



# 碳酸盐补偿深度(CCD)是解密新生代表层碳循环的潜在钥匙

肖开迅, 胡修棉\*, 蒋璟鑫, 王家昊

南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 地球科学与工程学院, 南京 210023

\* 通讯作者, E-mail: [huxm@nju.edu.cn](mailto:huxm@nju.edu.cn)

收稿日期: 2023-10-24; 收修改稿日期: 2024-02-19; 接受日期: 2024-03-01; 网络版发表日期: 2024-03-14

国家自然科学基金项目(42050102)资助

**摘要** 碳酸盐补偿深度(CCD)是海洋中碳酸盐的生成速率与溶解速率达到平衡时的层位, 被比作大洋钙质“雪线”。重建深时CCD对于理解海洋环流、海水化学条件、沉积物分布、表层碳循环具有重要意义。本文回顾了CCD的重建方法, 综述了新生代以来CCD的驱动机制以及与碳循环的关联, 并对其研究进行了展望。碳酸盐补偿深度的重建历经半个世纪, 从早期的定性方法逐步演变为基于统计回归的定量方法, 使得结果更加准确, 分辨率更高。研究结果显示新生代以来全球各大洋CCD整体呈现缓慢加深的趋势, 在中新世略有变浅。CCD的演化受到海水碳酸盐饱和度的控制, 主要由生物作用、大陆风化强度、陆架-洋盆相对面积等因素驱动。在类似古新世-始新世极热事件的气候事件中, CCD表现为脉冲式波动。未来研究应在强调精细化、定量化的基础上进一步结合模型模拟, 深入探索CCD与古气候、碳循环之间的关联和响应机制。

**关键词** 碳酸盐补偿深度, 新生代, 碳循环, 古气候, 古海洋

## 1 引言

深海沉积物由黏土、硅质软泥、钙质软泥、火山碎屑等组成, 其中钙质软泥的主要组分为碳酸盐。前人定义了一系列概念用来界定碳酸盐沉积物在不同海洋深度的状态, 包括碳酸盐饱和层位(carbonate saturation horizon, CSH)、碳酸盐补偿深度(carbonate compensation depth, CCD)、溶跃面(Lysocline)等。其中CCD代表海洋中碳酸盐累积速率接近于零的层位(van Andel, 1975; Lyle, 2003)。由于碳酸盐是无机碳的重要载体,

因此CCD的变化调控着大洋无机碳储库, 进而影响地球碳循环。早先的研究发现, 在同一地区的不同地质时期里, 沉积物中碳酸钙含量与保存状态存在截然不同的情况, 甚至出现了突变(Berger, 1972), 这被解释为CCD在不同地质时期发生了变化。基于海量的大洋沉积物数据, 现有的研究从多个角度探究了CCD的演化历史, 但由于材料本身的限制, 多聚焦于新生代以来(van Andel, 1975; Lyle, 2003; Boudreau等, 2010a, 2010b; Pälike等, 2012; Basak和Martin, 2013; Campbell等, 2018; Greene等, 2019; Dutkiewicz和Müller, 2021,

中文引用格式: 肖开迅, 胡修棉, 蒋璟鑫, 王家昊. 2024. 碳酸盐补偿深度(CCD)是解密新生代表层碳循环的潜在钥匙. 中国科学: 地球科学, 54(6): 1769-1785, doi: [10.1360/SSTe-2023-0263](https://doi.org/10.1360/SSTe-2023-0263)

英文引用格式: Xiao K, Hu X, Jiang J, Wang J. 2024. Unraveling the Cenozoic carbon cycle by reconstructing carbonate compensation depth (CCD). Science China Earth Sciences, 67(6): 1743-1758, <https://doi.org/10.1007/s11430-023-1291-5>

2022; Taylor等, 2023).

