

钙同位素在森林生态系统中的研究进展

李富山^{1,2}, 韩贵琳^{3*}

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘要: 钙作为植物必需的营养元素之一, 对维持森林生态系统稳定有重要作用。本文综述了钙同位素的分析方法和分馏机理, 并指出钙同位素分馏可以用来追踪森林系统中钙的来源及途径。在森林生态系统的研究中, 土壤与植物之间的钙同位素分馏可以用于区域物质循环的估算。同时对利用钙同位素在森林生态系统对环境响应及生态系统演化应用进行了总结, 并基于当前研究对未来采用钙同位素在生物地球化学循环的研究方向进行了展望。

关键词: 钙同位素; 森林生态系统; 营养元素

中图分类号: P595; X171.1 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2014)03-0442-08

钙是地壳中含量第五的元素, 其丰度约为 3%; 它有 6 个稳定同位素: ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 、 ^{46}Ca 、 ^{48}Ca , 丰度分别为 96.98%、0.642%、0.133%、2.056%、0.003%、0.182%^[1], 其中 ^{40}Ca 是由 ^{40}K (半衰期: $1.27 \times 10^9 \text{a}$) 的 β 衰变而成^[1]。钙主要赋存于岩石与矿物之中, 广泛参与了地质与生命过程。

尽管长期以来地球化学家对钙同位素在自然界的演化抱有极大兴趣, 但是由于受到技术手段的限制, 导致了对于 Ca 同位素自然分馏的了解十分有限。随着分析测试技术的发展, 海洋钙同位素循环^[2]以及 Ca 同位素分馏理论的研究已有一定认识。自 Skulan 等^[3]和 Zhu 等^[4]证明了自然界中生物分馏的存在之后, 钙同位素作为陆相生态系统示踪手段, 在地球化学中的研究相继展开^[5-11]。

目前国际上钙同位素研究集中于美国和西欧, 我国在此领域仅少数研究者涉足于此。本文将国际上近年钙同位素在陆相生态系统的研究成果加以综述, 旨在为国内钙同位素地球化学研究提供借鉴。

1 钙同位素的测定

1.1 钙同位素的表达方式

通常主要有两种 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 或 $\delta^{44/42}\text{Ca}$, 目前绝大

多数实验室采用 SRM 915 a 作为 Ca 同位素标准物质, 其表达方式^[12]:

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

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

通过 Schmitt 等^[13] (2003) 和 Yong 等^[14] (2002) 对地质体调查以及理论计算发现 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 和 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 存在着如下关系: $\delta^{44/40}\text{Ca} = 2.099\delta^{44/42}\text{Ca} \pm 0.2$ 。

另外在成岩时间较长, 含钾较高的矿物中由于 ^{40}K 衰变使得其中 ^{40}Ca 富集^[15], 因此为了研究钙同位素的变化, Marshall and DePaolo^[16] 将其表达为:

$$\epsilon_{\text{Ca}} = \left(\frac{{}^{40}\text{Ca}/{}^{42}\text{Ca}_{\text{sample}}}{{}^{40}\text{Ca}/{}^{42}\text{Ca}_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000$$

1.2 钙同位素标准

普遍认可的是美国国家标准技术研究所认证的 SRM 915 a CaCO_3 。由于钙元素在海洋中的滞留时间为 10^6 年, 而全球海水均一化仅需 10^3 年, 因此海水同位素组成被认为是稳定的。通过对不同海域不同深度的海水进行大量测试, 结果表明全球海水钙

收稿日期: 2013-04-18; 改回日期: 2013-11-25

基金项目: 国家自然科学基金 (41325010); 国家重大科学研究计划 (2013CB956703); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (2652013055)。

第一作者简介: 李富山 (1986-), 男, 硕士研究生, 从事环境地球化学研究。E-mail: lifushan123@126.com.

* 通讯作者: 韩贵琳。E-mail: hanguilin@cugb.edu.cn.

