速率和饱和度升

高时,碳酸盐矿物的埋藏通量可能相应增加, $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{矿物-海水}}$ 亦受影响而改变,导致沉积的碳酸盐矿物的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值发生变化^[3,37]。另一方面,海洋生物成因碳酸盐矿物的钙通量和钙同位素特征则受控于海洋钙质生物的数量和生物过程(图2),其变化可对海水 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值产生重要影响^[37]。例如,自侏罗纪开始,浮游有孔虫和颗石藻逐渐辐射,形成远洋深海碳酸盐沉积,控制了海水的钙同位素组成^[41]。由于特定地质历史时期钙源—汇的通量及其同位素组成难以精准约束,重建深时海洋钙循环,仍面临诸多困难。

3 钙同位素在古海洋研究中的应用

3.1 评估碳酸盐岩成岩作用

通过钙同位素对碳酸盐岩成岩作用进行评估,有助于更好地解读其所记录的古海洋环境信息。碳酸盐岩是保存海洋环境信息的重要载体,广泛遭受溶解、重结晶、流体改造等成岩作用的影响,其原始特征例如碳酸盐矿物元素含量(Mn、Sr、Mg、Ca等)、同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 、 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{carb}}$ 、 $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{carb}}$ 等)可发生一定的变化^[46,118-122]。 $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{carb}}$ 结合 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 、 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{carb}}$ 、Sr/Ca等指标,可以识别出碳酸盐矿物不同成岩阶段、

不同矿物相间的相互转化,是评估成岩作用的有力工具。例如,碳酸盐矿物中钙与碳的化学计量系数相似,通过分析比较Ca-C同位素的异同,可以评估碳同位素遭受成岩作用的改造情况^[122]。

海洋环境里,海水通常是 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值最高的端元^[37];各类原始碳酸盐矿物自海水中沉淀时富集轻钙同位素,具有更低的钙同位素值^[3,37]。其中,原生文石具有低钙同位素($\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{文石-海水/溶液}}=-1.50\text{‰}$)、高Sr/Ca值(10 mmol/mol)的特征^[65,122];方解石具有相对高钙同位素($\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{方解石-海水/溶液}}=-0.90\text{‰}$)、低Sr/Ca值(1 mmol/mol)的特征^[65,122];白云石则具有更高钙同位素($\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{白云石-海水/溶液}}=-0.67\text{‰}$)、更低Sr/Ca值(<1 mmol/mol)的特征^[1,26-27,122]。基于碳酸盐岩 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值与Sr/Ca的相关性,可对成岩作用进行定性评估^[103]:若二者相关性较好,则认为原生碳酸盐矿物遭受了溶解—重结晶、矿物相转变等成岩作用的影响。

另一方面,海水与原生碳酸盐矿物具有不同的地球化学特征,将它们作为两个端元构建混合模型,即流体缓冲/沉积物缓冲模型(Fluid-buffered/Sediment-buffered model),可以更精细地评估碳酸盐岩成岩作用的过程^[46-49](图5)。其中,流体缓冲主要受海水对流和扩散的控制,沉积物缓冲主要受原生碳酸盐矿物溶解的控制^[47]。通过分析测试获取碳酸盐岩样品的各类地球化学以及矿物学特征,结合文石、方解石、白云石与海水(溶液)的分馏关系,以及流体缓冲和沉积物缓冲两个端元初始的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 、 $\delta^{26}\text{Mg}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、Sr/Ca等数值,定量对比重建原生和次生碳酸盐矿物对样品地球化学特征的相对贡献,可反演和评估成岩过程^[46]。需要指出的是,该端元混合模型是评估成岩作用的简化模型,真实过程可能更加复杂。

3.2 厘定古海水钙同位素特征

精准厘定深时海水钙同位素的演化特征,有助于重建海洋钙循环及其过程。通过特定的沉积矿物或古生物化石,可以重建深时海水钙同位素特征。碳酸盐岩样品具有分布广泛、钙含量高等优点,常被直接用于钙同位素研究^[41,123]。然而,碳酸盐岩成岩作用^[118]以及不同类型碳酸盐矿物的混合效应^[37],使其难以直接用于提取海水的钙同位素值。钙质生物在显生宙海洋分布广泛,抵抗成岩作用改造的能力较强,已被广泛应用于重建深时海水钙同位素值。其中,腕足类生物化石在地层中常有产出,其钙同位素与海水温度的关系较弱,是提取海水 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值的优选

对象^[38,65]。据此,前人利用腕足类生物化石重建了奥陶纪至白垩纪海水的钙同位素演化特征,并认为其主要受控于“文石海—方解石海”的演变^[38]。另外,研究人员还利用箭石^[39,41]、有孔虫^[108,124]、磷酸钙质牙形刺^[34]等化石,重建了奥陶纪至第四纪海水的钙同位素值及其演化趋势。需要指出的是,形同生物不同属种的生命效应,以及相同属种不同部位的钙化差异等,可能影响其与海水的钙同位素分馏值,进而使海水钙同位素值的精准重建变得更为复杂^[1]。此外,有学者试图通过碳酸盐硬底胶结物来重建海水的钙同位素值^[35]。然而,由于碳酸盐硬底胶结物与海水的 $\Delta^{44/40}\text{Ca}$ 分馏值尚不确定,利用其重建海水信号可能产生较大的误差。

另一方面,海洋硫酸盐矿物,如重晶石和石膏,也常被用于厘定海水的钙同位素值^[44,63-64,88]。例如,Griffith *et al.*^[63]通过远洋重晶石重建了距今28 Ma(百万年)以来海水的钙同位素值及其演化趋势,并发现了中新世中期海水 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值的负偏特征。需要指出的是,沉积物里的重晶石具有多种产出样式和成因类型^[125-126],其钙同位素分馏可能受沉淀流体温度、重晶石沉淀速率、 $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{Ba}^{2+}]$ 化学计量比等因素的影响^[89](图2),在精准重建海水钙同位素信号时需合理应用。此外,地层里的石膏,已被用于厘定志留纪至新近纪海水的钙同位素特征及其演化^[64]。由于石膏钙同位素通常会受瑞利分馏效应的影响^[1,41],利用其反演海水的钙同位素信号,仍存在较大的不确定性。

目前,前人基于不同沉积矿物或古生物化石,通过测定其与海水之间的钙同位素分馏关系(图6),对显生宙以来海水的钙同位素值进行了厘定(图7)。从数据分布特征而言,寒武纪及之前时期海水钙同位素数据十分匮乏,寒武纪至白垩纪时期数据主要来自腕足和箭石化石,新生代时期则主要来自珊瑚、有孔虫和重晶石;数据类型呈现一定的时代差异,且分布不均(图7)。从数据演化趋势而言,海水的钙同位素在显生宙呈现明显的波动:在中奥陶世有一次短暂的轻微上升,在早石炭世—早二叠世有一次持续约70 Myr的显著上升,白垩纪之后整体渐序上升至现今水平(约1.88‰);期间还叠加了多次短期、小幅度的偏移(图7)。未来,深时海水钙同位素的重建在精度、准度和分辨率方面仍值得进一步提升,以促进对其演化趋势的认识。

