

珊瑚碳酸盐团簇同位素研究进展

郭炆锐^{1,2}, 邓文峰^{1*}, 韦刚健¹

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学院大学 地球与行星科学学院, 北京 100049

摘要: 基于碳酸根离子内部重同位素(¹³C 和 ¹⁸O) 之间相互团簇成键的程度与温度的关系, 珊瑚碳酸盐团簇同位素(以 Δ_{47} 值量化) 可以用来指示海水温度。然而受“生命效应”影响, 多种浅水、深水珊瑚 Δ_{47} 值与海温的关系显著偏离无机合成碳酸盐的 Δ_{47} -*t* 校正曲线。解析珊瑚生命效应对 Δ_{47} 值的影响机制是有效应用团簇同位素重建海温的重要前提。本文介绍了团簇同位素体系、珊瑚 Δ_{47} 值的特征, 综述了近期珊瑚碳酸盐同位素研究重要进展, 从 pH 效应、CO₂ 扩散、水合/羟基化, 生物控制的方面对生命效应的分馏机制进行剖析。已有结果表明, 尽管珊瑚 Δ_{47} 值受生命效应影响, 但依然具有显著的温度效应。未来研究需要在珊瑚钙化机制的视角下深入理解同位素分馏的各种影响因素。

关键词: 珊瑚碳酸盐; 团簇同位素; 海表温度; 生命效应

中图分类号: P597+.2 文章编号: 1007-2802(2019) 04-0855-12 doi: 10. 19658/j.issn.1007-2802. 2019. 38. 078

A Review of Recent Advances on Coral Carbonate Clumped Isotope Signatures

GUO Yang-rui^{1,2}, DENG Wen-feng^{1*}, WEI Gang-jian¹

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Based on the temperature dependence of heavy isotopes (¹³C and ¹⁸O) clumping to each other within the carbonate ion groups, coral carbonate clumped isotope compositions (quantified by Δ_{47} value) can be used as a vector of seawater temperature. Due to “vital effect”, the relationships between Δ_{47} values of corals and temperatures of shallow or deep sea can significantly deviate from the calibration line established from inorganic carbonate precipitations. Deciphering the impact of the vital effect on Δ_{47} is extremely important for paleo-temperature studies based on clumped isotopes. This review provides an overview of current progress of researches on clumped isotopes of coral carbonate, specifically introducing basic knowledge of clumped isotope system and Δ_{47} signatures of coral carbonate. We discuss the mechanism of the Δ_{47} vital effect from perspectives including pH effect, CO₂ diffusion, hydration/hydroxylation, and biological controls. Although Δ_{47} value of coral carbonates has been affected by the vital effect, it still can be used to represent seawater temperature. Future works are suggested to focus on controlling factors of isotope fractionation factors during coral calcification.

Key words: coral carbonate; clumped isotope; sea surface temperature; vital effect

0 引言

珊瑚碳酸盐,即珊瑚骨骼的主要成分,是构成珊瑚礁的基础。生活于热带浅海的珊瑚往往由珊

瑚虫(polyp) 和共生藻类(如虫黄藻, zooxanthellae) 组成,而栖息在深水的珊瑚一般不含有具有光合作用的共生藻类。珊瑚的生长微观上涉及珊瑚虫的呼吸作用、藻类的光合作用以及其他生理过程,宏

收稿编号: 2018-180 2018-08-31 收到 2018-12-04 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41173004, 41722301)

第一作者简介: 郭炆锐(1991-), 男, 博士研究生, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: guoyr@gig.ac.cn.

* 通信作者简介: 邓文峰(1979-), 男, 研究员, 研究方向: 气候和环境演变地球化学. E-mail: wfdeng@gig.ac.cn.

观上可表现为骨骼的钙化堆积,如滨珊瑚(*Porites*),其快速的钙化过程可形成体态庞大结构坚硬致密的骨架。

珊瑚碳酸盐的钙化过程对多种环境参数,如温度、光照、海水浊度、酸碱度(pH值)和营养物质含量等较为敏感(Goreau, 1959; Grottoli, 2002; Allemand *et al.*, 2004; McCulloch *et al.*, 2012b)。因此,珊瑚的钙化过程记录了海洋气候环境的变化的相关信息(Lough and Barnes, 2000; Lough, 2008)。从而,珊瑚骨骼碳酸盐的元素、同位素地球化学信息,如Sr/Ca、Mg/Ca、U/Ca和 $\delta^{18}\text{O}$ 组成等,可以与海水表层温度(sea surface temperature, SST)建立定量关系,广泛应用于热带海洋气候环境演变研究(Smith *et al.*, 1979; Beck *et al.*, 1992; McCulloch *et al.*, 1994; Gagan *et al.*, 1998; Shen *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2005)。

这些经典的气候环境代用指标往往存在一定的缺陷或局限性。例如,不同海域建立的珊瑚 $\delta^{18}\text{O}$ -SST关系存在差异。以最常用的*Porites*珊瑚为例,其 $\delta^{18}\text{O}$ 值随SST变率差异十分显著(0.134~0.179‰/°C)(Mitsuguchi *et al.*, 1996; Gagan *et al.*, 1998; Felis *et al.*, 2000; Yu *et al.*, 2005),同时种属之间也有明显差异(Weber and Woodhead, 1972)。再如,珊瑚的 $\delta^{18}\text{O}$ 值除受控于温度外还受海水 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响。而海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与降雨、蒸发、径流输入和上升流等因素有直接关系,这使得珊瑚的 $\delta^{18}\text{O}$ 值在指示海温上具有多解性。

珊瑚的 $\delta^{18}\text{O}$ 值普遍会受“生命效应”(vital effect)的影响。与实验室特定温度下合成的碳酸盐相比,珊瑚 $\delta^{18}\text{O}$ 值往往有显著偏负特征(McCrea, 1950; Grossman and Ku, 1986; Kim and O'Neil, 1997; Kim *et al.*, 2007),这与珊瑚的生物过程密切相关(Cohen and McConnaughey, 2003)。可能对于某些种属珊瑚,生命效应会大于或覆盖环境效应(如海水温度/海水 $\delta^{18}\text{O}$)。对于珊瑚碳酸盐的元素比值而言也存在类似的情况,如不同研究海域所获得的Sr/Ca-SST关系也有明显差别(Marshall and McCulloch, 2002),这可能与珊瑚生长率或者钙化过程中所涉及的动力学因素有关(Maier *et al.*, 2004; Kuffner *et al.*, 2012; Hayashi *et al.*, 2013)。目前尚未明确这种生命效应对现有代用指标的影响程度是否会因种属差异或环境条件的不同而变化,因此在气候重建研究中无法对其进行有效校正,这使得开发新的代用指标十分必要。

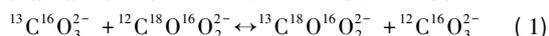
由于近十几年来质谱技术的发展,生物成因碳

酸盐的多种同位素体系得到更精准的测量。探索新型同位素体系与气候环境参数的关系以及生物控制或生命效应的影响是开发新型环境代用指标的重要基础。目前报道的新同位素体系有钙同位素($\delta^{44/40}\text{Ca}$)、硼同位素($\delta^{11}\text{B}$)、锶同位素($\delta^{88/86}\text{Sr}$)和钡同位素($\delta^{138/134}\text{Ba}$)等(Fietzke and Eisenhauer, 2006; McCulloch *et al.*, 2012a, 2012b; Chen *et al.*, 2016; Fruchter *et al.*, 2016; Hemsing *et al.*, 2018)。此外,团簇同位素(clumped isotope)在近十年来逐渐成为一种新型代用指标,因其具有独特指示温度的特性而在多种生物成因碳酸盐的研究中占有重要地位(Eiler, 2011)。在早期研究中,已知生长温度的生物成因碳酸盐,如有孔虫壳体(Tripati *et al.*, 2010)、软体动物壳体(Came *et al.*, 2007)和鱼耳石(Ghosh *et al.*, 2007),其团簇同位素组成(以 Δ_{47} 值为量化参数)基本与实验室已知温度下合成的碳酸盐的 Δ_{47} 值相吻合(Ghosh *et al.*, 2006),这使得以往的研究认为生物成因碳酸盐的 Δ_{47} 值可能不受生命效应影响。然而,近年来的研究发现,如浅水珊瑚(Saenger *et al.*, 2012)、深水珊瑚(Kimball *et al.*, 2016; Spooner *et al.*, 2016)、头足类动物壳体(Dennis *et al.*, 2013)、腕足类动物壳体(Bajnai *et al.*, 2018)和海胆骨骼(Davies and John, 2019)的碳酸盐 Δ_{47} 值都会受到不同程度的生命效应的影响。这导致两方面的争论:一是对现有实验室建立的 Δ_{47} - t 校正曲线的质疑,二是对团簇同位素的异常分馏(由生命效应导致)在不同生物体系中的作用的困惑。随着仪器分析方法的改进、数据校正方法的更新和碳酸盐沉淀方法的比对研究,近年来报道的 Δ_{47} - t 校正曲线更多地呈现出彼此相吻合的结果(Bonifacie *et al.*, 2017; Kelson *et al.*, 2017; Staudigel *et al.*, 2018)。这为进一步解释生命效应对 Δ_{47} 值的影响提供了更好的团簇同位素热力学平衡基准,更多研究也开始聚焦于“生命效应”本身以及其如何影响团簇同位素分馏。