CCD演化是多种因素综合作用的结果. 研究发现由于深海有孔虫和颗石藻等钙质浮游生物的出现, 海洋发生了“中生代中期革命(mid Mesozoic revolution)”, 即主要的碳酸盐生产者由浅水底栖生物过渡为远洋浮游生物, 导致远洋表层碳酸盐生产力增加, 碳酸盐沉积中心逐渐向开放大洋转移(Opdyke和Wilkinson, 1988; Ridgwell和Zeebe, 2005; Ridgwell, 2005; 贾恩豪等, 2022). 这一过程造成深海碳酸盐储量大幅度增加, 并引发了CCD的显著加深. 此外, 海平面变化、海底动态地形演变导致陆架和深海盆地的沉积面积发生相对变化也会影响CCD. 例如, 陆架沉积区域随着海平面的下降逐步缩小, 加剧了碳酸盐向半远洋和远洋的转移(Coxall等, 2005; Müller等, 2016; Cao等, 2017; Dutkiewicz等, 2019; Derry, 2022). 在古新世-始新世极热事件(Paleocene-Eocene Thermal maximum, PETM)起始阶段, 由于巨量轻碳(富 $^{12}\text{C}$ )快速释放进入大气-海洋系统, 导致大洋发生酸化, 碳酸盐发生显著溶解, CCD迅速变浅(Zachos等, 2005; Komar等, 2013; Slotnick等, 2015; Penman等, 2016; Bralower等, 2018; Wade等, 2020). 而在PETM恢复阶段, 高温背景下大陆风化作用增强, 导致更多的碱度输入到海洋中, 提升了海水的碳酸盐饱和度, 推动了CCD的恢复甚至进一步地加深(Zachos等, 2005; Kelly等, 2012; Luo等, 2016; Penman等, 2016; Penman和Zachos, 2018).

CCD的变化通过调节海洋碳酸盐的储量响应于地球表层系统变化, 其研究对于理解全球碳循环、气候演化等问题具有重要的启示意义(Lyle, 2003; Zachos等, 2005; Pälike等, 2012; Penman等, 2016; Dutkiewicz等, 2019; Greene等, 2019; Komar和Zeebe, 2021; Dutkiewicz和Müller, 2022). 本文基于前人研究成果, 重点回顾了CCD重建方法, 综述了CCD演化的控制因素和驱动机制, 进一步阐明了其研究意义与研究价值, 展望了未来潜在的研究方向.

## 2 CCD重建方法

CCD的重建方法经历了从定性到定量, 从考虑单一碳酸盐含量到逐步引入各种物质参数、动态地形、海平面变化等因素的发展历史(Berger, 1972; van An-del, 1975; Hsü和Wright, 1985; Lyle, 2003; Boudreau等,

2010a, 2010b; Pälike等, 2012; Campbell等, 2018; Greene等, 2019; Dutkiewicz和Müller, 2021, 2022).

### 2.1 CCD的定性重建方法

Berger(1972)发现在海底存在着一套复杂的碳酸盐沉积物序列, 它们具有不同程度的溶解. 理论上, 碳酸盐的溶解程度随着水深的加大而不断增加, 沉积速率也随之降低. 这一研究假设最大沉积速率代表未溶解相, 并认为沉积速率为 $2.5\text{m Ma}^{-1}$ 的深度代表了碳酸盐近乎完全溶解的层位. 因此Berger将 $2.5\text{m Ma}^{-1}$ 的沉积速率等值线设定为CCD, 据此重建了60Ma以来南大西洋的CCD演化曲线(图1a). Hsü和Wright(1985)沿用了类似的思路, 根据大洋沉积物中不同组分的含量和钙质生物化石的保存程度, 划分了5个溶解相. 这一研究将沉积物中含有30%~70%陆源碎屑并且钙质生物化石保存情况差的深度定义为溶跃面, 代表碳酸盐开始快速溶解的层位; 将沉积物中陆源碎屑含量大于70%且钙质生物化石几乎无法保存的深度定义为CCD, 据此对南大西洋CCD演化曲线进行了更新. 通过溶解相重建CCD的方法第一次定性地建立了大洋CCD演化曲线, 但其缺点主要表现在对沉积物溶蚀程度进行判别时具有大的人为主观性.