同位素组成具有均一性^[4,17,18],因此现代海水也被一些实验室选做标准物质。

1.3 钙同位素的测试

早期主要有两种:质谱与活化分析。活化分析通常涉及到核子反应,如⁴⁸Ca(d,p)⁴⁹Ca,⁴⁰Ca(d, α)³⁸K等,以致活化分析过程中的偶然误差难以控制,且其精度难以达到<1%,Russell等^[1]的研究确定了质谱在钙同位素测试的地位。后来的工作大多是对方法的修改。本文主要介绍有热电离质谱法(TIMs)和多接受等离子体质谱法(MC-ICP-MS)。

在使用TIMs测试时,样品需要纯化以获得稳定且强度足够的离子束从而达到仪器所需信号值,但是在含有少量杂质(如Fe,Al)的样品中,其离子化率将会降低1~2数量级^[19]。纯化样品的方法包括反复沉积CaCO₃^[20]和离子交换法^[21],前者反应时间快,但是易引入其他杂质元素;后者耗时较长,但是可以分离绝大多数元素,目前主要采用离子交换树脂来分离。Fletcher等^[22]采用碘化物减少蒸发效应,但是也不能完全排除这种干扰。而采用双稀释剂内标法能有效减少仪器质量分馏。一般采用双稀释剂组合为⁴²Ca-⁴⁸Ca、⁴³Ca-⁴⁸Ca,其配置方法可见Rudge等^[23]。要获得高精度钙同位素数据,除了采用双稀释剂外,还需要根据指数法则等数据模型校正仪器分馏。质量其实校正或数据处理过程可以参见Heuser等^[24]。

尽管MC-ICP-MS测试速度较快,但是受到其他元素的干扰见表1。在钙同位素的测试过程中,其精度受到进样系统各参数的影响^[25,26],另外基质的自我诱导效应也会产生干扰^[25,27];质量歧视的时间效应,使得测试同一标样也会发生漂移现象^[28,29]。因此采用标样-样品-标样交叉测试的方法来减少测试误差^[29]。尽管其巧妙的解决了不需要使用双稀释剂的问题,但是其固有的缺陷是无法避免的,其中包括无法校正基质在化学分离产生的分馏效应;样品和标样基质的差异性;以及在连续测试的过程中质量偏差的非线性变化^[30,31]。钙同位素样品前处理过程可以参见Fietzke^[25]等。

2 钙同位素的分馏机理

钙同位素的分馏机理目前还认识不清,主要疑问是动力学分馏和平衡分馏哪种是主导钙同位素的分馏。通过模拟CaCO₃沉积实验中发现了钙同位素分馏^[35-39],而改变实验温度、沉积速率均会导致

表1 潜在同重元素干扰

Table 1 Potential interruption of isobaric elements

Ca	干扰离子
⁴⁰ Ca	⁴⁰ Ar ⁺ , ⁴⁰ K ⁺ , ²⁴ Mg ¹⁶ O ⁺ , ³⁹ K ¹ H ⁺
⁴² Ca	²⁶ Mg ¹⁶ O ⁺ , ⁸⁴ Sr ²⁺ , ⁴⁰ Ar ¹ H ₂ ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹ H ₂ ⁺ , ³⁰ Si ¹² C ⁺ , ²⁸ Si ¹⁴ N ⁺
⁴³ Ca	²⁷ Al ¹⁶ O ⁺ , ⁸⁶ Sr ²⁺ , ⁴³ Ca ¹ H ⁺
⁴⁴ Ca	²⁶ Mg ¹⁸ O ⁺ , ²⁷ Al ¹⁷ O ⁺ , ²⁸ Si ¹⁶ O ⁺ , ⁸⁸ Sr ²⁺ , ⁴³ Ca ¹ H ⁺ , ³² S ¹² C ⁺ , ³⁰ Si ¹⁴ N ⁺ , ¹² C ¹⁶ O ₂ ⁺
⁴⁶ Ca	⁴⁶ Ti ⁺ , ³⁰ Si ¹⁶ O ⁺ , ⁹² Mo ²⁺ , ¹⁴ N ¹⁶ O ₂ ⁺
⁴⁸ Ca	⁴⁸ Ti ⁺ , ²⁴ Mg ²⁴ Mg ⁺ , ⁹⁶ Mo ²⁺ , ³² S ¹⁶ O ⁺ , ³⁶ Ar ¹² C ⁺

数据来源于[32-34]