本文在综合介绍团簇同位素基本原理、碳酸盐团簇同位素温度计的基础上,结合现有关于珊瑚团簇同位素的研究进展,探讨了珊瑚碳酸盐 Δ_{47} 的特征。通过与现有的实验室 Δ_{47} - t 校正曲线相对比,揭示了珊瑚 Δ_{47} 的异常分馏并认为其主要受控于“生命效应”。本文在现有的珊瑚钙化模型基础上,从pH效应、 CO_2 扩散、水合/羟基化反应、生物控制机制的方面对珊瑚 Δ_{47} 值的异常分馏进行讨论,以明确目前研究的现状、问题和未来研究方向。

1 团簇同位素

通常同位素地球化学研究的是某个元素的多个同位素之间的丰度比值(如氧同位素主要研究 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值),而团簇同位素研究的对象则是多个同位素相互成键所形成的分子,也称同位素体(isotopologue)。这些同位素体在同一个分子体系(如 CO_2 气体)中具有相近的分子量但有不同的同位素组合。含有质量数较重丰度较低的同位素相互成键形式的同位素体称为多元取代同位素体(Eiler, 2007)。例如在气体 CO_2 分子中,有 ^{13}C 和 ^{18}O 相互成键形成 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$,又如在固体碳酸盐中,有 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{2-}$ 这些特殊的分子即为俗称的“团簇同位素”。传统同位素研究的是分子中单个同位素被不同质量数的同位素取代后分子振动能的变化,以及这种变化对相关的动力学速率和热力学性质的影响。而团簇同位素研究的是分子中同时有两个或者两个以上的轻同位素被重同位素取代而导致的物理化学性质变化。传统的“几何平均”法认为:在同位素体中同位素被相同的两个重同位素取代所导致的键能变化相当于被单个相同的重同位素取代所导致变化的两倍(Bigeleisen, 1955)。这意味着在同位素内部交换反应中(式1)重同位素在分子内部中相互成键是随机的,并不存在热力学上的优势,能额外地使反应式1从左向右进行。



早期研究认识到在理论计算上,多元取代同位素体能降低其化学键的振动频率和零点能,然而这些同位素体往往具有极低的自然丰度,在早期落后的仪器分析技术条件下还无法验证是否遵循“几何平均”法则(Bigeleisen and Mayer, 1947; Urey, 1947)。直到2004年美国加州理工大学首次实现了对 CO_2 体系团簇同位素组成的精准测量并由此认识到重同位素相互键合或相互团簇在单相的分子中存在额外的热力学优势,即重同位素会因为温度变化而改变相互团簇的程度(Eiler and Schauble, 2004)。为了更具体地量化团簇的程度大小,Wang等(2004)提出以所有同位素在分子内部随机分布的状态为基准,在这个基准中也存在多元取代同位素体,只是它们自身的丰度值是基于单个同位素自然丰度(bulk isotope)的随机组合,会受各个同位素的自然丰度的影响。因此单纯测量多元取代同位素体的绝对丰度并不能反映其分子内部团簇程度的大小,而需要将其与随机分布状态下的丰度相比较,一般以 Δ 值表示,其基本定义如下:

$$\Delta_i = \left(\frac{R_{i-e}}{R_{i-s}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

式中 R_{i-e} 表示所关注的多元取代同位素体*i*在热力学平衡状态下的丰度值; R_{i-s} 表示该同位素体在相同同位素丰度的分子体系中且所有同位素都处于均匀分布状态下所具有丰度值。例如在 CO_2 气体体系中,其团簇同位素的组成可由 $\Delta^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 值表示。注意同位素体 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 在目前的质谱分析中会受到其他同位素体如 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{17}\text{O}$ 或 $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 的信号叠加干扰,它们的质量数均是47。实际上它们分子质量是有稍微的差异,只是目前主流的质谱还无法分辨。但 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 的自然丰度在质量数47的同位素体中占主导(Eiler, 2007),质量数47的质谱信号峰主要代表了 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 的丰度,因此在 CO_2 体系中通常以 Δ_{47} 来近似地表示 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$,其定义如下:

$$\Delta_{47} = \left[\left(\frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \right) - \left(\frac{R_{46}}{R_{46}^*} - 1 \right) - \left(\frac{R_{45}}{R_{45}^*} - 1 \right) \right] \times 1000 \quad (3)$$

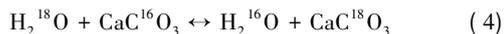
式中 R_{47} 、 R_{46} 、 R_{45} 分别是待测 CO_2 气体质量数47/44、46/44、45/44的比值, R_{47}^* 、 R_{46}^* 、 R_{45}^* 分别是待测 CO_2 在随机分布状态下的47/44、46/44、45/44比值,对于随机状态下同位素比值的具体计算可参考Eiler和Schauble(2004)和Affek和Eiler(2006)。此外Spencer和Kim(2015)系统地综述了团簇同位素分析方法,包括样品的前处理、质谱分析、数据标准化等过程。

2 碳酸盐团簇同位素温度计

碳酸盐体系的团簇同位素是团簇同位素地球化学研究中发展最快的领域。除了固体碳酸盐体系和最初的 CO_2 气体系统外,目前还触及到 O_2 (Yeung *et al.*, 2012, 2014, 2015)、 CH_4 (Stolper *et al.*, 2015; Douglas *et al.*, 2017; Young *et al.*, 2017; 王晓锋等, 2018)和 N_2O 气体体系(Magyar *et al.*, 2016)。Wang等(2004)的开创性工作认识到 CO_2 团簇同位素组成直接受控于温度:当体系温度较高时,团簇同位素体丰度较低,反应式(1)向右反应的程度减小, ^{13}C 和 ^{18}O 成键更加随机;当体系温度较低时,团簇同位素体丰度较高,反应式(1)向右反应的程度增大, ^{13}C 和 ^{18}O 更容易相互成键。在固体体系中,碳酸盐团簇同位素是指晶格中 ^{13}C 与 ^{18}O 相互成键所在的碳酸根离子基团,即多元取代同位素体 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^{2-}$ 。目前尚未有技术可直接分析该同位素体丰度,而是通过磷酸消解法将其转化为 CO_2 气体进行质谱分析,并用 Δ_{47} 值近似等于 $\Delta^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 。

Schauble 等(2006) 研究认为: 酸解后 CO_2 气体的 Δ_{47} 值能在很大程度上 (~96%) 代表原碳酸盐中团簇同位素的组成。Ghosh 等(2006) 利用常规碳酸盐磷酸消解法, 证实了生成的 CO_2 气体中 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 的丰度和碳酸盐矿物内部的 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^-$ 的丰度成正比关系, 由此可见上述的近似处理是合理的。Guo 等(2009b) 进一步通过理论计算方法, 确定了在 25 $^\circ\text{C}$ 时磷酸消解本身所导致的团簇同位素动力学分馏程度(约 0.22‰, 即酸解后的气体其团簇同位素组成相对于固体碳酸盐要偏正 0.22‰), 并首次提出了适用于不同碳酸盐体系(如文石或方解石)的 Δ_{47-t} 理论校正曲线。

这种单相分子内部同位素因温度而发生化学键重置(bond ordering)所建立起来的温度计, 与传统的碳酸盐-水氧同位素温度计有显著区别。后者是基于氧同位素在固液两相中的同位素交换反应(4), 而且这种反应的同位素分配系数主要受控于温度(Urey, 1947; McCrea, 1950)。当溶液温度较高时, ^{18}O 在碳酸盐沉淀时更倾向于分配到溶液相中, 使得 ^{18}O 在固体-液体两相中的分配系数(或分馏系数, 常以 α 表示) 偏低。当溶液的 $\delta^{18}\text{O}$ 值不变时, 沉淀碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值会偏低。



在海水古温度重建研究中, 通常难以制约过去海水氧同位素组成演变, 利用氧同位素温度计推导出的温度是基于对海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值的假设(Schrag *et al.*, 2002)。相比之下, 碳酸盐团簇同位素在指示温度上更直接, 不需要假设沉淀碳酸盐时流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。而且结合氧同位素实验室温标曲线如 Kim 和 O'Neil(1997), 在假定碳酸盐形成过程达到同位素平衡的条件下, 还可通过团簇同位素温度来反推沉淀碳酸盐流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 这在研究例如成岩蚀变流体特征时是个非常可靠的手段(Huntington *et al.*, 2011)。