van An-del(1975)基于碳酸钙质量百分数对大洋CCD开展了系统性的重建, 得到了可信度较高的白垩纪以来的太平洋、印度洋CCD演化曲线; 他根据 $\text{CaCO}_3$ 含量对钙质沉积和非钙质沉积的界限进行了划分, 分别将远洋、半远洋环境中的CCD设定在 $\text{CaCO}_3$ 含量为20%、2%的层位, 其中后者考虑了陆源物质的稀释作用(图1b). 当 $\text{CaCO}_3$ 测量数据存疑时, 钙质和非钙质边界基于岩性和涂片描述进行定义. 然而, 当判别 $\text{CaCO}_3$ 含量时, 这一方法仍然存在大的人为主观性.

### 2.2 CCD的定量重建方法

Lyle(2003)提出了碳酸盐质量累积速率( $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$ )的概念, 该参数由沉积物中的碳酸钙质量百分数、沉积物干密度和沉积速率相乘而得到. 由于沉积物中不同组分的重量与其所占比例之间存在显著的非线性关系, 因此某一组分实际重量的变化难以在质量百分数中被完全显示出来, 进而对CCD重建结果产生影响. 例如, 沉积物中含有90%的 $\text{CaCO}_3$ 和10%的黏土矿物; 当一半的 $\text{CaCO}_3$ 被溶解时, 其重量百分比仅

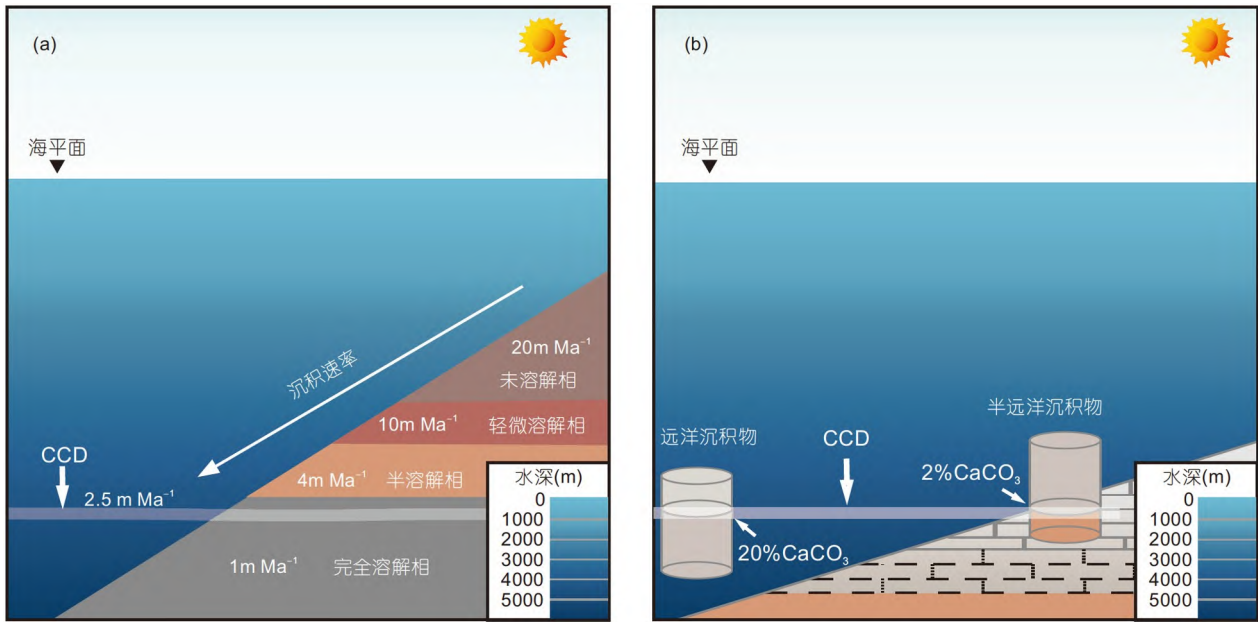


图1 Berger(1972)利用沉积速率(a)及van Andel (1975)利用沉积物碳酸盐含量(b)重建CCD示意图

(a) 沉积速率为 $2.5\text{m Ma}^{-1}$ 的层位被设定为CCD; (b) 远层沉积物中 $\text{CaCO}_3$ 含量为20%的层位以及半远层沉积物中 $\text{CaCO}_3$ 含量为2%的层位被设定为CCD