分馏,但是各研究者的结果却是存在矛盾,因此在碳酸盐岩中的钙同位素分馏机理依然需要探讨^[40]。不同学者通过建立模型来解释各自的实验现象,其中包括:动力学分馏效应^[35],其实验基础是在某些研究中发现钙同位素在固相相对流体相亏损重的钙同位素;平衡分馏效应^[36,38],是由于钙的水合离子共价键要强于碳酸盐岩矿物中的离子键;而非平衡分馏(disequilibrium)效应^[37],其实验基础是在溶解钙与固相碳酸盐岩受到高速沉积过程中不平衡钙的进入而引起的;不平衡分馏效应(non-equilibrium fractionation)即表面诱导效应^[39],则是根据界面离子浓度控制的沉积反应,与温度与沉积速率并无关系;以及表面动力模型^[41],主要是探讨沉积净反应速率和正、反速率之间的关系,并指出了反应控制因子图对各反应之间的关系。对于Lemarchand^[37]等和Tang^[39]等钙同位素沉积速率的矛盾,经过最近研究发现被认为是各自的实验设置以及晶体生长区域不同而造成的^[41],但是对于二者的实验哪种可以反映自然界沉积过程却是不明确的。在研究钙同位素分馏效应时,迄今为止大多数集中于丰度较高的同质异形体文石和方解石,并且发现它们与温度的相关性为0.015‰/°C,而两者之间的偏移为0.5‰^[35,36,38],导致这种偏移的原因可能是与界面效应或者是两者在晶体生长配位过程中产生的。Gussone等^[42]研究了球文石以及六水碳钙石,前者可保存在生物体中同时也是碳酸盐岩沉积的过渡形态,可以产生较为明显分馏,后者钙水复合物在脱水成岩过程中产生明显分馏,其结论是这两类同质异形体相对方解石和文石要富集⁴⁴Ca,主要是两种晶型的易溶性导致的高速沉积而产生的结果;并且发现脱水过程相对扩散过程并没有明显的制约效用,其中钙同位素的偏移主要是受到外部环境的影响。

3 钙同位素在森林生态系统中应用

在某些热带森林中植物易吸收钙的含量被认为是森林生产力的限制因子^[43],由于风化原因使得易吸收钙的降低,导致土壤中Ca/Al比值升高^[44],同时随着氮沉降的增多,钙可能取代氮而限制树木的生长^[45]。传统上由于受到同位素技术的限制,难以对钙同位素进行测试,多数学者根据锶,钙地球化学性质的相似性,采用⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值来示踪钙循环过程^[45-48]。但是钙、锶在土壤-植被系统循环过程中存在差异性^[49-51],并且在土壤交换库中钙、锶也可能存在分馏^[50],但是目前其机理并不清楚。近年来钙同位素的分辨率已达到可以区别在生态系统中各组成端员的特征值,因此可以作为一种示踪剂应用于森林生态系统。

3.1 钙元素的循环过程

森林生态系统中钙元素循环过程见图1,展示了钙元素输入和输出森林生态系统的循环途径。

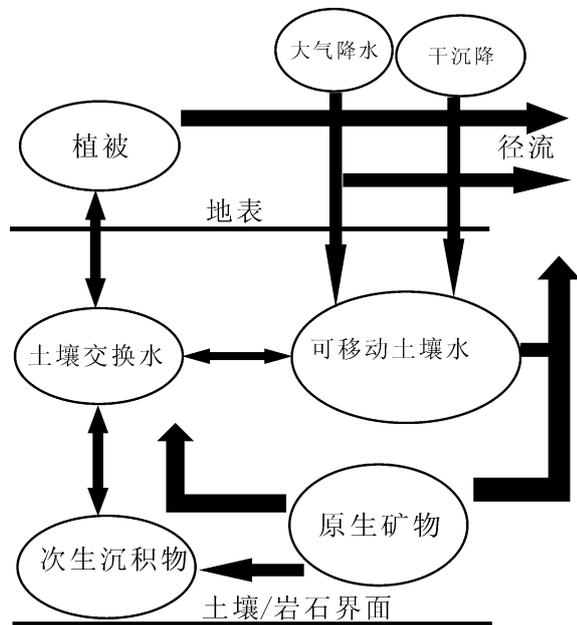


图1 钙元素在森林系统中循环图

Fig. 1 Model of calcium cycling in the forest ecosystem

目前,已有研究中发现陆相与海相钙同位素变化范围相同均为4‰左右。Skulan和DePaolo^[52]研究发现,土壤中 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值与母岩差不多或者稍高,而植物中的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值比土壤中的低1‰左右,马、鹿骨头中的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 约为-2‰,而美洲狮骨骼中的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 约为-3.2‰,并设计模型分析了软体组织和骨骼之间分馏约为-0.5‰,发现在生态系统中随着食物链的传递,富集轻的钙同位素。因此生物分