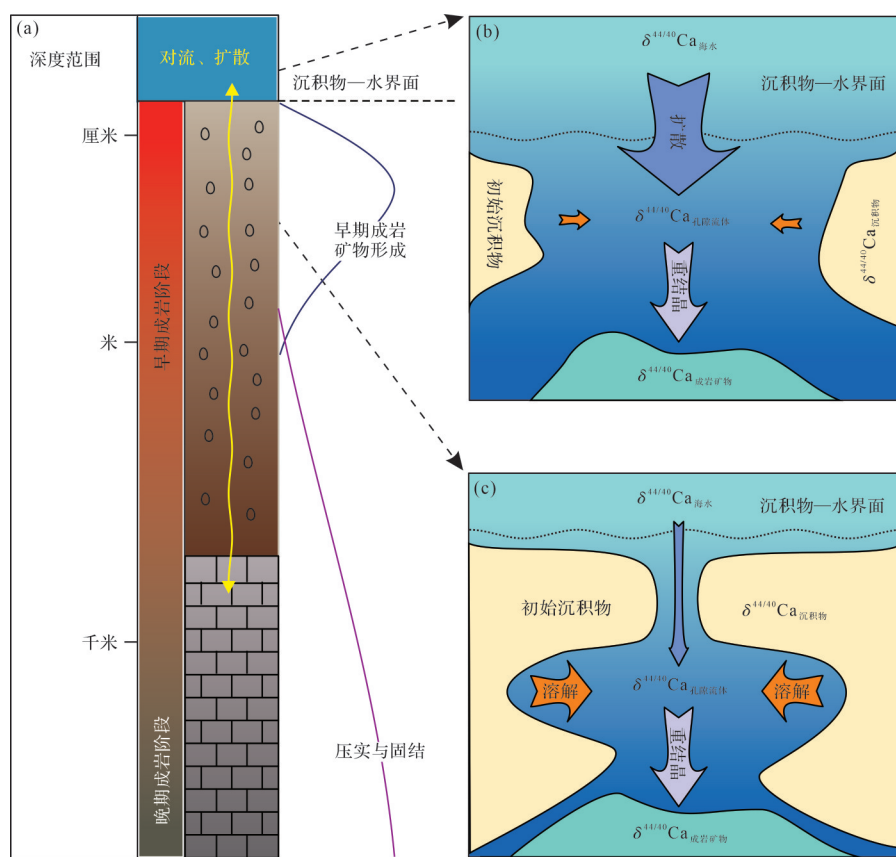


图5 流体缓冲和沉积物缓冲成岩作用示意图(据文献[118]修改)

(a)成岩作用示意图;(b)流体缓冲模式;(c)沉积物缓冲模式;箭头大小代表溶质通量大小

Fig.5 Fluid/sediment-buffered diagenetic alteration (modified from reference [118])

(a) schematic diagram of diagenesis; (b) fluid-buffered condition; and (c) sediment-buffered condition. Arrows indicate fluxes of the solute

3.3 揭示古海洋钙循环及其演化

精准重建古海洋钙循环,有助于揭示地球表层的地质过程及其演变^[5,37,128]。地球表层系统的演变,可以导致海洋钙源—汇的类型、输入与输出通量及其同位素组成发生变化,进而引起海水 Ca^{2+} 浓度和钙同位素值的变化(图3)。显生宙时期海水钙同位素的长周期演化,被认为响应了“文石海—方解石海”的转变^[38]。地质历史时期海水 Mg/Ca 比值的高低变化,导致碳酸盐矿物沉积分别以文石或方解石为主导,即“文石海”(Mg/Ca>2)或“方解石海”(Mg/Ca<2)^[127]。由于文石和方解石与海水的钙同位素分馏值不同^[65],二者沉积通量的差异可导致碳酸盐岩钙汇的钙同位素组成发生变化,进而对海水的钙同位素值产生影响:文石海时期海水倾向于具有更高的钙同位素值特征,方解石海时期则反之(图7)。

另一方面,地质历史时期海水钙同位素值的短期快速波动,可能响应气候—环境的变化。例如,强烈的火山活动(如大火成岩省事件)、海底甲烷的释

放等可向大气快速输入大量温室气体并导致全球变暖,进而增强大陆化学风化强度以及具有轻钙同位素特征的陆源钙的输入通量,驱动海水钙同位素值的变化^[40]。另一方面,大气 CO_2 浓度升高,可降低海洋总体的pH值以及碳酸盐矿物的饱和度,促进具有轻钙同位素特征的碳酸盐矿物的溶解量增加、埋藏量减小,进而驱动海水钙同位素值下降^[42]。全球气候变化背景下,海平面快速大幅度上升可导致碳酸盐岩台地淹没,海平面快速大幅度下降可导致碳酸盐岩台地暴露风化,进而影响碳酸盐岩的风化输入及其埋藏的钙通量,驱动海洋钙循环的变化^[99,129]。气候变化导致深部海水上涌,可增强海洋表层钙质生物的生产力,提升碳酸盐工厂的规模和碳酸盐岩的沉积通量,驱动海水 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值升高^[30]。因此,重大地质历史转折时期,地球表层系统发生了重大变化,海洋钙循环如何响应,受到广泛的关注。其中,成冰纪—埃迪卡拉纪(Cryogenian-Ediacaran),二叠纪—三叠纪(Permian-Triassic, P-T)、新生代古新世—始新世极热