有10%的轻微变化。  $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  克服了这种非线性关系带来的影响。该研究将CCD的深度定义为 $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  接近0的层位; 随后, 通过分析热带太平洋多个钻孔的碳酸盐质量累积速率序列(图2a), 重建了该地区24Ma以来的CCD演化曲线。

Pälike等(2012)认为 $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  与水深之间存在函数关系, 通过绘制25年内可用的 $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  数据, 拟合了一条随深度减小的 $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  回归线, 构建了赤道太平洋区域的高分辨率演化曲线。Campbell等(2018)沿用了数据回归分析的思路, 提出 $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  在溶跃面和CCD之间随着深度增加近似线性下降。他们采用了前人的定义, 将 $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  为0的深度设定为CCD (Lyle, 2003)。这项研究通过整合特定地区一定时间内位于溶跃面下方的 $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  数据, 并将其与古水深进行简化主轴回归(reduced major axis regression), 以确定某个时间点的CCD深度(图2b)。基于该方法, Campbell等(2018)重建了30Ma以来赤道太平洋和印度洋的高精度CCD演化曲线。后续研究通过考虑沉积位置和沉积物侧向搬运, 进一步限制了回归数据的准确性(Dutkie-

wicz和Müller, 2021, 2022)。相比定性或半定量的方法, 回归法充分考虑了一个区域内所有钻孔的影响, 因而整体曲线更具连续性, 基本上消除了由计算误差引起的CCD曲线剧烈波动。

古水深是决定CCD的重要参数, 受到热沉降和动态地形的影响。在恢复古水深时, 前人通常在考虑沉积物负荷的基础上, 将地壳的热沉降作为海洋岩石圈年龄的函数来进行计算(Stein和Stein, 1992)。但考虑到海底高原、大火成岩省以及地幔对流的存在, 这种简单的估计可能会造成高达数百米的偏差(Zhong等, 2007; Crosby和McKenzie, 2009; Braun, 2010)。当前的CCD重建已经引入了添加动态地形参数的古水深模型(Campbell等, 2018; Dutkiewicz和Müller, 2021, 2022)。开发的Python工具包“pybacktrack”在岩石地层数据的基础上, 加入了不同的动态地形、海平面变化模型用以进一步精确限制古水深(Müller等, 2016, 2018)。

需要提及的是, 还有一些CCD重建方法值得关注。例如, 利用海洋地球化学的基本原理, 在搭载生物地球化学模型的基础上, 通过考虑压力、深海面积等参数模拟计算CCD(Boudreau等, 2010a, 2010b)。对于短时