3 珊瑚碳酸盐团簇同位素与温度的关系

利用珊瑚碳酸盐团簇同位素组成获取海水温度信息的思路是通过精准测量碳酸盐的 Δ_{47} 值, 随后使用 Δ_{47-t} 校正曲线换算出温度值。这样的校正曲线可以基于理论模型计算而获得(Guo *et al.*, 2009b), 也可通过实验室已知温度合成的碳酸盐(Ghosh *et al.*, 2006; Dennis and Schrag, 2010; Zaarur *et al.*, 2013; Kelson *et al.*, 2017) 或已知形成

温度的天然碳酸盐(无机或生物成因)的 Δ_{47} 值来建立(Ghosh *et al.*, 2007; Wacker *et al.*, 2014; Kele *et al.*, 2015; Katz *et al.*, 2017)。虽然目前有大量的校正曲线的报道, 但在使用上存在争议。

不同校正曲线之间存显著差异, 使用不同曲线造成的温度差异可高达 15 $^\circ\text{C}$ 。关注的温度范围不同, 差异的程度也会不同。从图 1 可见, 低温范围(约低于 20 $^\circ\text{C}$) 和高温范围(约高于 45 $^\circ\text{C}$) 的曲线在斜率上的差异相对较大, 造成的差异的原因多种多样: 如碳酸盐种类或矿物学因素(Defliese *et al.*, 2015)、前处理方法(Fernandez *et al.*, 2014)、酸解温度(Wacker *et al.*, 2013)、碳酸盐沉淀方法(Kelson *et al.*, 2017) 和同位素比值参数的使用(Daëron *et al.*, 2016; Schauer *et al.*, 2016) 等原因均被反复讨论过。

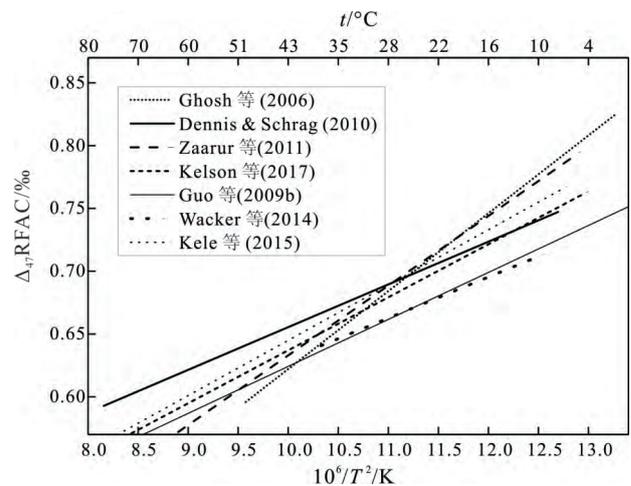


图 1 碳酸盐团簇同位素温度校正曲线对比

Fig.1 Comparison of different carbonate clumped isotope calibration lines

团簇同位素分析所采用的仪器一直在更新换代, 其数据校正方法也在不断发展, 从早期 Huntington 等(2009) 总结的加热气体曲线法到 Dennis 等(2011) 倡导的多重气体标准体系, 再到近年来新发展的多重碳酸盐标准校正(Meckler *et al.*, 2014; Bernasconi *et al.*, 2018)。在这过程中, 不同实验室的 Δ_{47-t} 校正曲线也随之发表, 新旧校正曲线的差异往往因为分析标样、前处理方法, 数据处理方法的不同而难以比对。对于温度校正曲线分歧的讨论几乎成为每一届国际团簇同位素研讨会重点主题, 但至今尚未有统一的认识。Fernandez 等(2017) 认为, 以往大部分温度曲线在建立时样本的分析次数较少, 而碳酸盐沉淀的温度范围较窄, 这对拟合的 Δ_{47-t} 曲线的斜率和截距均会产生较大的

误差, 这样的误差足以解释各曲线之间的差异。近年来, 基于较大的样本分析次数和温度涵盖范围, Kelson 等(2017) 和 Bonifacie 等(2017) 建立的温度校正曲线减少了在曲线斜率和截距上的不确定性, 从而推进了“普适性校正曲线”的发展。我们由此可基于更成熟可信的校正曲线而获得一些关于珊瑚碳酸盐团簇同位素特征的认识。

与大部分校正曲线的预测相对比, 热带浅水珊瑚(如滨珊瑚) 骨骼碳酸盐的 Δ_{47} 值普遍偏正。这种偏正程度可高达 0.05‰, 若用 Ghosh 等(2006) 的校正曲线换算温度, 则会低估实际海水温度约 8 °C。值得注意的是, Ghosh 等(2006) 首次报道红海滨珊瑚的 Δ_{47} 值时, 发现 Δ_{47} 值的异常偏正在冬季水温较低时最为显著。后来 Saenger 等(2012) 却发现这种偏正并没有季节性差异, 即全年都有类似程度的偏正。早期 Ghosh 等(2006) 的测试存在较大的误差, 重复样本的测量标准偏差约在 0.03‰ ~ 0.04‰ 之间, 而 Saenger 等(2012) 的测试每个样本均考虑多个重复样, 其测量标准偏差可减少至 0.02‰ 左右。由此可见, Ghosh 等(2006) 的滨珊瑚 Δ_{47} 值的季节性变化可能是实验分析误差的假象, Δ_{47} 值的异常偏正很可能在夏季也同样显著。

与浅水珊瑚相比, 深水珊瑚骨骼碳酸盐的团簇同位素特征更为复杂。Thiagarajan 等(2011) 最早基于多个种属的研究认为, 深水珊瑚的碳、氧同位素组成变化较大(受生命效应主导), 但 Δ_{47} 值对应的生长海温在误差范围内符合 Ghosh 等(2006) 的校正曲线的预测。如果 Δ_{47} - t 校正曲线是基于真实的团簇同位素平衡状态而建立, 那么深水珊瑚的 Δ_{47} 值并不受生命效应影响。但采用近期 Kelson 等(2017) 发表的校正曲线来推算温度, 则早期 Thiagarajan 等(2011) 发表的深水珊瑚 Δ_{47} 值会普遍偏正, 结果会低估实际的生长温度, 因此深水珊瑚 Δ_{47} 值可能也存在异常分馏(图 2)。Kimball 等(2016) 分析深水柳珊瑚, 认为除了异常偏正外, Δ_{47} 值也存在异常偏负的可能。Saenger 等(2017) 分析了深水竹状珊瑚也观察到类似的 Δ_{47} 值偏负情形。Spooner 等(2016) 基于更多种属的样本研究, 认为深水珊瑚 Δ_{47} 值受生命效应的影响而偏离预期平衡值要比以往所认识的更普遍。若这种偏离校正曲线的程度比较稳定, 那么古老的珊瑚化石在重建过去海温上依然具有很高价值, 可对 Δ_{47} 值做适当的扣除再利用校正曲线换算便可获得可靠的温度信息。但实现这一点还需确定珊瑚的异常分馏在多个种属和

不同海域的差异是否显著。然而现阶段大量关于深水珊瑚的数据表明, 这种异常分馏在不同种属之间的差异较大(可高达 0.08‰) (Kimball *et al.*, 2016; Spooner *et al.*, 2016; Saenger *et al.*, 2017), 未来研究可能需要考虑利用生活在不同海温条件下且同属种的珊瑚来建立温度校正曲线, 可见珊瑚 Δ_{47} 值在古海温重建上依然存在较大挑战性。然而, 这从另一个角度也说明团簇同位素对生命效应的响应在某些珊瑚种属中可能更敏感, 因此识别这些种属并测量其 Δ_{47} 值可为研究生命效应以及其相关的生物钙化过程提供新的维度。