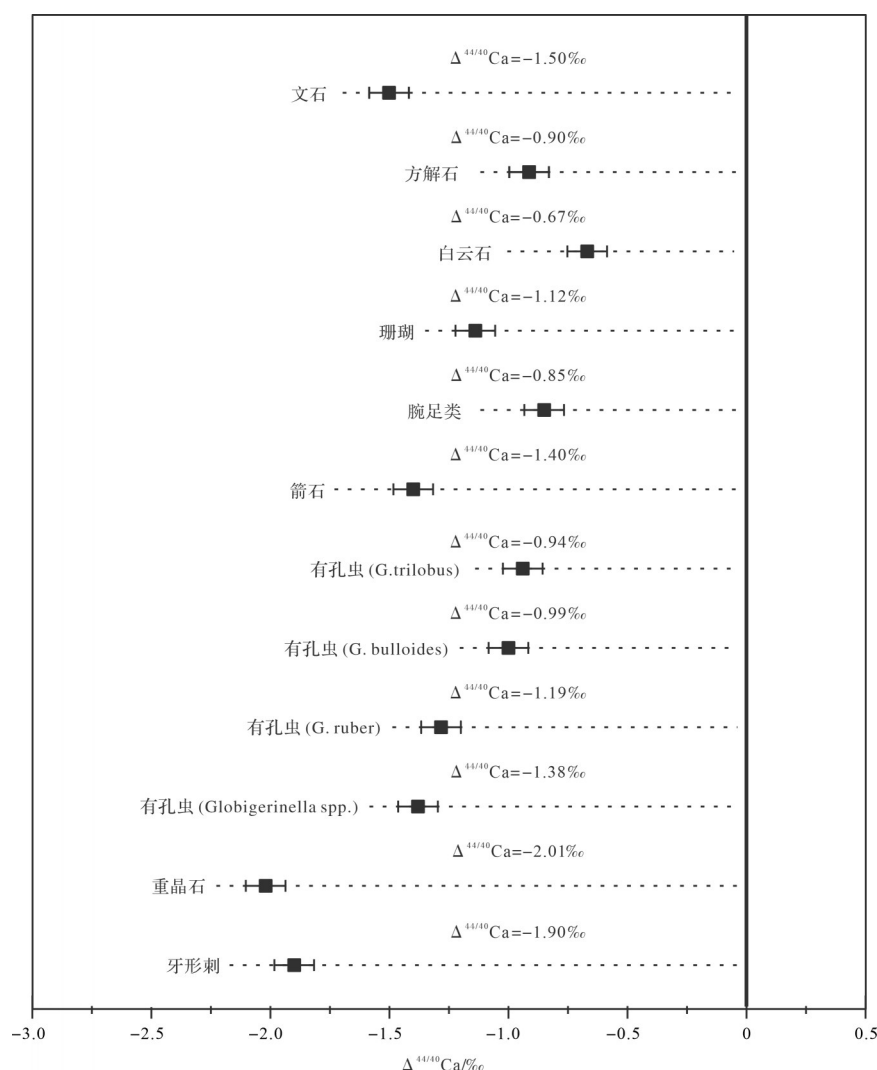


图6 不同类型沉积物样品与溶液或海水间的钙同位素分馏关系

$\Delta^{44/40}\text{Ca} = \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{样品}} - \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{溶液/海水}}$; 黑色直线指示 $\Delta^{44/40}\text{Ca} = 0\text{‰}$, 表明样品与溶液/海水间无分馏; 数据来源: 文石^[10,65], 方解石^[10,65], 白云石^[1,26-27], 珊瑚^[102], 腕足类^[38], 箭石^[39,41], 有孔虫^[108,124], 重晶石^[44,63,88], 牙形刺^[34]

Fig.6 Calcium isotope fractionation between sedimentary samples and solution/seawater

The black line represents $\Delta^{44/40}\text{Ca} (= \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{sample}} - \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{seawater/fluid}}) = 0\text{‰}$. Data from references: aragonite^[10,65], calcite^[10,65], dolomite^[1,26-27], corals^[102], brachiopods^[38], belemnite^[39,41], forams^[108,124], barite^[44,63,88], and conodonts^[34]

事件 (Paleocene-Eocene Thermal Maximum, PETM) 三个关键时段的海洋钙循环演化具有代表性, 值得了解借鉴。

众所周知, 成冰纪雪球地球结束之后, 埃迪卡拉纪最初期全球广泛沉积盖帽碳酸盐岩, 并以碳同位素负偏为特征^[130]。围绕其成因, 前人开展了大量研究, 并在全球海水化学特性与成岩作用成因方面, 展开了激烈的争论^[29,45,129,131-133]。碳酸盐岩钙同位素, 结合其他同位素体系, 为揭示该时期相关地质过程, 提供了重要的约束。中国扬子地区和塔里木地区、非洲纳米比亚、加拿大西北部、巴西等地的盖帽碳酸盐岩的钙同位素值整体呈现约-0.7‰的偏移, 暗示具有全

球性特征^[29,45,129,131-133]。由于普遍认为 Marinoan 雪球地球结束后全球化学风化强度剧烈增加, 此钙同位素负偏事件被归因于风化作用导致大量输入具有轻钙同位素特征的 Ca^{2+} 至海洋, 改变了全球海洋钙储库的性质和同位素特征^[129,132]。然而, 有学者通过不同剖面盖帽碳酸盐岩的 Ca-Sr 同位素研究认为, 该时期强烈的风化作用导致的 Ca 输入只影响了浅海区域, 而非整个海洋^[29]。此外, 也有学者通过盖帽白云岩 Ca-Mg-C 同位素综合研究认为, 此钙同位素负偏事件源于初始沉积物中原生文石 (通常具有较低的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值) 的贡献, 为其提供了新的成因解释^[45]。综上, Marinoan 雪球地球结束后全球钙循环可能发生了一