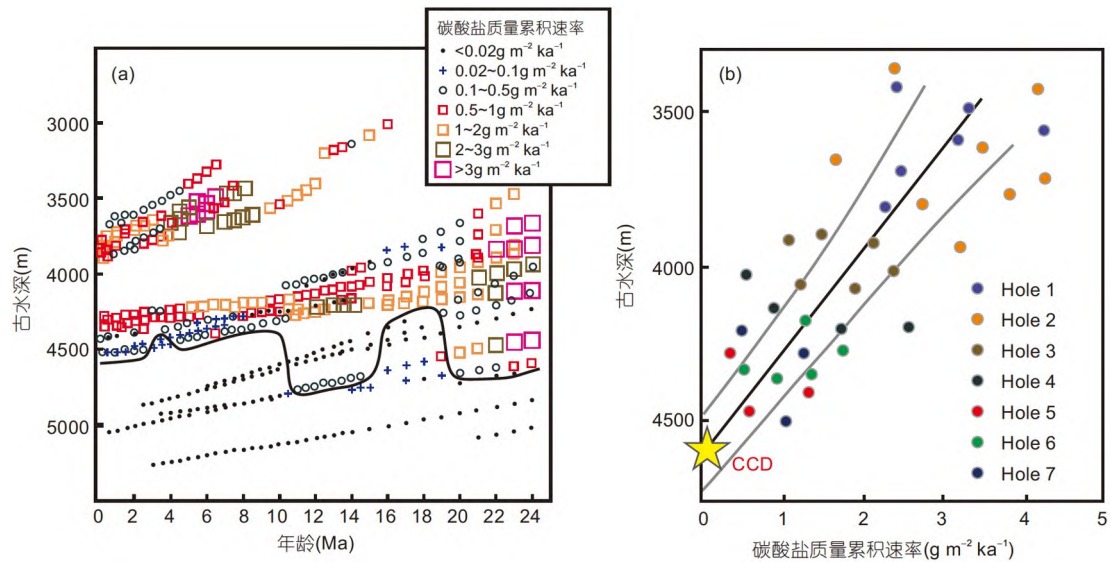


图2 赤道太平洋多钻孔碳酸盐质量累积速率序列示意图(a)以及回归法重建单个时间窗格CCD示意图(b)

(a) 碳酸盐质量累积速率接近0时的位置为CCD(黑色线: 赤道太平洋中东部CCD), 修改自Lyle(2003); (b) 碳酸盐质量累积速率等于0时的位置为CCD; 在95%的置信水平下, 利用T-test(自由度为 $n-2$ ,  $n$ 为数据点数量)计算CCD的误差区间

间尺度, 可以利用不同站点的 $\text{CaCO}_3$ 质量百分数在每个深度区间进行三角权重函数加权或者采用碳酸盐质量累积速率梯度的方法来获得高精度的CCD (Greene等, 2019; Taylor等, 2023).

### 3 新生代以来的大洋CCD演变

现有的大洋CCD重建主要聚焦于单个洋盆, 目前太平洋, 大西洋和印度洋均已具有较高可信度的CCD演化曲线(Pälike等, 2012; Campbell等, 2018; Dutkiewicz和Müller, 2021, 2022). 南大洋和北冰洋的CCD重建存在困难, 一方面由于这两个区域钙质生物的生产力较低, 沉积物中的 $\text{CaCO}_3$ 被陆源碎屑、生源蛋白石、硅藻等稀释(März等, 2010; Florindo等, 2013; Stein, 2019); 另一方面, 这两个区域相对而言大洋钻探航次少, 缺乏足量符合标准的数据.

现今对CCD演化的研究多聚焦于时间序列上的变化, 对于CCD空间差异性研究十分有限. Sulpis等(2018)基于 $\text{CaCO}_3$ 分布和海水地球化学状态划分了17个洋盆区域, 并对每个区域的CCD进行了计算. 他们的研究发现, 现代CCD随着纬度的增加而逐渐变浅, 北半球CCD普遍深于南半球; 在赤道及低纬度的某些区域, 海底的深度浅于计算得到的CCD; 大西洋、印度洋的

CCD普遍深于太平洋. 对于深时CCD空间差异方面而言, Dutkiewicz和Müller(2022)对不同纬度大西洋CCD的研究结果显示出现代的不同特征, 主要表现在北大西洋CCD自中新世晚期以来浅于南大西洋.