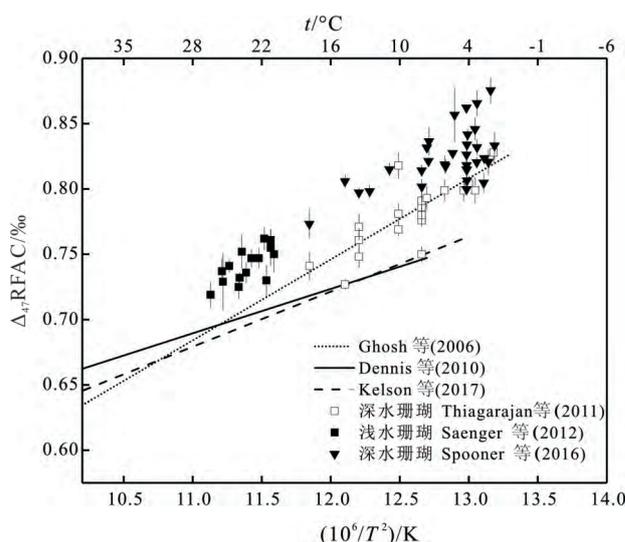


图 2 珊瑚碳酸盐团簇同位素特征

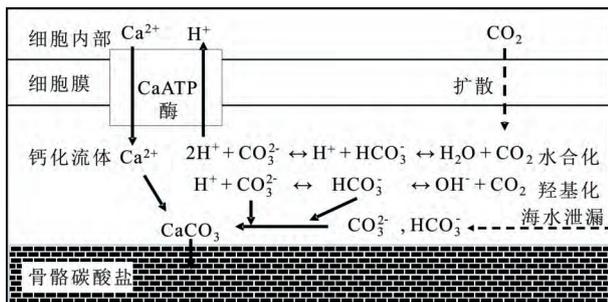
Fig.2 Characteristics of clumped isotope composition in coral carbonates

4 珊瑚碳酸盐团簇同位素与生命效应解析

“生命效应”通常指在相同温度条件下, 生物成因碳酸盐与沉淀的无机碳酸盐两者之间存在的同位素组成的偏差, 也指与生物活动有关而导致的同位素异常分馏(Cohen and McConnaughey, 2003)。在实验室已知温度下, 足够缓慢沉淀的碳酸盐并没有生物过程的参与, 团簇同位素在碳酸盐中的分馏仅遵循特定的热力学规律。然而在珊瑚骨骼钙化形成碳酸盐时, 同样的温度下却不能获得与实验室条件相同的 Δ_{47} 值, 因此普遍认为有生物过程或因生物因素而导致的动力学过程影响到团簇同位素的正常分馏。对生命效应的解析需要对珊瑚生物钙化机制有充分的理解, 这也是解释团簇同位素数据和评估其在指示海温上的有效性的基础。

珊瑚钙化过程一般认为发生在间隔于底层珊

瑚骨骼和上层珊瑚虫细胞之间的钙化流体 (extra-cellular calcifying fluid) 中 (Saenger *et al.*, 2012)。在靠近流体的细胞膜中可能存在一种能够特异性地传送 Ca^{2+} 的 ATP 酶, 即 CaATPase (Ip *et al.*, 1991)。这种酶能从细胞膜外交换 Ca^{2+} 到钙化流体中, 为了保持电荷平衡, 每 1 mol Ca^{2+} 的导入就会有 2 mol H^+ 置换到膜外。这一过程本身会增加钙化流体中碳酸钙的饱和度, 由于 H^+ 的减少, pH 增加, 使得 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 比例增大。原本溶解于流体中的 CO_2 , 也通过和水发生水合反应转化成 HCO_3^- , 在 pH 较大的条件下, 还可与 $-\text{OH}$ 发生羟基化反应形成 HCO_3^- 。这些溶解无机碳 (DIC) 在钙化流体中的来源主要分为两个: 一是从海水中泄露进来, 二是从细胞膜外扩散进来 (Furla *et al.*, 1998, 2000b)。其中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 无法通过细胞膜扩散, 主要来源于海水泄漏或通过流体中溶解的 CO_2 转化而来, 而 CO_2 则可通过细胞膜扩散进入到流体中, 这部分主要来源于细胞的新陈代谢 (如呼吸作用) (Erez, 1978)。基于这种珊瑚钙化模型 (图 3) 珊瑚骨骼碳酸盐的团簇同位素组成取决于其形成过程中 DIC 与碳酸盐之间和 DIC 与水之间的分馏作用。笔者尝试将“生命效应”带来的异常分馏解析成多个无机过程, 并从中确定分馏的方向以及程度来解释现有报道的珊瑚 Δ_{47} 数据。



据 Spooner 等 (2016) 修改

图 3 珊瑚碳酸盐钙化模型示意简图

Fig.3 Schematic diagram of coral carbonate calcification

4.1 pH 效应

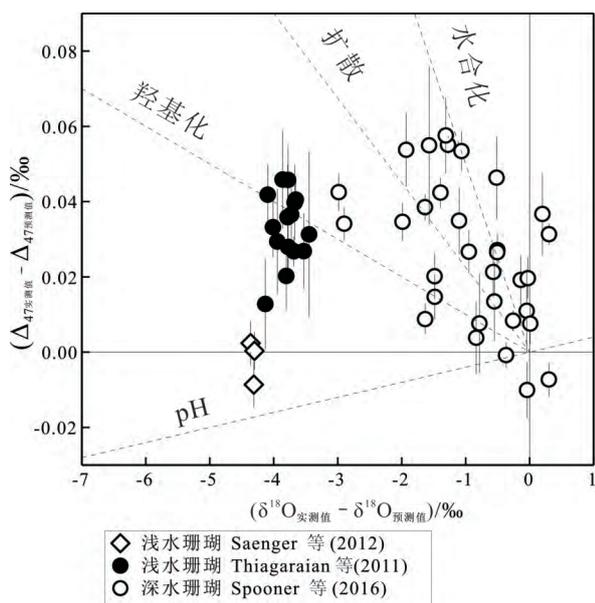
由于碳酸盐晶格内部团簇同位素信号来源于其沉淀的 DIC, 任何发生异常分馏的过程必然与 DIC 本身携带的团簇同位素信号相关。在水溶液状态下, 由于存在水合、羟基化反应 (图 3), DIC 中 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键会发生重置 (bond reordering) 并在新的温度环境下达到新的同位素平衡 (Affek, 2013)。值得注意的是, 在相同温度条件下, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 两者的团簇程度有一定差异。理论计算表明在常温

25 °C 时, $\Delta_{63}\text{HCO}_3^-$ 大于 $\Delta_{63}\text{CO}_3^{2-}$ 约 0.018‰ (Guo, 2009) 或 0.033‰ (Hill *et al.*, 2014)。Tripathi 等 (2015) 通过 25 °C 碳酸钡沉淀实验确定这种差异约 0.05‰~0.07‰。钙化流体中 pH 的变化会伴随 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 含量比例的变化, 当 pH 较高时, CO_3^{2-} 含量相对增大, 较低时则 HCO_3^- 含量相对增大 (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001)。在 pH 较高时, DIC 整体上团簇程度较低, 在较低的沉淀速率条件下这部分团簇信号会在晶格界面上重置而达到平衡 (Hill *et al.*, 2014; Tripathi *et al.*, 2015), 但在较快的钙化速率条件下, 这部分团簇信息会全部继承到碳酸盐中, 使得最终珊瑚骨骼碳酸盐 Δ_{47} 值异常偏负, 这部分分馏完全取决于钙化流体 pH 值, 不受流体温度控制。

珊瑚的氧同位素组成同样受到类似这种 pH 分馏效应的影响 (Adkins *et al.*, 2003)。由于 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 中各自的氧同位素组成各异, 在 pH 较高且快速沉淀条件下, 含有 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低的碳酸根其含量较高, 使得沉淀的碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏低 (Zeebe, 1999; Beck *et al.*, 2005)。由于共同受 pH 控制, 碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 Δ_{47} 偏离预期的程度将彼此相关, 两者之间的理论比值 [$\Delta(\Delta_{47}) / \Delta(\delta^{18}\text{O})$] 约 0.004 (Hill *et al.*, 2014; Spooner *et al.*, 2016)。当实测的比值偏离了该理论值时, 可能有 pH 效应以外的其他因素在影响同位素的分馏 (图 4 中的虚线为异常分馏的各种因素)。人们普遍认为钙化流体 pH 高于周围海水 pH, 例如对造礁珊瑚的硼同位素 ($\delta^{11}\text{B}$) 研究表明, 钙化流体比海水 pH 高约 0.8 单位 (McCulloch *et al.*, 2012b); 微电极测量结果表明, 这种偏高在光照条件下可高达约 1 个 pH 单位 (Al-Horani *et al.*, 2003); 基于活体组织摄像技术, Venn 等 (2011) 认为钙化流体 pH 在有无光照条件下比周围海水分别偏高约 0.5 和 0.2 个 pH 单位。假设从海水到钙化流体环境中没有温度和盐度的骤变, 其中 pH 增加所导致 Δ_{47} 的不平衡分馏程度将取决于 DIC 形态分配比例的变化大小和沉淀速率是否足够快速 (Hill *et al.*, 2014)。根据 Hill 等 (2014) 的分子模型理论计算, 在钙质流体中若有 1 个 pH 单位的偏高, 其导致的 DIC 整体上团簇同位素组成的变化约偏负 0.015‰。然而这个偏负的结果无法解释热带滨珊瑚 Δ_{47} 普遍偏正的现象 (Ghosh *et al.*, 2006; Saenger *et al.*, 2012)。