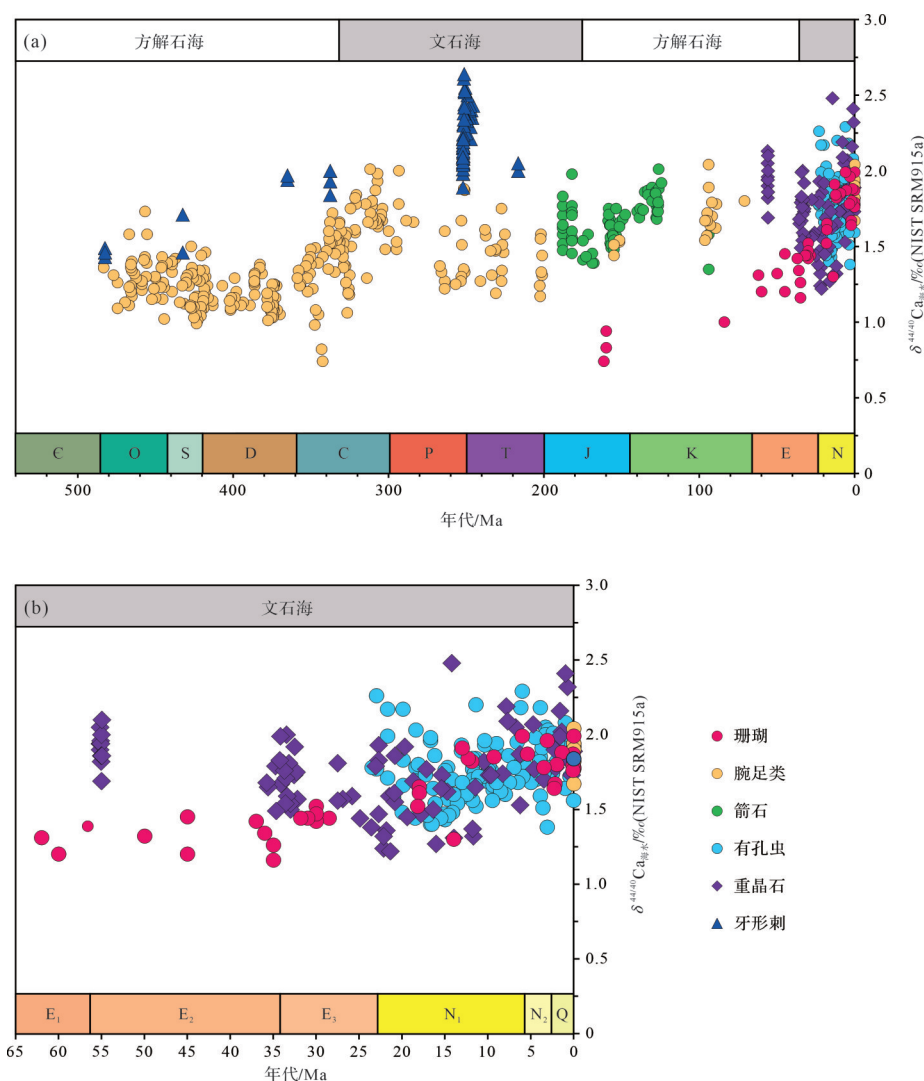


图7 显生宙时期海水钙同位素值厘定或其演化趋势重建

(a)显生宙时期总体分布情况;(b)新生代时期的分布情况;文石海—方解石海划分参考[34,127]。注意:海水值由测试数据经分馏关系(图6)转换而来,并统一至NIST SRM915a标准(表1)。由于深时 $\Delta^{44/40}\text{Ca}$ ($=\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{样品}}-\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{海水}}$)存在不确定性,潜在影响厘定的 $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{海水}}$ 值和重建趋势。数据来源:珊瑚^[102],腕足类^[38],箭石^[39,41],有孔虫^[108,124],重晶石^[44,63,88],牙形刺^[32,34,109]

Fig.7 Reconstruction and secular trend of seawater calcium isotope values in the Phanerozoic Eon

(a) distribution of seawater calcium isotope values in the Phanerozoic; (b) distribution of seawater calcium isotope values in the Cenozoic. The division of aragonite sea or calcite sea is from references [34,127]. Note: Seawater calcium isotope values are converted from measured data via fractionation relationships (Fig.6) and unified to the NIST SRM915a standard (Table 1). The reconstructed $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{seawater}}$ values are affected by the uncertainty of $\Delta^{44/40}\text{Ca}$ in deep time. Data from references: corals^[102], brachiopods^[38], belemnite^[39,41], forams^[108,124], barite^[44,63,88], conodonts^[32,34,109]

定程度的扰动,并叠加了区域或成岩作用的信号。

二叠纪—三叠纪界线(Permian-Triassic Boundary, PTB)附近的生物灭绝事件导致生物多样性遭受极其严重的损失,其海洋环境特征备受关注。全球PTB附近的碳酸盐岩普遍呈现明显的碳同位素负偏特征,并在中国华南、阿曼、土耳其、意大利等地识别出钙同位素的负偏趋势^[42,103-104]。对于PTB的C-Ca同位素负偏事件,部分学者认为反映了全球海洋钙循环过程的变化^[32,42,109]。例如,Payne *et al.*^[42]通过箱式模型

研究认为,西伯利亚大火成岩省向大气释放大量 CO_2 ,导致强烈的海洋酸化及大量具有轻钙同位素特征的碳酸盐岩溶解,驱使海水 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值降低。然而,中国和土耳其PTB不同剖面的碳酸盐岩的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值总体存在约0.3‰的差值,且 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 和 Sr/Ca 之间呈现明显的负相关关系,据此推测该钙同位素负偏并非源于全球海水钙同位素的变化,更可能源于原生文石与方解石等矿物经历了早期成岩作用^[103]。另一方面,通过对中国华南地区PTB相关剖面的牙形刺研

究发现,其 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值呈现明显的负偏趋势,进一步支持海水钙同位素及海洋钙循环发生了变化^[32,109]。总体来看,不同PTB剖面碳酸盐岩钙同位素的变化样式具有一定的时空差异,部分可能受到了成岩作用的影响,但是整体上仍响应了该时期全球海洋钙循环的扰动。

新生代PETM事件是以大气 CO_2 浓度和全球平均温度快速增加、海洋生物大规模灭绝为特征的全球性事件,对于理解全球变暖具有重要参考价值^[134]。PETM时期,海洋—大气系统被认为快速注入了巨量轻碳,导致海相和陆相碳酸盐岩的碳同位素负偏程度为 $-7\text{‰}\sim-2\text{‰}$ ^[135]。由于全球气候变暖可能导致大陆风化作用增强、海洋酸化程度增加,因此这一时期海洋钙循环如何响应,备受关注。前人通过LOSCAR (Long Term Ocean-atmosphere-sediment Carbon Cycle Reservoir Model)模型对PETM时期海洋钙循环进行模拟研究发现^[43]:在PETM时期大陆风化与海洋酸化作用增强的背景下,海水 Ca^{2+} 浓度的极端增幅小于2%,其 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值波动小于 0.05‰ ,海洋钙循环无显著变化。基于太平洋两处深海岩心的研究发现,PETM时期部分海洋重晶石样品的钙同位素值受到了早期成岩孔隙流体的影响,但是其余重晶石样品所记录的海水 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值整体无明显变化,同样不支持全球海洋钙循环的强烈扰动^[44]。同时,上述两处岩心PETM时期碳酸盐岩的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值分别显著增加或无明显变化,呈现不同的演化趋势,推测可能不同程度地响应了海洋酸化导致的碳酸盐补偿深度的波动,以及成岩过程中碳酸盐矿物与孔隙流体的相互作用^[44]。因此,在PETM时期全球快速增温的背景下,海洋钙循环总体扰动程度有限,海水钙同位素值总体保持稳定。

4 结论与展望

钙同位素是直接示踪钙循环及其相关地质过程的核心工具,近年日益成为(古)海洋研究的重要方法。目前,通过对无机成因或生物成因碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐等矿物体系的研究,对其钙同位素分馏机理及影响因素的认识,取得了巨大的进步。同时,海洋钙源—汇的类型,输入与输出通量及钙同位素组成等方面已得到初步的厘定,建立了现今海洋钙循环的基本框架。在此基础上,钙同位素已被广泛应用于碳酸盐岩成岩作用评估、古海水钙同位素特征

厘定、古海洋钙循环及其演化重建等重要科学问题,为理解地质历史时期环境—生物的演化提供了重要的约束。未来,针对古海洋研究需求,钙同位素在以下方面值得进一步发展:(1)从低丰度、高精度、高分辨率角度,继续提升钙同位素的分析测试能力,并开发原位微区分析测试方法;(2)深入研究表生过程无机和生物作用下钙同位素的分馏机理,不断精准和精细地重建深时海水的钙同位素特征,完善其演化曲线;(3)加强对古今海洋钙循环的源—汇通量、钙同位素特征及其影响因素的研究,基于多指标和定量模型综合解译深时海洋钙循环及其地质过程。

致谢 感谢审稿专家对文章提出的宝贵修改意见。

参考文献(References)