#### 3.1 太平洋

太平洋CCD重建主要集中在赤道区域, 因为该区域生产力高, 面积大(Lyle等, 2008). 赤道太平洋CCD重建结果表现为相对平缓的一级演化趋势(van Andel, 1975; Lyle, 2003; Pälike等, 2012; Campbell等, 2018), 整体可划分为三个阶段(图3). 第一阶段为始新世时期, van Andel (1975)的结果表明该时期CCD总体较浅, 深度~3500m, Pälike等(2012)在此基础上添加了丰富的细节. 50~47Ma之间, CCD在~3000m震荡. 46~34Ma期间, 赤道太平洋出现了多次持续几十万年至一百万年的碳酸盐积累事件, CCD表现为剧烈的加深和变浅(Pälike等, 2012). 这种持续的波动在始新世-渐新世过渡期(EOT)被中断, CCD开始快速加深(Coxall等, 2005; Taylor等, 2023). 第二阶段为渐新世至中中新世, 该阶段CCD整体较为稳定, 具有轻微加深的趋势. 在~18Ma, CCD开始快速变浅(Pälike等, 2012; Campbell等, 2018), 前人将其归因于一次“碳酸盐饥荒(Carbonate famine)”事件(Lyle, 2003). 这一事件后CCD迅速恢复

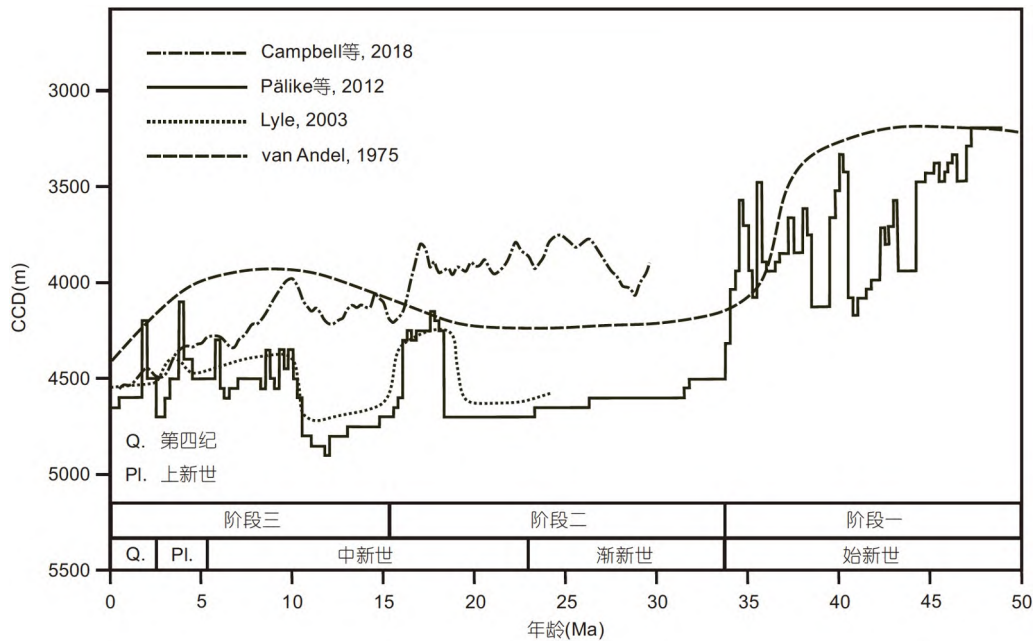


图3 太平洋50Ma以来CCD演化曲线

到~4600m。第三阶段为中新世中晚期至第四纪, CCD快速变浅后缓慢加深; 同时, 在短时间尺度上(20~400ka)表现出轻微震荡(Pálíke等, 2012)。

### 3.2 印度洋

该地区CCD重建记录较少(van Andel, 1975; Slotnick等, 2015; Campbell等, 2018), 根据现有研究结果可分为两个阶段(图4)。第一阶段为古近纪时期, CCD表现为平缓的加深趋势(van Andel, 1975)。在古新世, 印度洋90°E海岭的CCD在3500m~4000m波动; 并在古新世中期略有加深(Slotnick等, 2015)。在渐新世晚期, 印度洋CCD达到~4300m(van Andel, 1975)。第二阶段为中新世至第四纪, 显示出轻微变浅后加深的趋势。在22~18Ma的轻微变浅后, 该地区CCD深度大体保持在~4000m(van Andel, 1975; Campbell等, 2018), 从15Ma开始持续加深。Campbell等(2018)的重建结果显示, 赤道印度洋CCD在~9Ma和~3Ma出现了断崖式的加深。总体而言, 10Ma以来赤道印度洋CCD的演变趋势大体与赤道太平洋保持协同(Campbell等, 2018)。