4.2 扩散分馏

在珊瑚钙化过程中, CO_2 在细胞膜中的扩散可



虚线代表各个异常分馏机制的分馏方向。Δ₄₇和δ¹⁸O的平衡预测值预测分别采用 Ghosh 等(2006)的 Δ_{47-t}校正曲线和 Grossman 和 Ku (1986)的氧同位素校正曲线,其中 Ghosh 曲线由 Dennis 等(2011)转化到绝对参考体系

图4 珊瑚碳酸盐同位素组成(Δ₄₇和δ¹⁸O)与平衡预测值的偏差 [Δ(Δ₄₇)或(Δ(δ¹⁸O))]]

Fig.4 Signatures of the Δ₄₇ and δ¹⁸O and their deviations from the expected equilibrium values

导致显著的团簇同位素分馏 (Thiagarajan *et al.*, 2011)。气体动力学理论认为,当气体经过特殊的“小孔”扩散时,轻的同位素(或同位素体)会优先扩散而重的会相对滞后。这种分馏过程可用努森扩散(knudsen diffusion)来描述,即 $R_{diffused}^j = R_{residue}^j (M_i/M_j)^{0.5}$ (其中 R^j 为同位素体 j 与同位素体 i 的比值, M 为相应的分子质量)。根据该扩散模型,可预测 CO₂ 在液体介质中的因扩散而导致的相对于热力学平衡的分馏结果为:当 δ¹³C 偏负 11.2‰ 时,δ¹⁸O 将偏负 22.2‰,而 Δ₄₇ 将偏正 0.5‰ (Thiagarajan *et al.*, 2011)。其中 δ¹⁸O 和 Δ₄₇ 因扩散而偏离预期的比值 [Δ(Δ₄₇)/Δ(δ¹⁸O)] 约为 -0.023。利用实测的 δ¹⁸O 和 Δ₄₇ 偏离预期的程度比值与上述理论比值相比较,可初步验证珊瑚骨骼同位素异常分馏是否受控于这种 CO₂ 的扩散。若同时珊瑚 δ¹³C 值异常分馏(不平衡分馏)的程度大于 δ¹⁸O,那么扩散分馏机制的解释将失效。这时需要考虑其他因素的影响。从现有报道的数据看,部分深水珊瑚的 Δ(Δ₄₇)/Δ(δ¹⁸O) 比值分布并不全部落在扩散分馏所预测的曲线上(图4)。这可能表明

CO₂ 扩散进入钙化流体的量在总的 DIC 含量中占有比例较低。即使这部分 CO₂ 全部发生扩散分馏也无法决定珊瑚碳酸盐最终的同位素组成特征。同时也要注意扩散后 CO₂ 同位素的再平衡(re-equilibration) 如果再平衡需要的时间小于钙化流体的滞留时间,那么所有因扩散所导致的同位素分馏会趋近于钙化区域温度所对应的同位素平衡值,而不被最后沉淀的碳酸盐所记录。在 DIC-H₂O 体系,~9 pH 和 25 °C 条件下¹⁸O 达到平衡的时间至少要超过 10 h (Uchikawa and Zeebe, 2012), Δ₄₇和¹⁸O 在同样的条件下彼此平衡速率类似(Affek, 2013),而目前对于钙化流体的滞留时间的认识比较匮乏,可能不超过 6 h (Gagnon *et al.*, 2012),这表明扩散后 CO₂ 发生同位素再平衡的可能性较大,也意味着 CO₂ 扩散导致的分馏影响可能较小。

4.3 水合与羟基化反应

水合反应与羟基化反应是将 DIC 中的 CO₂ 转化成碳酸盐离子的主要途径(Affek, 2013)。该化学反应伴随同位素交换反应使得携带原有同位素组成的 CO₂ 发生重置(图3)。其中 CO₂ 氧同位素与钙化流体中的水分子进行同位素交换以达到在特定温度下的同位素平衡。由于存在 C-O 的断键和成键,团簇同位素(¹³C-¹⁸O 键)会在钙化环境温度下通过反应式(1)而发生重置以达到体系的平衡(Eiler, 2011)。由于珊瑚碳酸盐钙化过程迅速,水合反应或羟基化反应的速率较低,同位素往往还未达到平衡就被沉淀,因此存在动力学分馏。

McConnaughey(1989)系统解析了这一分馏机制与碳氧同位素的关系,认为当钙化速率在一定程度上超过了同位素平衡所需的限度时,轻同位素会优先完成水合反应并分配于沉淀碳酸盐中,导致碳酸盐的 δ¹³C 和 δ¹⁸O 值偏负,这可以解释大部分热带造礁珊瑚的氧同位素特征。值得注意的是,在 pH 较高的条件下,羟基化反应会占优势,然而同位素平衡速率更低(Usdowski and Hoefs, 1993; Zeebe *et al.*, 1999),使得最终同位素偏负的程度更大。在此基础上,Guo 等(2009a)通过计算认为,团簇同位素在水合反应或羟基化反应中也有类似的动力学分馏效应。其中偏离同位素平衡的程度与氧同位素相关,存在 Δ(Δ₄₇)/Δ(δ¹⁸O) = -0.05(水合反应)和 Δ(Δ₄₇)/Δ(δ¹⁸O) = -0.01(羟基化反应)的关系。从这些比值可见,当氧同位素因水合反应偏负时,团簇同位素偏正,这种偏正原因可能是在 CO₂ 水合反应时同位素交换速率相比羟基化反应较快,生成

相对较多的 HCO_3^- ,而这种 DIC 离子其团簇程度较高(Hill *et al.*, 2014; Tripathi *et al.*, 2015),使得快速沉淀的碳酸盐 Δ_{47} 值相对偏高。

从图 4 可见,部分深水珊瑚的 $\Delta(\Delta_{47})/\Delta(\delta^{18}\text{O})$ 值落在水合反应的分馏曲线附近,因此可以推断深水珊瑚 Δ_{47} 值偏正可能与 CO_2 的水合反应动力学分馏有关。而大部分浅水滨珊瑚的 $\Delta(\Delta_{47})/\Delta(\delta^{18}\text{O})$ 值非常接近羟基化反应的分馏曲线,因此异常分馏的部分很可能源于 CO_2 的羟基化反应。然而这种分馏的影响还取决于钙化流体中 DIC 有多少比例是来自 CO_2 的扩散。如果细胞新陈代谢产生的大量 CO_2 并不是钙化流体的碳源,例如深水珊瑚的钙化流体 DIC 被认为主要(90%)来自于外界海水(Adkins *et al.*, 2003),那么深水珊瑚碳酸盐 Δ_{47} 值异常分馏可能无法用水合或羟基化反应动力学分馏来解释。

4.4 生物控制机制

从上述讨论可见,基于无机化学过程而建立的同位素异常分馏机制(如 pH 效应、扩散、水合/羟基化反应)无法单独解释生物成因的碳酸盐同位素特征,而多种因素的共同作用可能性更大,如图 4 中 Thiagarajan 等(2011)浅水珊瑚的数据很可能是 pH 和羟基化反应的共同结果。此外,近年来有学者提出了生物控制机制以解释珊瑚的同位素异常分馏。该机制可从两个方面来解释同位素($\delta^{18}\text{O}$ 和 Δ_{47}) 在钙化过程中的非平衡分馏(Saenger *et al.*, 2017):一是通过生物活动来有目的地调节无机钙化流体的环境,从而促使不同程度的非平衡分馏(如高 pH 条件下羟基化反应的动力学分馏);二是通过生物活动来严格调控钙化过程中的每个步骤。

第一种方式最直观的例子是,通过调节钙化流体的 pH 值来控制碳酸盐饱和度以实现对生长率的控制。珊瑚往往选择最适宜的方式来调节它们骨骼的生长以获取食物来源、防止侵害或适应周围环境(Lough, 2010)。具体可能是通过调节 CaATPase 的活性来调控钙化流体的 Ca^{2+} 含量和 pH 值,结果会伴随因 pH 效应而导致的同位素异常分馏。此外,珊瑚细胞可能自主地控制钙化环境与外界海水的通透性,从而影响外界海水 DIC 输入的相对比例。对于具有虫黄藻共生的珊瑚属种而言,光合作用也在一定程度上影响到 CO_2 扩散到钙化流体中的比例,这将决定流体中 DIC 离子形态的分配比例,进一步决定了因扩散或水合化羟基化反应导致同位素异常分馏的程度。