- [1] Gussone N, Schmitt A D, Heuser A, et al. Calcium stable isotope geochemistry[M]. Berlin: Springer, 2016: 1-260.
- [2] DePaolo D J. Calcium isotopic variations produced by biological, kinetic, radiogenic and nucleosynthetic processes[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2004, 55(1): 255-288.
- [3] Fantle M S, Tipper E T. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope proxy[J]. Earth-Science Reviews, 2014, 129: 148-177.
- [4] Griffith E M, Fantle M S. Calcium isotopes[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2021: 1-28.
- [5] Fantle M S. Evaluating the Ca isotope proxy[J]. American Journal of Science, 2010, 310(3): 194-230.
- [6] Chakrabarti R, Mondal S, Jacobson A D, et al. Review of techniques, challenges, and new developments for calcium isotope ratio measurements[J]. Chemical Geology, 2021, 581: 120398.
- [7] Dai W, Moynier F, Paquet M, et al. Calcium isotope measurements using a collision cell (CC)-MC-ICP-MS[J]. Chemical Geology, 2022, 590: 120688.
- [8] 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]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(7): 1375-1382.
- [9] Lemarchand D, Wasserburg G J, Papanastassiou D A. Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(22): 4665-4678.
- [10] 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 and Planetary Science Letters, 2004, 222(2): 615-624.
- [11] DePaolo D J. Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite from aqueous solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75

- (4): 1039-1056.
- [12] Nielsen L C, DePaolo D J, De Yoreo J J. Self-consistent ion-by-ion growth model for kinetic isotopic fractionation during calcite precipitation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 86: 166-181.
- [13] 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(10): 2524-2546.
- [14] Blättler C L, Miller N R, Higgins J A. Mg and Ca isotope signatures of authigenic dolomite in siliceous deep-sea sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 419: 32-42.
- [15] Blättler C L, Hong W L, Kirsimäe K, et al. Small calcium isotope fractionation at slow precipitation rates in methane seep authigenic carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 298: 227-239.
- [16] Kang J T, Ionov D A, Liu F, et al. Calcium isotopic fractionation in mantle peridotites by melting and metasomatism and Ca isotope composition of the bulk silicate earth [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 474: 128-137.
- [17] Liu F, Li X, Wang G Q, et al. Marine carbonate component in the mantle beneath the southeastern Tibetan Plateau: Evidence from magnesium and calcium isotopes [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2017, 122(12): 9729-9744.
- [18] Dai W, Wang Z C, Liu Y S, et al. Calcium isotope compositions of mantle pyroxenites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 270: 144-159.
- [19] Chen C F, Ciazela J, Li W, et al. Calcium isotopic compositions of oceanic crust at various spreading rates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 278: 272-288.
- [20] Sun J, Zhu X K, Belshaw N S, et al. Ca isotope systematics of carbonatites: Insights into carbonatite source and evolution [J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2021, 17: 11-15.
- [21] 刘占民, 刘丛强, 韩贵琳, 等. 钙同位素方法在环境地球化学研究中的应用与进展 [J]. *地球与环境*, 2005, 33(1): 71-78. [Liu Zhanmin, Liu Congqiang, Han Guilin, et al. Advances in applications of calcium isotopes in environmental geochemistry research [J]. *Earth and Environment*, 2005, 33(1): 71-78.]
- [22] 李亮, 蒋少涌. 钙同位素地球化学研究进展 [J]. *中国地质*, 2008, 35(6): 1088-1100. [Li Liang, Jiang Shaoyong. Advance in calcium isotope geochemistry [J]. *Geology in China*, 2008, 35(6): 1088-1100.]
- [23] 吴能友, 张必东, 郭黛黛. 海洋钙同位素分馏机制及其古海洋学应用 [J]. *地球科学进展*, 2015, 30(4): 433-444. [Wu Nengyou, Zhang Bidong, Guo Daidai. Fractionation mechanism and paleoceanographic applications of calcium isotopes in marine settings [J]. *Advances in Earth Science*, 2015, 30(4): 433-444.]
- [24] 祝红丽, 张兆峰, 刘峪菲, 等. 钙同位素地球化学综述 [J]. *地学前缘*, 2015, 22(5): 44-53. [Zhu Hongli, Zhang Zhaofeng, Liu Yufei, et al. Calcium isotope geochemistry review [J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 44-53.]
- [25] 童铄云, 冯兰平, 刘金存, 等. 钙同位素分析测试技术进展 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2016, 35(3): 487-496. [Tong Shuoyun, Feng Lanping, Liu Jincun, et al. A review on the development of Ca isotope analytical techniques [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2016, 35(3): 487-496.]
- [26] Wang S H, Yan W, Magalhães H V, et al. Calcium isotope fractionation and its controlling factors over authigenic carbonates in the cold seeps of the northern South China Sea [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(11): 1325-1332.
- [27] Wang S H, Yan W, Magalhães H V, et al. Factors influencing methane-derived authigenic carbonate formation at cold seep from southwestern Dongsha area in the northern South China Sea [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(5): 2087-2094.
- [28] Chen X F, Deng W F, Zhu H L, et al. Assessment of coral $\delta^{44/40}\text{Ca}$ as a paleoclimate proxy in the Great Barrier Reef of Australia [J]. *Chemical Geology*, 2016, 435: 71-78.
- [29] Wei G Y, Hood A V S, Chen X, et al. Ca and Sr isotope constraints on the formation of the Marinoan cap dolostones [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 511: 202-212.
- [30] Zhao H, Dahl T W, Chen Z Q, et al. Anomalous marine calcium cycle linked to carbonate factory change after the Smithian Thermal Maximum (Early Triassic) [J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 211: 103418.
- [31] Cui Y, Zhang F F, Wang J Y, et al. Marine anoxia and ocean acidification during the end-Permian extinction: An integrated view from $\delta^{238}\text{U}$ and $\delta^{44/40}\text{Ca}$ proxies and earth system modeling [M]//Ernst R E, Dickson A J, Bekker A. Large igneous provinces: A driver of global environmental and biotic changes. Hoboken: Wiley, 2021: 325-340.
- [32] Song H J, Song H Y, Tong J N, et al. Conodont calcium isotopic evidence for multiple shelf acidification events during the Early Triassic [J]. *Chemical Geology*, 2021, 562: 120038.
- [33] Fantle M S, Ridgwell A. Towards an understanding of the Ca isotopic signal related to ocean acidification and alkalinity overshoots in the rock record [J]. *Chemical Geology*, 2020, 547: 119672.
- [34] le Houedec S, McCulloch M, Trotter J, et al. Conodont apatite $\delta^{88/86}\text{Sr}$ and $\delta^{44/40}\text{Ca}$ compositions and implications for the evolution of Palaeozoic to Early Mesozoic seawater [J]. *Chemical Geology*, 2017, 453: 55-65.
- [35] Erhardt A M, Turchyn A V, Bradbury H J, et al. The calcium isotopic composition of carbonate hardground cements: A new record of changes in ocean chemistry? [J]. *Chemical Geology*, 2020, 540: 119490.
- [36] 周锡强, 陈代钊, 刘牧, 等. 中国沉积学发展战略: 沉积地球化学研究现状与展望 [J]. *沉积学报*, 2017, 35(6): 1293-1316.