馏是自然界中钙同位素分馏的主要来源。

3.2 森林生态系统钙同位素的变化

Schmitt等^[13]在法国的Aubure流域内,测定了地表环境系统各样品的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 值,山毛榉枝和叶的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 值分别为-2.46‰和-1.63‰,土壤(植物丛下10cm处)的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 值为-0.11‰,表明生物活动导致了土壤-植物系统中 $\delta^{44}\text{Ca}$ 的变化。研究表明土壤溶液从树根到树叶的运移过程中钙同位素组成是变化的,植物在生长过程中优先吸收轻Ca^[42,53,54],因此在森林地区,土壤溶液中亏损⁴⁰Ca,而树木富集⁴⁰Ca^[54]。Bullen等^[55]对California风化土壤剖面中土壤Ca的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 进行了测定,结果表面浅层受生物活动影响的土壤孔隙水中钙富集轻同位素,而土壤深部孔隙水中钙富集重同位素,两者 $\delta^{44}\text{Ca}$ 可相差2‰。

Tok Cenki等^[7]通过流域内水文循环过程,即从湿沉降到冠层,土壤溶液、地下水以及河水循环过程,发现河水和泉水的钙同位素变化为0.17‰~0.87‰,土壤溶液亏损轻同位素其变化为1.00‰~1.47‰,但是在植被富集轻同位素其变化为-0.48‰~0.19‰,说明植被是控制土壤溶液中钙同位素变化的主要因子。另外,他们发现在在干季且河水处于低流量的月份,钙同位素比值增加,但是 H_4SiO_4 含量减少,反之亦然。说明在干季河水钙同位素变化的控制因子为流域内矿物侵蚀风化作用为主导;而湿季水流量高月份则是生物钙同位素分馏作用为主导。Page等^[56]在研究不同树种发现在森林表层中钙同位素(-0.65±0.61‰)要轻于在位于土壤0.75m的钙同位素的值(0.76±0.7‰)。在他们的研究中同样也发现在糖枫和白杨中的根部具有最低的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 值,而从树干到叶中的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 的值是逐渐增加的。

通过以上的研究我们可以发现:①轻的同位素更易进入植物的根系中,导致相应土壤交换库中的富集重的钙同位素;②钙同位素的在植物体中的分馏发生在从根到叶传输的过程当中,根据植物生理需求而在植物体内产生不同的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值;③在发育成熟的森林的土壤中会形成 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 从表层到深部依次减少的梯度变化,说明在植被-土壤之间的矿物质元素循环主要影响土壤表层。

森林生态系统中各端元中的钙同位素变化范围见图2,可知植被亏损重的钙同位素,而富集轻同位素;而河水、降水、以及基岩部分均是富集重的钙同

位素,但是与植被有紧密联系的土壤表现出较大的钙同位素变化范围,处于植物与基岩之间。另外图2中土壤分层研究中发现,森林凋落层和淋滤层其中的钙同位素相差不大,可以认为是认为通过水循环的作用导致生物中的钙特征值保存到了淋滤层中,但是我们在河水和地下水并没有相关生物分馏的现象,可能是生物分馏的信号受到岩石风化作用的混合作用或者是由于在淋滤过程中受到环境变化的影响因而沉积形成了次生沉积物的作用。Ewing^[57]等(2008)首次发现在土壤中的非生物分馏的直接证据,由于降水导致土壤中钙的垂直传输中不断溶解/沉积,并通过传输模型很好模拟了 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 在深度上变化过程,发现表层钙同位素在100 ka会达到稳定状态。因此我们可以结合该模型来估算生物分馏对流域内钙同位素分布的影响。