对于钙化过程的生物控制,值得注意的例子是碳酸酐酶(carbonic anhydrase)在水合/羟基化反应中的作用。由于这种酶的活性可直接影响到 CO_2 水合化过程中氧同位素的交换速率,当活性较高(或含量较大)时氧同位素在水合反应中达到同位素平衡的时间会大量减少(Uchikawa and Zeebe, 2012)。如果设法抑制这种酶的活性,将会显著降低珊瑚骨骼的钙化率(Furla *et al.*, 2000a; Al-Horani *et al.*, 2003)。水合或羟基化反应是同位素($\delta^{18}\text{O}$ 和 Δ_{47})异常分馏的重要潜在因素,因此理解碳酸酐酶的作用(如它在钙质流体中的滞留时间、含量变化等)可能有利于为解释珊瑚 Δ_{47} 值普遍偏正的现象提供依据。

5 问题与展望

无论浅水珊瑚还是深水珊瑚,其团簇同位素的温度效应(即与海水温度的相关性)依然十分显著(图 2),这意味着珊瑚碳酸盐团簇同位素依然具有温度指示意义。如果能证实大部分珊瑚碳酸盐 Δ_{47} 值偏正的程度比较稳定且没有明显的种属差异,就可以对其偏正进行校正,这样利用现有的温度校正曲线便能换算出可靠的温度值。对于生长较快的热带浅水滨珊瑚,对其进行毫米分辨率的取样分析还可获得月份或季节分辨率的团簇同位素温度变化(Saenger *et al.*, 2012)。尽管目前该分析过程较为繁琐,但这是古海温季节性重建极具潜力的手段之一。这种基于 Δ_{47} 值的季节性温度指示在其他生物体系如软体贝壳中也有较好的应用(Ghosh *et al.*, 2018; Van Plantinga and Grossman, 2018)。

珊瑚碳酸盐团簇同位素为研究生物钙化过程提供了新的理解维度,然而现有提出的关于团簇同位素在珊瑚中的分馏机制却不能很好地解释已报道的大部分 Δ_{47} 数据。这说明目前对珊瑚“生命效应”的认识还不够成熟,现有模型或理论不够完善,所基于的假设还需要进一步实验来证实,比如 DIC 在钙化流体中的滞留时间的影响目前还未明确。如果该时间足够长,无论是否有生物活动的参与,所有在 DIC- H_2O 界面上的动力学因素造成的同位素分馏都可以排除。然而,即使是解决了 DIC 滞留时间问题,笔者依然能找到明显受生命效应的影响例子。比如栖息环境比较稳定的深水珊瑚,生长极为缓慢,却往往呈现较大的碳氧同位素和团簇同位素异常,同一生长环境下同位素组成也存在种属差异(Kimball *et al.*, 2016),目前对其潜在的生物控制机制的具体细节了解却十分有限。此外,笔者对钙

化流体环境中 DIC 与水之间、DIC 与固体碳酸盐之间的团簇同位素平衡,对于流体特征如 pH 在钙化过程中的演变、碳酸酐酶的作用、DIC 碳源的比例(海水泄漏 vs. CO₂ 扩散)等认识也远远不足。

总体而言,目前对珊瑚团簇同位素分馏的“生命效应”的识别仅仅是基于与实验室沉淀文石的同位素平衡值的对比,对不同珊瑚基体的差异(如镁离子和有机质的含量)、前处理分析的差异等对团簇同位素分馏的影响还有待进一步研究。除了不断完善 Δ_{47} -t “普适性校正曲线”为研究生命效应影响提供同位素平衡基准之外,有必要开展珊瑚培养实验和针对各种典型钙化过程的反应实验。前者在宏观环境上探索各种因素(如光照、营养、温度和 pH 等)对珊瑚碳酸盐团簇同位素组成的影响,后者在微观化学反应水平上探索 CO₂ 在水合化到快速沉淀过程团簇同位素组成的演变。通过这些努力以识别出珊瑚 Δ_{47} 值偏正的原因,有望巩固团簇同位素在珊瑚古海温古气候应用的地位,有利于为解释其他生物体系钙化过程中同位素的异常分馏而提供新思路。

参考文献 (References):

- Adkins J F, Boyle E A, Curry W B, Lutringer A. 2003. Stable isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for “vital effects”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(6): 1129–1143
- Affek H P, Eiler J M. 2006. Abundance of mass 47 CO₂ in urban air, car exhaust, and human breath. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(1): 1–12
- Affek H P. 2013. Clumped isotopic equilibrium and the rate of isotope exchange between CO₂ and water. *American Journal of Science*, 313(4): 309–325
- Al-Horani F A, Al-Moghrabi S M, De Beer D. 2003. The mechanism of calcification and its relation to photosynthesis and respiration in the scleractinian coral *Galaxea fascicularis*. *Marine Biology*, 142(3): 419–426
- Allemand D, Ferrier-Pagès C, Furla P, Houlbrèque F, Puverel S, Reynaud S, Tambutté É, Tambutté S, Zoccola D. 2004. Biomineralisation in reef-building corals: From molecular mechanisms to environmental control. *Comptes Rendus Palevol*, 3(6–7): 453–467
- Bajnai D, Fiebig J, Tomášových A, Milner Garcia S, Rollion-Bard C, Raddatz J, Löffler N, Primo-Ramos C, Brand U. 2018. Assessing kinetic fractionation in brachiopod calcite using clumped isotopes. *Scientific Reports*, 8: 533
- Beck J W, Edwards R L, Ito E, Taylor F W, Recy J, Rougerie F, Joannot P, Henin C. 1992. Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science*, 257(5070): 644–647
- Beck W C, Grossman E L, Morse J W. 2005. Experimental studies of oxygen isotope fractionation in the carbonic acid system at 15°, 25°, and 40°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14): 3493–3503
- Bernasconi S M, Müller I A, Bergmann K D, Breitenbach S F M, Fernandez A, Hodell D A, Jaggi M, Meckler A N, Millan I, Ziegler M. 2018. Reducing uncertainties in carbonate clumped isotope analysis through consistent carbonate-based standardization. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19(9): 2895–2914
- Bigeleisen J, Mayer M G. 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *Journal of Chemical Physics*, 15(5): 261–267
- Bigeleisen J. 1955. Statistical mechanics of isotopic systems with small quantum corrections. I. General considerations and the rule of the geometric mean. *Journal of Chemical Physics*, 23(12): 2264–2267
- Bonifacie M, Calmels D, Eiler J M, Horita J, Chaduteau C, Vasconcelos C, Agrinier P, Katz A, Passey B H, Ferry J M, Bourrand J J. 2017. Calibration of the dolomite clumped isotope thermometer from 25 to 350 °C, and implications for a universal calibration for all (Ca, Mg, Fe) CO₃ carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 200: 255–279
- Came R E, Eiler J M, Veizer J, Azmy K, Brand U, Weidman C R. 2007. Coupling of surface temperatures and atmospheric CO₂ concentrations during the Palaeozoic era. *Nature*, 449(7159): 198–201
- Chen X F, Deng W F, Zhu H L, Zhang Z F, Wei G J, McCulloch M T. 2016. Assessment of coral $\delta^{44/40}\text{Ca}$ as a paleoclimate proxy in the Great Barrier Reef of Australia. *Chemical Geology*, 435: 71–78
- Cohen A L, McConnaughey T A. 2003. Geochemical perspectives on coral mineralization. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54(1): 151–187
- Daéron M, Blamart D, Peral M, Affek H P. 2016. Absolute isotopic abundance ratios and the accuracy of Δ_{47} measurements. *Chemical Geology*, 442: 83–96
- Davies A J, John C M. 2019. The clumped (¹³C–¹⁸O) isotope composition of echinoid calcite: Further evidence for “vital effects” in the clumped isotope proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 245: 172–189
- Defliese W F, Hren M T, Lohmann K C. 2015. Compositional and temperature effects of phosphoric acid fractionation on Δ_{47} analysis and implications for discrepant calibrations. *Chemical Geology*, 396: 51–60
- Dennis K J, Affek H P, Passey B H, Schrag D P, Eiler J M. 2011. Defining an absolute reference frame for ‘clumped’ isotope studies of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22): 7117–7131
- Dennis K J, Cochran J K, Landman N H, Schrag D P. 2013. The climate of the Late Cretaceous: New insights from the application of the carbonate clumped isotope thermometer to Western Interior Seaway macrofossil. *Earth and Planetary Science Letters*, 362: 51–65
- Dennis K J, Schrag D P. 2010. Clumped isotope thermometry of carbonates as an indicator of diagenetic alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14): 4110–4122
- Douglas P M J, Stolper D A, Eiler J M, Sessions A L, Lawson M, Shuai Y H, Bishop A, Podlaha O G, Ferreira A A, Santos Neto, E V, Niemann M, Steen A S, Huang L, Chimiak L, Valentine D L, Fiebig J, Luhmann A J, Seyfried Jr W E, Etiope G, Schoell M, In-skeep W P, Moran J J, Kitchen N. 2017. Methane clumped iso-