- [Zhou Xiqiang, Chen Daizhao, Liu Mu, et al. The future of sedimentology in China: A review and perspective of sedimentary geochemistry [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2017, 35 (6): 1293-1316.]
- [37] Gussone N, Ahm A S C, Lau K V, et al. Calcium isotopes in deep time: Potential and limitations [J]. *Chemical Geology*, 2020, 544: 119601.
- [38] 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(21): 5117-5134.
- [39] 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 and Planetary Science Letters*, 2007, 253(1/2): 96-111.
- [40] Blättler C L, Jenkyns H C, Reynard L M, et al. Significant increases in global weathering during Oceanic Anoxic Events 1a and 2 indicated by calcium isotopes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 309(1/2): 77-88.
- [41] Blättler C L, Henderson G M, Jenkyns H C. Explaining the Phanerozoic Ca isotope history of seawater [J]. *Geology*, 2012, 40(9): 843-846.
- [42] Payne J L, Turchyn A V, Paytan A, et al. Calcium isotope constraints on the end-Permian mass extinction [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, 107(19): 8543-8548.
- [43] Komar N, Zeebe R E. Oceanic calcium changes from enhanced weathering during the Paleocene-Eocene thermal maximum: No effect on calcium-based proxies [J]. *Paleoceanography*, 2011, 26(3): PA3211.
- [44] Griffith E M, Fantle M S, Eisenhauer A, et al. Effects of ocean acidification on the marine calcium isotope record at the Paleocene-Eocene Thermal Maximum [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 419: 81-92.
- [45] Ahm A S C, Maloof A C, Macdonald F A, et al. An early diagenetic deglacial origin for basal Ediacaran "cap dolostones" [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 506: 292-307.
- [46] Ahm A S C, Bjerrum C J, Blättler C L, et al. Quantifying early marine diagenesis in shallow-water carbonate sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 236: 140-159.
- [47] Higgins J A, Blättler C L, Lundstrom E A, et al. Mineralogy, early marine diagenesis, and the chemistry of shallow-water carbonate sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 220: 512-534.
- [48] Busch J F, Hodgin E B, Ahm A S C, et al. Global and local drivers of the Ediacaran Shuram carbon isotope excursion [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2022, 579: 117368.
- [49] Ahm A S C, Bjerrum C J, Hoffman P F, et al. The Ca and Mg isotope record of the Cryogenian Trezona carbon isotope excursion [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 568: 117002.
- [50] de Laeter J R, Böhlke J K, de Bièvre P J, et al. Atomic weights of the elements: Review 2000 [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2003, 75(6): 683-800.
- [51] Becker J S, Füllner K, Seeling U D, et al. Measuring magnesium, calcium and potassium isotope ratios using ICP-QMS with an octopole collision cell in tracer studies of nutrient uptake and translocation in plants [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 390(2): 571-578.
- [52] Russell W A, Papanastassiou D A, Tombrello T A. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(8): 1075-1090.
- [53] 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]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14(12): 1835-1838.
- [54] Tacail T, Télouk P, Balter V. Precise analysis of calcium stable isotope variations in biological apatites using laser ablation MC-ICPMS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(1): 152-162.
- [55] Zhang W, Hu Z C, Liu Y S, et al. *In situ* calcium isotopic ratio determination in calcium carbonate materials and calcium phosphate materials using laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 2019, 522: 16-25.
- [56] Hippler D, Schmitt A D, Gussone N, et al. Calcium isotopic composition of various reference materials and seawater [J]. *Geostandards Newsletter*, 2003, 27(1): 13-19.
- [57] Amini M, Eisenhauer A, Böhm F, et al. Calcium isotope ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) fractionation along hydrothermal pathways, Logatchev field (Mid-Atlantic Ridge, 14°45'N) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(16): 4107-4122.
- [58] Heuser A, Eisenhauer A. The calcium isotope composition ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) of NIST SRM 915b and NIST SRM 1486 [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2008, 32(3): 311-315.
- [59] Reynard L M, Henderson G M, Hedges R E M. Calcium isotopes in archaeological bones and their relationship to dairy consumption [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2011, 38(3): 657-664.
- [60] Holmden C, Papanastassiou D A, Blanchon P, et al. $\delta^{44/40}\text{Ca}$ variability in shallow water carbonates and the impact of submarine groundwater discharge on Ca-cycling in marine environments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 83: 179-194.
- [61] Morgan J L L, Skulan J L, Gordon G W, et al. Rapidly assessing changes in bone mineral balance using natural stable calcium isotopes [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(25): 9989-9994.
- [62] 刘芳. 钙同位素分析方法及其地质应用:以腾冲火山岩和粤

- 北碳酸盐风化壳为例[D]. 广州:中国科学院广州地球化学研究所, 2018: 1-153. [Liu Fang. Calcium isotope analytical method and geological applications: Case studies on Tengchong volcanic rocks and the weathering crust in northern Guangdong [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2018: 1-153.]
- [63] Griffith E M, Paytan A, Caldeira K, et al. A dynamic marine calcium cycle during the past 28 million years [J]. *Science*, 2008, 322(5908): 1671-1674.
- [64] Blättler C L, Higgins J A. Calcium isotopes in evaporites record variations in Phanerozoic seawater SO_4 and Ca [J]. *Geology*, 2014, 42(8): 711-714.
- [65] Gussone N, Böhm F, Eisenhauer A, et al. Calcium isotope fractionation in calcite and aragonite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(18): 4485-4494.
- [66] Crockford P W, Kunzmann M, Blättler C L, et al. Reconstructing Neoproterozoic seawater chemistry from early diagenetic dolomite [J]. *Geology*, 2021, 49(4): 442-446.
- [67] Tang J W, Dietzel M, Böhm F, et al. $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ and $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ fractionation during inorganic calcite formation: II. Ca isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(15): 3733-3745.
- [68] Tang J W, Niedermayr A, Köhler S J, et al. $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ and $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ fractionation during inorganic calcite formation: III. Impact of salinity/ionic strength [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 77: 432-443.
- [69] Alkhatib M, Eisenhauer A. Calcium and strontium isotope fractionation during precipitation from aqueous solutions as a function of temperature and reaction rate; II. Aragonite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 209: 320-342.
- [70] Alkhatib M, Eisenhauer A. Calcium and strontium isotope fractionation in aqueous solutions as a function of temperature and reaction rate; I. Calcite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 209: 296-319.
- [71] Gussone N, Langer G, Geisen M, et al. Calcium isotope fractionation in coccoliths of cultured *Calcidiscus leptoporus*, *Heliosphaera carteri*, *Syracosphaera pulchra* and *Umbilicosphaera foliosa* [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 260(3/4): 505-515.
- [72] Inoue M, Gussone N, Koga Y, et al. Controlling factors of Ca isotope fractionation in scleractinian corals evaluated by temperature, pH and light controlled culture experiments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 167: 80-92.
- [73] Zhu P, Macdougall J D. Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(10): 1691-1698.
- [74] 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(19): 4299-4309.
- [75] Gussone N, Hönisch B, Heuser A, et al. A critical evaluation of calcium isotope ratios in tests of planktonic foraminifers [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(24): 7241-7255.
- [76] Hippler D, Kozdon R, Darling K F, et al. Calcium isotopic composition of high-latitude proxy carrier *Neogloboquadrina pachyderma* (sin.) [J]. *Biogeosciences*, 2009, 6(1): 1-14.
- [77] Kısakürek B, Eisenhauer A, Böhm F, et al. Controls on calcium isotope fractionation in cultured planktic foraminifera, *Globigerinoides ruber* and *Globigerinella siphonifera* [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(2): 427-443.
- [78] 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 and Planetary Science Letters*, 2005, 232(1/2): 51-66.
- [79] Böhm F, Gussone N, Eisenhauer A, et al. Calcium isotope fractionation in modern scleractinian corals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(17): 4452-4462.
- [80] Gussone N, Langer G, Thoms S, et al. Cellular calcium pathways and isotope fractionation in *Emiliania huxleyi* [J]. *Geology*, 2006, 34(8): 625-628.
- [81] Langer G, Gussone N, Nehrke G, et al. Calcium isotope fractionation during coccolith formation in *Emiliania huxleyi*: Independence of growth and calcification rate [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(5): Q05007.
- [82] Hippler D, Witbaard R, van Aken H M, et al. Exploring the calcium isotope signature of *Arctica islandica* as an environmental proxy using laboratory- and field-cultured specimens [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, 373: 75-87.
- [83] Hoffmann R, Riechelmann S, Liebetrau V, et al. Calcium isotope values of modern and fossil cephalopod shells: Trophic level or proxy for seawater geochemistry? [J]. *Chemical Geology*, 2021, 583: 120466.
- [84] von Allmen K, Nägler T F, Pettke T, et al. Stable isotope profiles (Ca, O, C) through modern brachiopod shells of *T. septentrionalis* and *G. vitreus*: Implications for calcium isotope paleo-ocean chemistry [J]. *Chemical Geology*, 2010, 269(3/4): 210-219.
- [85] Bradbury H J, Halloran K H, Lin C Y, et al. Calcium isotope fractionation during microbially induced carbonate mineral precipitation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 277: 37-51.
- [86] Hensley T M. Calcium isotopic variation in marine evaporites and carbonates: Applications to Late Miocene Mediterranean brine chemistry and Late Cenozoic calcium cycling in the oceans [D]. La Jolla: Scripps Institution of Oceanography, University of California, 2006: 1-124.
- [87] Harouaka K, Eisenhauer A, Fantle M S. Experimental investigation of Ca isotopic fractionation during abiotic gypsum precipi-