3.3 钙同位素对森林环境变化的响应及演化过程

Farkas等^[11]利用 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 和 ϵ_{Ca} 联立来探究森林钙元素的分布及迁移规律,但是在植被和森林凋落层并未发现 ϵ_{Ca} 的信号值,导致这种现象的产生的原因输入因子可能是①湿沉降;②钙的有机复合物;③磷灰石或斜长石的化学风化的影响,他们的研究说明土壤中的“可交换离子库”并不是植被主要营养源,并且钙的有机复合物主要集中于土壤—根系离子交换区域。而 ϵ_{Ca} 信号的缺少可能是腐殖质中钙同位素淋滤过程导致对土壤中 ϵ_{Ca} 信号的掩盖,因此

在河水中难以发现植被对钙同位素的特征变化,Hindshaw等^[10]在瑞典Damma流域的研究也发现了这一现象。

尽管已有数据说明树林更易吸收基岩中的轻钙,但是阔叶林有机土中的钙同位素组成与树木的钙同位素组成相似,介于叶与根同位素比值之间。这说明植物早期的钙源是岩石,但是随着森林系统的土壤演化^[58],钙源转变为掉落有机质与树木之间的内循环^[51],在热带森林中钙同位素的值在300 a和4.1Ma区域的是相似。Holmden and Bélanger^[8]通过将生物对钙的吸收及归还、大气沉降以及岩石风化相互联系起来,引入森林层以及土壤上B层两个可信钙源而建立的两箱式模型,对森林中不同端元钙的来源比例进行了研究,发现稳态模型中 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 随深度的增加,与上述结论是相符的;时间独立模型则说明了植物的个体生长及干扰会对森林钙循环速率产生极大影响,由于植物的吸收导致土壤中钙元素的亏损,并且在植被与土壤也会发生钙浓度的减少并伴随着 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 的升高而达到另一种稳态。Dejeant等^[59]通过对树木年轮的研究发现阳离子亏损的森林对酸雨造成的钙元素的淋滤是十分敏感的,在树轮中的钙同位素变化为 $-0.35\% \sim -0.80\%$,对应时间为1750~2000 a,处于工业飞速发展导致人为对环境剧烈的干扰时期。同时也发现了 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与 Ca/Sr 、 Na/Ca 有极好的相关性,分别为

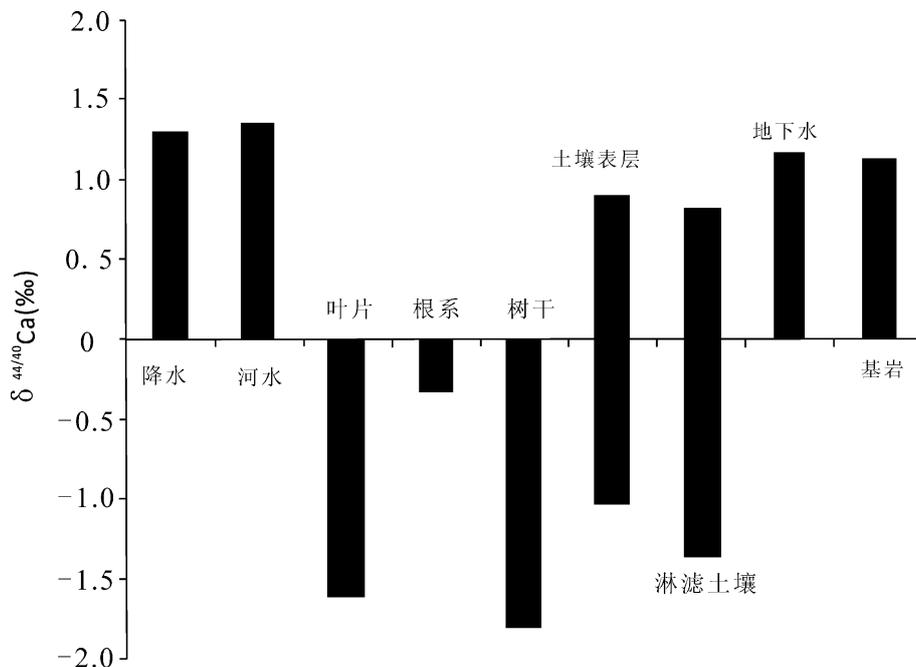


图2 陆相生态系统中的钙同位素比值($\delta^{44/40}\text{Ca}$)的变化(数据源自[7,8,51,56])

Fig. 2 Variations in calcium isotopic composition ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) in the terrestrial ecosystem (data from [7,8,51,56])