- topes: Progress and potential for a new isotopic tracer. *Organic Geochemistry*, 113: 262–282
- Eiler J M, Schauble E. 2004. $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ in Earth's atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23): 4767–4777
- Eiler J M. 2007. “Clumped-isotope” geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(3–4): 309–327
- Eiler J M. 2011. Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry. *Quaternary Science Reviews*, 30(25–26): 3575–3588
- Erez J. 1978. Vital effect on stable-isotope composition seen in foraminifera and coral skeletons. *Nature*, 273(5659): 199–202
- Felis T, Pätzold J, Loya Y, Fine M, Nawar A H, Wefer G. 2000. A coral oxygen isotope record from the northern Red Sea documenting NAO, ENSO, and North Pacific teleconnections on Middle East climate variability since the year 1750. *Paleoceanography*, 15(6): 679–694
- Fernandez A, Müller I A, Rodríguez-Sanz L, van Dijk J, Looser N, Bernasconi S M. 2017. A reassessment of the precision of carbonate clumped isotope measurements: Implications for calibrations and paleoclimate reconstructions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(12): 4375–4386
- Fernandez A, Tang J W, Rosenheim B E. 2014. Siderite ‘clumped’ isotope thermometry: A new paleoclimate proxy for humid continental environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 411–421
- Fietzke J, Eisenhauer A. 2006. Determination of temperature-dependent stable strontium isotope ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) fractionation via bracketing standard MC-ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(8): Q08009
- Fruchter N, Eisenhauer A, Dietzel M, Fietzke J, Böhm F, Montagna P, Stein M, Lazar B, Rodolfo-Metalpa R, Erez J. 2016. $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ fractionation in inorganic aragonite and in corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 178: 268–280
- Furla P, Allemand D, Orsenigo M N. 2000a. Involvement of H^+ -ATPase and carbonic anhydrase in inorganic carbon uptake for endosymbiont photosynthesis. *American Journal of Physiology—Regulatory, Integrative and Comparative Physiology*, 278(4): R870–R881
- Furla P, Bénazet-Tambutté S, Jaubert J, Allemand D. 1998. Diffusional permeability of dissolved inorganic carbon through the isolated oral epithelial layers of the sea anemone, *Anemonia viridis*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 221(1): 71–88
- Furla P, Galgani I, Durand I, Allemand D. 2000b. Sources and mechanisms of inorganic carbon transport for coral calcification and photosynthesis. *Journal of Experimental Biology*, 203: 3445–3457
- Gagan M K, Ayliffe L K, Hopley D, Cali J A, Mortimer G E, Chappell J, McCulloch M T, Head M J. 1998. Temperature and surface-ocean water balance of the mid-Holocene tropical western Pacific. *Science*, 279(5353): 1014–1018
- Gagnon A C, Adkins J F, Erez J. 2012. Seawater transport during coral biomineralization. *Earth and Planetary Science Letters*, 329–330: 150–161
- Ghosh P, Adkins J, Affek H, Balta B, Guo W F, Schauble E A, Schrag D, Eiler J M. 2006. ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6): 1439–1456
- Ghosh P, Eiler J, Campana S E, Feeney R F. 2007. Calibration of the carbonate ‘clumped isotope’ paleothermometer for otoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(11): 2736–2744
- Ghosh P, Prasanna K, Banerjee Y, Williams I S, Gagan M K, Chaudhuri A, Suwas S. 2018. Rainfall seasonality on the Indian subcontinent during the Cretaceous greenhouse. *Scientific Reports*, 8: 8482
- Goreau T F. 1959. The physiology of skeleton formation in corals. I. A method for measuring the rate of calcium deposition by corals under different conditions. *The Biological Bulletin*, 116(1): 59–75
- Grossman E L, Ku T L. 1986. Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 59: 59–74
- Grottoli A G. 2002. Effect of light and brine shrimp on skeletal $\delta^{13}\text{C}$ in the Hawaiian coral *Porites compressa*: A tank experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(11): 1955–1967
- Guo W F, Mosenfelder J L, Goddard W A, Eiler J M. 2009b. Isotopic fractionations associated with phosphoric acid digestion of carbonate minerals: Insights from first-principles theoretical modeling and clumped isotope measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(24): 7203–7225
- Guo W F. 2009. Carbonate clumped isotope thermometry: Application to carbonaceous chondrites and effects of kinetic isotope fractionation. Master Thesis. Pasadena: California Institute of Technology
- Guo W, Kim S T, Thiagarajan N, Adkins J F, Eiler J M. 2009a. Mechanisms for “Vital Effects” in biogenic carbonates: New perspectives based on abundances of ^{13}C - ^{18}O bonds. In: AGU Fall Meeting Abstracts, Fall Meeting 2009. Washington, DC: AGU
- Hayashi E, Suzuki A, Nakamura T, Iwase A, Ishimura T, Iguchi A, Sakai K, Okai T, Inoue M, Araoka D, Murayama S, Kawahata H. 2013. Growth-rate influences on coral climate proxies tested by a multiple colony culture experiment. *Earth and Planetary Science Letters*, 362: 198–206
- Hemling F, Hsieh Y T, Bridgestock L, Spooner P T, Robinson L F, Frank N, Henderson G M. 2018. Barium isotopes in cold-water corals. *Earth and Planetary Science Letters*, 491: 183–192
- Hill P S, Tripathi A K, Schauble E A. 2014. Theoretical constraints on the effects of pH, salinity, and temperature on clumped isotope signatures of dissolved inorganic carbon species and precipitating carbonate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125: 610–652
- Huntington K W, Budd D A, Wernicke B P, Eiler J M. 2011. Use of clumped-isotope thermometry to constrain the crystallization temperature of diagenetic calcite. *Journal of Sedimentary Research*, 81(9): 656–669
- Huntington K W, Eiler J M, Affek H P, Guo W, Bonifacie M, Yeung L Y, Thiagarajan N, Passey B, Tripathi A, Daeron M, Came R. 2009. Methods and limitations of ‘clumped’ CO_2 isotope (Δ_{47}) analysis by gas-source isotope ratio mass spectrometry. *Journal of mass spectrometry*, 44(9): 1318–1329
- Ip Y K, Lim A L L, Lim R W L. 1991. Some properties of calcium-activated adenosine triphosphatase from the hermatypic coral *Galaxea*