- tation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 129: 157-176.
- [88] Griffith E M, Paytan A, Eisenhauer A, et al. Seawater calcium isotope ratios across the Eocene-Oligocene transition[J]. *Geology*, 2011, 39(7): 683-686.
- [89] Griffith E M, Schauble E A, Bullen T D, et al. Characterization of calcium isotopes in natural and synthetic barite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(23): 5641-5658.
- [90] Soudry D, Glenn C R, Nathan Y, et al. Evolution of Tethyan phosphogenesis along the northern edges of the Arabian-African shield during the Cretaceous-Eocene as deduced from temporal variations of Ca and Nd isotopes and rates of P accumulation [J]. *Earth-Science Reviews*, 2006, 78(1/2): 27-57.
- [91] 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(14): 2607-2614.
- [92] Arning E T, Lückge A, Breuer C, et al. Genesis of phosphorite crusts off Peru [J]. *Marine Geology*, 2009, 262 (1/2/3/4): 68-81.
- [93] Skulan J, DePaolo D J, Owens T L. Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(12): 2505-2510.
- [94] 刘康,周锡强,江茂生. 牙形刺氧同位素古温度计:研究进展与展望[J]. *沉积学报*, 2022, 40(2): 396-409. [Liu Kang, Zhou Xiqiang, Jiang Maosheng. Oxygen isotope palaeothermometry of conodont apatite: A review[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2022, 40(2): 396-409.]
- [95] Sarmiento J L, Gruber N. *Ocean biogeochemical dynamics* [M]. Princeton: Princeton University Press, 2006: 1-503.
- [96] Jacobson A D, Holmden C. $\delta^{44}\text{Ca}$ evolution in a carbonate aquifer and its bearing on the equilibrium isotope fractionation factor for calcite[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 270 (3/4): 349-353.
- [97] Berner E K, Berner R A. *Global environment: Water, air, and geochemical cycles* [M]. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1996: 1-376.
- [98] Adloff M, Ridgwell A, Monteiro F M, et al. Inclusion of a suite of weathering tracers in the cGENIE Earth system model-muffin release v. 0.9.23 [J]. *Geoscientific Model Development*, 2021, 14(7): 4187-4223.
- [99] Wang J Y, Jacobson A D, Zhang H, et al. Coupled $\delta^{44/40}\text{Ca}$, $\delta^{88/86}\text{Sr}$, and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ geochemistry across the end-Permian mass extinction event[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 262: 143-165.
- [100] Pruss S B, Blättler C L, Macdonald F A, et al. Calcium isotope evidence that the earliest metazoan biomineralizers formed aragonite shells[J]. *Geology*, 2018, 46(9): 763-766.
- [101] Fantle M S. Calcium isotopic evidence for rapid recrystallization of bulk marine carbonates and implications for geochemical proxies [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 148: 378-401.
- [102] Gothmann A M, Bender M L, Blättler C L, et al. Calcium isotopes in scleractinian fossil corals since the Mesozoic: Implications for vital effects and biomineralization through time [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 444: 205-214.
- [103] Lau K V, Maher K, Brown S T, et al. The influence of seawater carbonate chemistry, mineralogy, and diagenesis on calcium isotope variations in Lower-Middle Triassic carbonate rocks[J]. *Chemical Geology*, 2017, 471: 13-37.
- [104] Silva-Tamayo J C, Lau K V, Jost A B, et al. Global perturbation of the marine calcium cycle during the Permian-Triassic transition[J]. *GSA Bulletin*, 2018, 130(7/8): 1323-1338.
- [105] Immenhauser A, Nægler 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]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 215(3/4): 221-237.
- [106] Steuber T, Buhl D. Calcium-isotope fractionation in selected modern and ancient marine carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(22): 5507-5521.
- [107] Hippler D, Eisenhauer A, Nægler T F. Tropical Atlantic SST history inferred from Ca isotope thermometry over the last 140ka[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(1): 90-100.
- [108] Sime N G, De La Rocha C L, Tipper E T, et al. Interpreting the Ca isotope record of marine biogenic carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(16): 3979-3989.
- [109] Hinojosa J L, Brown S T, Chen J, et al. Evidence for end-Permian ocean acidification from calcium isotopes in biogenic apatite[J]. *Geology*, 2012, 40(8): 743-746.
- [110] Sulpis O, Jeansson E, Dinuer A, et al. Calcium carbonate dissolution patterns in the ocean [J]. *Nature Geoscience*, 2021, 14(6): 423-428.
- [111] Shields G A, Mills B J W, Zhu M Y, et al. Unique Neoproterozoic carbon isotope excursions sustained by coupled evaporite dissolution and pyrite burial [J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12(10): 823-827.
- [112] de la Rocha C L, DePaolo D J. Isotopic evidence for variations in the marine calcium cycle over the Cenozoic[J]. *Science*, 2000, 289(5482): 1176-1178.
- [113] Tipper E T, Gaillardet J, Galy A, et al. Calcium isotope ratios in the world's largest rivers: A constraint on the maximum imbalance of oceanic calcium fluxes[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, 24(3): GB3019.
- [114] Griffith E M, Schmitt A D, Andrews M G, et al. Elucidating modern geochemical cycles at local, regional, and global scales using calcium isotopes[J]. *Chemical Geology*, 2020, 534: 119445.
- [115] Cenko-Tok B, Chabaux F, Lemarchand D, et al. The impact