0.87 和 0.69。其中钙同位素的变化与 Na/Ca 之间的相关性说明了树轮中的钙同位素的变化并不是生物作用的影响而是钙源发生了变化,这是因为 Na 的循环主要是受到大气沉积和硅酸盐风化输入的影响而不是生物过程的影响。要确定生物过程对树轮的作用需要采用放射性成因锶同位素($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)来判断,而长期的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与 Ca/Sr 的相关性反应的则是土壤钙库的变化。Nielsen 等^[60]通过对加州死亡峡谷中独特的地下水湿生植物树轮中 Ca 以及 S、C 同位素研究提供在钙区域中的水文、生态以及生物地球化学过程的相关信息,其中 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 的变化范围为 $-2.66\text{‰} \sim -2.25\text{‰}$ (1945~1993 a),其中

最大值出现在干旱末期(1990 a)。

4 结 论

目前钙同位素在森林研究尚处于初始阶段,对于流域内的河水并没有明显观察到生物分馏效应,有部分学者认为可能是在淋溶过程中发生了矿物的次生沉积作用或者生物分馏的信号被其他生态系统端员所掩盖造成的,其机理研究并不清晰。因此只有通过钙同位素比值精度的提高才可以对自然界物质各端员钙同位素特征值具有明确的认识,可以更深入的理解全球钙循环。

参 考 文 献

- [1] Russell S S, Huss G R, Fahey A J, *et al.* Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(8): 1075—1090.
- [2] Böhm F, Gussone N, Eisenhauer A, *et al.* Calcium isotope fractionation in modern scleractinian corals[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70:4452—4462.
- [3] Skulan J L, De Paolo D J, Owens T L. Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 2505—2510.
- [4] Zhu P, MacDougall J D. Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62: 1691—1698.
- [5] Christina C L, Rocha De La, DePaolo D J. Isotopic evidence for variations in the marine calcium cycle over the Cenozoic [J]. *Science*, 2000, 289:1176.
- [6] Schmitt A D, Stille P. The source of calcium in wet atmospheric deposits: Ca-Sr isotope evidence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69:3463—3468.
- [7] Cenki-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, 73:2215—2228.
- [8] Holmden C, Bélanger N. Ca isotope cycling in a forested ecosystem[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 995—1015.
- [9] Cobert F, Schmitt A D, Bourgeade P, *et al.* Experimental identification of Ca isotopic fractionations in higher plants[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75, :5467—5482.
- [10] Hindshaw R S, Reynolds B C, Wiederhold J G, *et al.* Calcium isotopes in a proglacial weathering environment; Damma glacier, Switzerland[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75:106—118.
- [11] Farkas J, Dejeant A, Novak M, *et al.* Calcium isotope constraints on the uptake and sources of Ca^{2+} in a base-poor forest: A new concept of combining stable ($\delta^{44/42}\text{Ca}$) and radiogenic (ϵCa) signals[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, 75, :7031—7046.
- [12] Hippler D, Schmitt A D, Gussone N *et al.* Calcium isotopic composition of various reference materials and seawater[J]. *Geostandard Newslett*, 2003, 27:13—19.
- [13] 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*, 2003a, 213:503—518.
- [14] Young E D, Galy A, Nagahara H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002 66(6) :1095—1104.
- [15] Ingram M G, Brown H, Patterson C, *et al.* The branching ratio of K-40 radioactive decay[J]. *Phys Rev*, 1950, 80:916