- fascicularis*. *Marine Biology*, 111(2): 191–197
- Katz A, Bonifacie M, Hermoso M, Cartigny P, Calmels D. 2017. Laboratory-grown coccoliths exhibit no vital effect in clumped isotope (Δ_{47}) composition on a range of geologically relevant temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 208: 335–353
- Kele S, Breitenbach S F M, Capezzuoli E, Meckler A N, Ziegler M, Millan I M, Kluge T, Deák J, Hanselmann K, John C M, Yan H, Liu Z H, Bernasconi S M. 2015. Temperature dependence of oxygen- and clumped isotope fractionation in carbonates: A study of travertines and tufas in the 6–95 °C temperature range. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 168: 172–192
- Kelson J R, Huntington K W, Schauer A J, Saenger C, Lechler A R. 2017. Toward a universal carbonate clumped isotope calibration: Diverse synthesis and preparatory methods suggest a single temperature relationship. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 197: 104–131
- Kim S T, O'Neil J R, Hillaire-Marcel C, Mucci A. 2007. Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water: Influence of temperature and Mg^{2+} concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(19): 4704–4715
- Kim S T, O'Neil J R. 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16): 3461–3475
- Kimball J, Eagle R, Dunbar R. 2016. Carbonate “clumped” isotope signatures in aragonitic scleractinian and calcitic gorgonian deep-sea corals. *Biogeosciences*, 13(23): 6487–6505
- Kuffner I B, Jokiel P L, Rodgers K S, Andersson A J, Mackenzie F T. 2012. An apparent “vital effect” of calcification rate on the Sr/Ca temperature proxy in the reef coral *Montipora capitata*. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(8): Q08004
- Lough J M, Barnes D J. 2000. Environmental controls on growth of the massive coral *Porites*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 245(2): 225–243
- Lough J M. 2008. Coral calcification from skeletal records revisited. *Marine Ecology Progress Series*, 373: 257–264
- Lough J M. 2010. Climate records from corals. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change*, 1(3): 318–331
- Magyar P M, Orphan V J, Eiler J M. 2016. Measurement of rare isotopologues of nitrous oxide by high-resolution multi-collector mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 30(17): 1923–1940
- Maier C, Felis T, Pätzold J, Bak R P M. 2004. Effect of skeletal growth and lack of species effects in the skeletal oxygen isotope climate signal within the coral genus *Porites*. *Marine Geology*, 207(1–4): 193–208
- Marshall J F, McCulloch M T. 2002. An assessment of the Sr/Ca ratio in shallow water hermatypic corals as a proxy for sea surface temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(18): 3263–3280
- McCounaughy T. 1989. ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. *In vitro* simulation of kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1): 163–171
- McCrea J M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics*, 18(6): 849–857
- McCulloch M T, Gagan M K, Mortimer G E, Chivas A R, Isdale P J. 1994. A high-resolution Sr/Ca and $\delta^{18}O$ coral record from the Great Barrier Reef, Australia, and the 1982–1983 El Niño. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(12): 2747–2754
- McCulloch M, Falter J, Trotter J, Montagna P. 2012a. Coral resilience to ocean acidification and global warming through pH up-regulation. *Nature Climate Change*, 2(8): 623–627
- McCulloch M, Trotter J, Montagna P, Falter J, Dunbar R, Freiwald A, Försterra G, Correa M L, Maier C, Rüggeberg A, Taviani M. 2012b. Resilience of cold-water scleractinian corals to ocean acidification: Boron isotopic systematics of pH and saturation state up-regulation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 87: 21–34
- Meckler A N, Ziegler M, Millán M I, Breitenbach S F M, Bernasconi S M. 2014. Long-term performance of the Kiel carbonate device with a new correction scheme for clumped isotope measurements. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28(15): 1705–1715
- Mitsuguchi T, Matsumoto E, Abe O, Uchida T, Isdale P J. 1996. Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science*, 274(5289): 961–963
- Saenger C, Affek H P, Felis T, Thiagarajan N, Lough J M, Holcomb M. 2012. Carbonate clumped isotope variability in shallow water corals: Temperature dependence and growth-related vital effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 99: 224–242
- Saenger C, Gabitov R I, Farmer J, Watkins J M, Stone R. 2017. Linear correlations in bamboo coral $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ sampled by SIMS and micromill: Evaluating paleoceanographic potential and biomineralization mechanisms using $\delta^{11}B$ and Δ_{47} composition. *Chemical Geology*, 454: 1–14
- Schauble E A, Ghosh P, Eiler J M. 2006. Preferential formation of ^{13}C – ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(10): 2510–2529
- Schauer A J, Kelson J, Saenger C, Huntington K W. 2016. Choice of ^{17}O correction affects clumped isotope (Δ_{47}) values of CO_2 measured with mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 30(24): 2607–2616
- Schrag D P, Adkins J F, McIntyre K, Alexander J L, Hodell D A, Charles C D, McManus J F. 2002. The oxygen isotopic composition of seawater during the Last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews*, 21(1–3): 331–342
- Shen C C, Lee T, Liu K K, Hsu H H, Edwards R L, Wang C H, Lee M Y, Chen Y G, Lee H J, Sun H T. 2005. An evaluation of quantitative reconstruction of past precipitation records using coral skeletal Sr/Ca and $\delta^{18}O$ data. *Earth and Planetary Science Letters*, 237(3–4): 370–386
- Smith S V, Buddemeier R W, Redalje R C, Houck J E. 1979. Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science*, 204(4391): 404–407
- Spencer C, Kim S T. 2015. Carbonate clumped isotope paleothermometry: A review of recent advances in CO_2 gas evolution, purification, measurement and standardization techniques. *Geosciences Journal*, 19(2): 357–374
- Spooner P T, Guo W F, Robinson L F, Thiagarajan N, Hendry K R, Rosenheim B E, Leng M J. 2016. Clumped isotope composition of cold-water corals: A role for vital effects? *Geochimica et Cosmo-*

- chimica Acta, 179: 123–141
- Staudigel P T, Murray S, Dunham D P, Frank T D, Fielding C R, Swart P K. 2018. Cryogenic brines as diagenetic fluids: Reconstructing the diagenetic history of the Victoria Land Basin using clumped isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 224: 154–170
- Stolper D A, Martini A M, Clog M, Douglas P M, Shusta S S, Valentine D L, Sessions A L, Eiler J M. 2015. Distinguishing and understanding thermogenic and biogenic sources of methane using multiply substituted isotopologues. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 161: 219–247
- Thiagarajan N, Adkins J, Eiler J. 2011. Carbonate clumped isotope thermometry of deep-sea corals and implications for vital effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(16): 4416–4425
- Tripati A K, Eagle R A, Thiagarajan N, Gagnon A C, Bauch H, Halloran P R, Eiler J M. 2010. ^{13}C – ^{18}O isotope signatures and ‘clumped isotope’ thermometry in foraminifera and coccoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20): 5697–5717
- Tripati A K, Hill P S, Eagle R A, Mosenfelder J L, Tang J W, Schauble E A, Eiler J M, Zeebe R E, Uchikawa J, Coplen T B, Ries J B, Henry D. 2015. Beyond temperature: Clumped isotope signatures in dissolved inorganic carbon species and the influence of solution chemistry on carbonate mineral composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 166: 344–371
- Uchikawa J, Zeebe R E. 2012. The effect of carbonic anhydrase on the kinetics and equilibrium of the oxygen isotope exchange in the CO_2 – H_2O system: Implications for $\delta^{18}\text{O}$ vital effects in biogenic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 95: 15–34
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, 562–581
- Usdowski E, Hoefs J. 1993. Oxygen isotope exchange between carbonic acid, bicarbonate, carbonate, and water: A re-examination of the data of McCrea (1950) and an expression for the overall partitioning of oxygen isotopes between the carbonate species and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(15): 3815–3818
- Van Plantinga A A, Grossman E L. 2018. Stable and clumped isotope sclerochronologies of mussels from the Brazos River, Texas (USA): Environmental and ecologic proxy. *Chemical Geology*, 502: 55–65
- Venn A, Tambutté E, Holcomb M, Allemand D, Tambutté S. 2011. Live tissue imaging shows reef corals elevate pH under their calcifying tissue relative to seawater. *PLoS One*, 6(5): e20013
- Wacker U, Fiebig J, Schoene B R. 2013. Clumped isotope analysis of carbonates: Comparison of two different acid digestion techniques. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 27(14): 1631–1642
- Wacker U, Fiebig J, Tödter J, Schöne B R, Bahr A, Friedrich O, Tütken T, Gischler E, Joachimski M M. 2014. Empirical calibration of the clumped isotope paleothermometer using calcites of various origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141: 127–144
- Wang Z R, Schauble E A, Eiler J M. 2004. Equilibrium thermodynamics of multiply substituted isotopologues of molecular gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23): 4779–4797
- Weber J N, Woodhead P M J. 1972. Temperature dependence of oxygen-18 concentration in reef coral carbonates. *Journal of Geophysical Research*, 77(3): 463–473
- Yeung L Y, Ash J L, Young E D. 2014. Rapid photochemical equilibration of isotope bond ordering in O_2 . *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(17): 10552–10566
- Yeung L Y, Ash J L, Young E D. 2015. Biological signatures in clumped isotopes of O_2 . *Science*, 348(6233): 431–434
- Yeung L Y, Young E D, Schauble E A. 2012. Measurements of $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ in the atmosphere and the role of isotope-exchange reactions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(D18): D18306
- Young E D, Kohl I E, Lollar B S, Etiope G, Rumble III D, Li S, Hagnegahdar M A, Schauble E A, McCain K A, Foustoukos D I, Sutcliffe C, Warr O, Ballentine C J, Onstott T C, Hosgormez H, Neuback A, Marques J M, Pérez-Rodríguez I, Rowe A R, LaRowe D E, Magnabosco C, Yeung L Y, Ash J L, Bryndzia L T. 2017. The relative abundances of resolved $^{12}\text{CH}_2\text{D}_2$ and $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ and mechanisms controlling isotopic bond ordering in abiotic and biotic methane gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 203: 235–264
- Yu K F, Zhao J X, Wei G J, Cheng X R, Chen T G, Felis T, Wang P X, Liu T S. 2005. $\delta^{18}\text{O}$, Sr/Ca and Mg/Ca records of *Porites lutea* corals from Leizhou Peninsula, northern South China Sea, and their applicability as paleoclimatic indicators. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 218(1–2): 57–73
- Zaarur S, Affek H P, Brandon M T. 2013. A revised calibration of the clumped isotope thermometer. *Earth and Planetary Science Letters*, 382: 47–57
- Zeebe R E, Wolf-Gladrow D A, Jansen H. 1999. On the time required to establish chemical and isotopic equilibrium in the carbon dioxide system in seawater. *Marine Chemistry*, 65(3–4): 135–153
- Zeebe R E, Wolf-Gladrow D. 2001. CO_2 in seawater: Equilibrium, kinetics, isotopes. Amsterdam: Elsevier
- Zeebe R E. 1999. An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(13–14): 2001–2007
- 王晓锋, 刘鹏, 刘昌杰, 孟强. 2018. 团簇同位素及特定位置同位素组成在天然气地球化学研究中的应用. *矿物岩石地球化学通报*, 37(4): 580–587

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 高剑峰)