- of water-rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil- and stream waters of a small, forested catchment (the Strengbach case) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(8): 2215-2228.
- [116] Milliman J D. Production and accumulation of calcium carbonate in the ocean: Budget of a nonsteady state [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1993, 7(4): 927-957.
- [117] Schmitt A D, Chabaux F, Stille P. The calcium riverine and hydrothermal isotopic fluxes and the oceanic calcium mass balance [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 213(3/4): 503-518.
- [118] Fantle M S, Barnes B D, Lau K V. The role of diagenesis in shaping the geochemistry of the marine carbonate record [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2020, 48(1): 549-583.
- [119] Bradbury H J, Turchyn A V. Calcium isotope fractionation in sedimentary pore fluids from ODP Leg 175: Resolving carbonate recrystallization [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 236: 121-139.
- [120] James D H, Bradbury H J, Antler G, et al. Assessing sedimentary boundary layer calcium carbonate precipitation and dissolution using the calcium isotopic composition of pore fluids [J]. *Frontiers in Earth Science*, 2021, 9: 601194.
- [121] Fantle M S, Higgins J. The effects of diagenesis and dolomitization on Ca and Mg isotopes in marine platform carbonates: Implications for the geochemical cycles of Ca and Mg [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 142: 458-481.
- [122] Ahm A S, Husson J. Local and global controls on carbon isotope chemostratigraphy [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2022: 1-28.
- [123] Fantle M S, DePaolo D J. Variations in the marine Ca cycle over the past 20 million years [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237(1/2): 102-117.
- [124] Heuser A, Eisenhauer A, Böhm F, et al. Calcium isotope ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) variations of Neogene planktonic foraminifera [J]. *Paleoceanography*, 2005, 20(2): PA2013.
- [125] Zhou X Q, Chen D Z, Dong S F, et al. Diagenetic barite deposits in the Yurtus Formation in Tarim Basin, NW China: Implications for barium and sulfur cycling in the earliest Cambrian [J]. *Precambrian Research*, 2015, 263: 79-87.
- [126] 周锡强, 遇昊, 黄泰誉, 等. 重晶石沉积类型及成因评述: 兼论扬子地区下寒武统重晶石的富集机制 [J]. *沉积学报*, 2016, 34(6): 1044-1056. [Zhou Xiqiang, Yu Hao, Huang Taiyu, et al. Genetic classification of sedimentary barites and discussion on the origin of the Lower Cambrian barite-rich deposits in the Yangtze Block, South China [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2016, 34(6): 1044-1056.]
- [127] Stanley S M, Hardie L A. Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1998, 144(1/2): 3-19.
- [128] Farkaš J, Frýda J, Holmden C. Calcium isotope constraints on the marine carbon cycle and CaCO_3 deposition during the Late Silurian (Ludfordian) positive $\delta^{13}\text{C}$ excursion [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 451: 31-40.
- [129] Kasemann S A, von Strandmann P A E P, Prave A R, et al. Continental weathering following a Cryogenian glaciation: Evidence from calcium and magnesium isotopes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 396: 66-77.
- [130] 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.
- [131] Sawaki Y, Tahata M, Ohno T, et al. The anomalous Ca cycle in the Ediacaran ocean: Evidence from Ca isotopes preserved in carbonates in the Three Gorges area, South China [J]. *Gondwana Research*, 2014, 25(3): 1070-1089.
- [132] 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 and Planetary Science Letters*, 2005, 231(1/2): 73-86.
- [133] Silva-Tamayo J C, Nägler T F, Sial A N, et al. Global perturbation of the marine Ca isotopic composition in the aftermath of the Marinoan global glaciation [J]. *Precambrian Research*, 2010, 182(4): 373-381.
- [134] Zachos J C, Dickens G R, Zeebe R E. An Early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics [J]. *Nature*, 2008, 451(7176): 279-283.
- [135] Chen Z L, Wang X, Hu J F, et al. Structure of the carbon isotope excursion in a high-resolution lacustrine Paleocene-Eocene thermal maximum record from central China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 408: 331-340.

Application and Research Progress of Calcium Isotopes in Paleoceanography: A review

CHEN XiYuan^{1,2,3}, ZHOU XiQiang^{1,2,3}, SUN Jian⁴, GAO BingYu⁵, LI Run^{1,2,3}, TANG DongJie⁶

1. Key Laboratory of Cenozoic Geology and Environment, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. Innovation Academy for Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

3. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4. Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics of Ministry of Natural Resources, MNR Key Laboratory of Isotope Geology, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

5. Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

6. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

Abstract: [Significance] Calcium (Ca) is a major rock-forming and biological nutrient element, which actively participates in geochemical cycling processes of the Earth's surface, recording the marine environment and its evolution. Owing to various degrees of fractionation by inorganic and organic processes in Earth's surface environment, calcium isotopes are a powerful tool for tracing marine calcium cycle and interactions between Spheres of the Earth. With the development of analysis techniques, calcium isotopes have become an important research method in the field of geochemistry. Given the extensive application of calcium isotopes in paleoceanography, it is necessary to provide a review. [Methods] On the basis of previous literature, this comprehensive review first introduced the fundamental principles and fractionation mechanisms of calcium isotopes, the features of the marine calcium cycle, and its isotopes. Based on the current research progress and trend, the main applications of calcium isotopes for paleoceanography, including the evaluation of carbonate diagenesis, the determination of seawater calcium isotope compositions, and the reconstruction of marine calcium cycle in deep time, are further summarized. Finally, suggestions for the future development of calcium isotopes in the field of paleoceanography are proposed, which might help promote studies on the deep-time calcium cycle. [Conclusions and Prospects] As a key in researching marine calcium cycle, calcium isotopes gradually become an important tool. Knowledge of calcium isotopic fractionation mechanisms for different mineral systems is established preliminary. Fluxes of marine calcium sources and sinks and their calcium isotopic compositions are determined roughly. In the future, it would be effective to enhance the understanding of calcium cycle by improving the measurement and analysis technology, optimizing theories of calcium isotopic fractionation mechanisms and calcium isotopic evolution curve of seawater in deep time, and conducting multi-proxy and quantitative research about the change of fluxes, calcium isotopic compositions and controlling factors for different calcium sources and sinks.

Key words: calcium isotopes; paleoceanography; calcium cycle; diagenesis