- 917.
- [16] Marshall B D, DePaolo D J. Precise age determinations and petrogenetic studies using the K-Ca method[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1982, 46:2537—2545.
- [17] 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.
- [18] Schmitt A D, Bracke G, Stille P, *et al.* The calcium isotope composition of modern seawater determined by thermal ionisation mass spectrometry[J]. *Geostandard Newsletter*, 2001, 25:267—275.
- [19] Sergei F B. Calcium isotope analysis by mass spectrometry[J]. *wileyonlinelibrary.com*, DOI 10.1002/mas, 2044, 2009.
- [20] Heumann K G, Lieser K H. Study on isotopic variations of calcium in nature of recent carbonates and sulfates[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37:1463—1471.
- [21] Moore L J, Machlan L A. High accuracy determination of calcium in blood serum by isotope dilution mass-spectrometry [J]. *Anal Chem*, 1972, 44:2291—2296.
- [22] Fletcher I R, Maggi A L, Rosman K J, *et al.* Isotopic abundance measurements of K and Ca using a wide-dispersion multicollector mass spectrometer and low-fractionation ionisation techniques[J]. *Int J Mass Spectrom Ion Proc*, 1997, 163:1—17.
- [23] Rudge J F, Reynolds B C, Bourdon B. The double spike toolbox[J]. *Chemical Geology*, 2009, 265(3), 420—431.
- [24] Heuser A, Eisenhauer A, Gussone N, *et al.* Measurement of calcium isotopes ($\delta^{44}\text{Ca}$) using a multicollector TIMS technique[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2002, 220:385—397.
- [25] Fietzke J, Eisenhauer A, Gussone N, B, *et al.* Direct measurement of $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratios by MC-ICP-MS using the cool plasma technique[J]. *Chem Geol*, 2004, 206:11—20.
- [26] Farkas J, Buhl D, Blenkinsop J, *et al.* Evolution of the oceanic calcium cycle during the late Mesozoic: Evidence from $\delta^{44/40}\text{Ca}$ -of-marine skeletal carbonates[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2007a, 253:96—111.
- [27] Malinovsky D, Stenberg A, Rodushkin I, *et al.* Performance of high resolution MC-ICP-MS for Feisotope ratio measurements in sedimentary geological materials[J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2003, 18:687—695.
- [28] Halicz L, Galy A, Belshaw N S, *et al.* High precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS)[J]. *J Anal Atom Spectr*, 1999, 14:1835—1838.
- [29] Wieser M E, Buhl D, Bouman C, *et al.* High precision calcium isotope ratio measurements using a magnetic sector multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2004, 19:844—851.
- [30] Tipper E T, Louvat P, Capmas F, *et al.* Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method[J]. *Chem Geol*, 2008b, 257:65—75.
- [31] Fantle M S, Bullen T D. Essentials of iron, chromium, and calcium isotope analysis of natural materials by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Chem Geol*, 2009, 258:50—64.
- [32] Simpson L A, Hearn R, Merson S, *et al.* A comparison of double-focusing sector field ICP-MS, ICP-OES and octopole collision cell ICP-MS for the high-accuracy determination of calcium in human serum[J]. *Talanta*, 2005, 65:900—906.
- [33] Sturup S, Bendahl L, Gammelgaard B. Optimisation of dynamic reaction cell (DRC)-ICP-MS for the determination of $^{42}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$ and $^{44}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$ isotope ratios in human urine[J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2006, 21:297—304.
- [34] Becker J S, Fullner K, Seeling U D, *et al.* Measuring magnesium, calcium and potassium isotope ratios using ICP-MS with an octopole collision cell in tracer studies of nutrient uptake and translocation in plants[J]. *Anal Bioanal Chem* 2008, 390:571—578.
- [35] Gussone N, Eisenhauer A, Heuser A, *et al.* Model for kinetic effects on calcium isotope fractionation ($\delta^{44}\text{Ca}$) in inorganic aragonite and cultured planktonic foraminifera[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, 67(7): 1375—1382.
- [36] Gussone N, Bohm F, Eisenhauer A, *et al.* Calcium isotope fractionation in calcite and aragonite[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, 69: 485—4494.
- [37] Lemarchand D, Wasserburg G T, Papanastassiou D A. Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, 68(22), 4665—4678.
- [38] Marriott C S, Henderson G M, Belshaw N S, *et al.* Temperature dependence of ^7Li , ^{44}Ca and Li/Ca during growth of calcium carbonate [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, 222 615—624.

- [39] Tang J, Dietzel M, Bohm 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]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72:3733–3745.
- [40] Eisenhauer A, Kiskakurek B, Bohm F. Marine calcification: An alkali earth metal isotope perspective[J]. *Elements*, 2010, 5:365–368.
- [41] Donald J, DePaolo. Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite from aqueous solutions[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, 75:1039–1056.
- [42] Gussone N, Gernot Nehrke, Barbara M, A, *et al.* Calcium isotope fractionation in ikaite and vaterite[J]. *Chemical Geology*, 2011, 285:194–202.
- [43] Silver W L. Is nutrient availability related to plant nutrient use in humid tropical forests[J]? *Oecologia*, 1994, 98: 336–343.
- [44] Shortle WC, Smith KT. Aluminum-induced calcium deficiency syndrome in declining red spruce[J]. *Science*, 1988, 240: 1017.
- [45] Bailey S W, Hornbeck J W, Charles T D, *et al.* Calcium inputs and transport in a base-poor forest ecosystem as interpreted by Sr isotopes[J]. *Water Resources Research*, 1996, 32: 707–719.
- [46] Miller E K, Blum J D, Friedland A J, *et al.* Determination of soil exchangeable-cation loss and weathering rates using Sr isotopes[J]. *Nature*, 1993, 362:438–441.
- [47] Kennedy M J, Hedin L O, Derry L A, *et al.* Decoupling of unpolluted temperate forests from rock nutrient sources revealed by natural $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and ^{84}Sr tracer addition[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2002, 99: 9639.
- [48] Drouet T, Herbauts J, Gruber W, *et al.* Strontium isotope composition as a tracer of calcium sources in two forest ecosystems in Belgium[J]. *Geoderma*, 2005, 126: 203–223.
- [49] Poszwa A, Dambrine E, Pollier B, *et al.* A comparison between Ca and Sr cycling in forest ecosystems[J]. *Plant and Soil*, 2002, 225: 299–310.
- [50] Blum J D, Dasch A A, Hamberg S P, *et al.* Use of foliar Ca/Sr discrimination and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios to determine soil Ca sources to sugar maple foliage in a northern hardwood forest[J]. *Biogeochemistry*, 2008, 87: 287–296.
- [51] Wiegand B A, Chadwick O A, Vitousek P M, *et al.* Ca cycling and isotopic fluxes in forested ecosystems in Hawaii[J]. *Geophys. Res. Lett.*, 2005, 32, L11404.
- [52] Skulan J, DePaolo D J. Calcium isotope fractionation between soft and mineralized tissues as a monitor of calcium use in vertebrates[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1999, 96, 13709–13713.
- [53] Platzner I, Degani N. Fractionation of stable calcium isotope in tissues of date palm trees. *Biomed. Environ. Mass Spectrom*, 1990, 19(13):822–824.
- [54] Schmitt A D, Stille P, Vennemann T. Variations of the $\text{Ca-44}/\text{Ca-40}$ 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*, 2003b, 67, 2607–2614.
- [55] Bullen T D, Fitzpatrick J A, White A F, *et al.* Calcium stable isotope evidence for three soil calcium pools at a granitoid chronosequence[J]. *Proceedings the eleventh international symposium on water-rock interaction*, 2004, 813–817.
- [56] Page B D, Bullen T D, Mitchell M J. Influences of calcium availability and tree species on Ca isotope fractionation in soil and vegetation[J]. *Biogeochemistry*, 2008, 88:1–13. doi:10.1007/s10533-008-9188-5.
- [57] Ewing S, Yang W, DePaolo D, *et al.* Non-biological fractionation of stable Ca isotopes in soils of the Atacama desert, Chile[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72:1096–1110.
- [58] Bullen T D, Bailey S W. Identifying calcium sources at an acid deposition-impacted spruce forest: A strontium isotope, alkaline earth element multi-tracer approach[J]. *Biogeochemistry*, 2005, 74, 63–99.
- [59] Adrien Déjeant. Identifying calcium sources at an acid deposition-impacted temperate forest; Insight from Ca isotopes [D]. Master 1 Thesis March–August 2009.
- [60] Nielsen L C, Druhan J L, Yang W, *et al.* Calcium isotopes as tracers of biogeochemical processes[M]. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, 2011, 105–124.

Advances in the Study and Application of Calcium Isotopes in Forest Ecosystem

LI Fu-shan^{1, 2}, HAN Gui-lin^{3*}

(1. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Calcium (Ca) is an essential nutrient element and plays an important role in maintaining the forest ecosystem stability. In this paper, we reviewed the analysis methods of calcium isotopes and fractionation mechanisms. In the forest ecosystem, the fractionation of Ca isotopes between soil and various components of plants enables us to estimate a local Ca budget and provides a partial explanation for the scale of Ca isotopic variability in the system. In addition, we summarized the response of Ca isotopes to environmental change and soil evolution in the ecosystems. Finally, we looked forward to the future investigations into biogeochemistry pathways using stable Ca isotope ratios based on current research.

Key words: calcium isotope; forest ecosystem; nutrient element