### 3.3 大西洋

由于南、北大西洋地形、洋流等因素存在显著差

异, 且二者都具有丰富的大洋钻探资料, 因此这两个区域的CCD重建多分开进行(Berger, 1972; van Andel, 1975; van Andel等, 1977; Dutkiewicz和Müller, 2021, 2022)。

#### 3.3.1 南大西洋

南大西洋CCD的演化可以分为三个阶段(图5)。第一个阶段为古新世至始新世时期, 南大西洋CCD出现两次加深, 中间出现一次快速的变浅。在65~50Ma, CCD出现第一次加深, 其变化幅度可达700m(Dutkiewicz和Müller, 2021, 2022)。在45Ma左右, 该地区CCD快速变浅。在40~35Ma, CCD出现第二次加深。第二阶段为渐新世至中中新世, 南大西洋CCD表现为变浅趋势。渐新世期间, CCD稳定在4000m左右。中新世早期至中期, 不同的重建结果显示CCD出现500~1000m的变浅。第三个阶段为在中中新世至第四纪, CCD加深至~4600m。尽管南大西洋CCD在~10Ma出现了不同程度的变浅, 但总体呈现出加深趋势, 尤其在~5Ma表现为快速加深。

#### 3.3.2 北大西洋

北大西洋CCD演化模式与印度洋类似, 但存在区

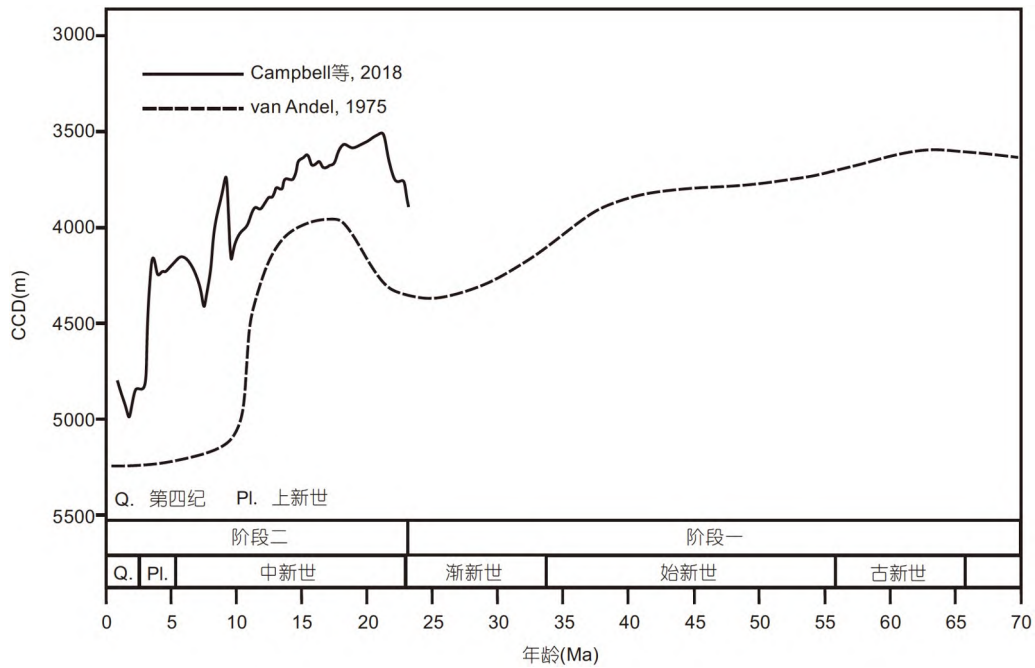


图 4 印度洋70Ma以来CCD演化曲线

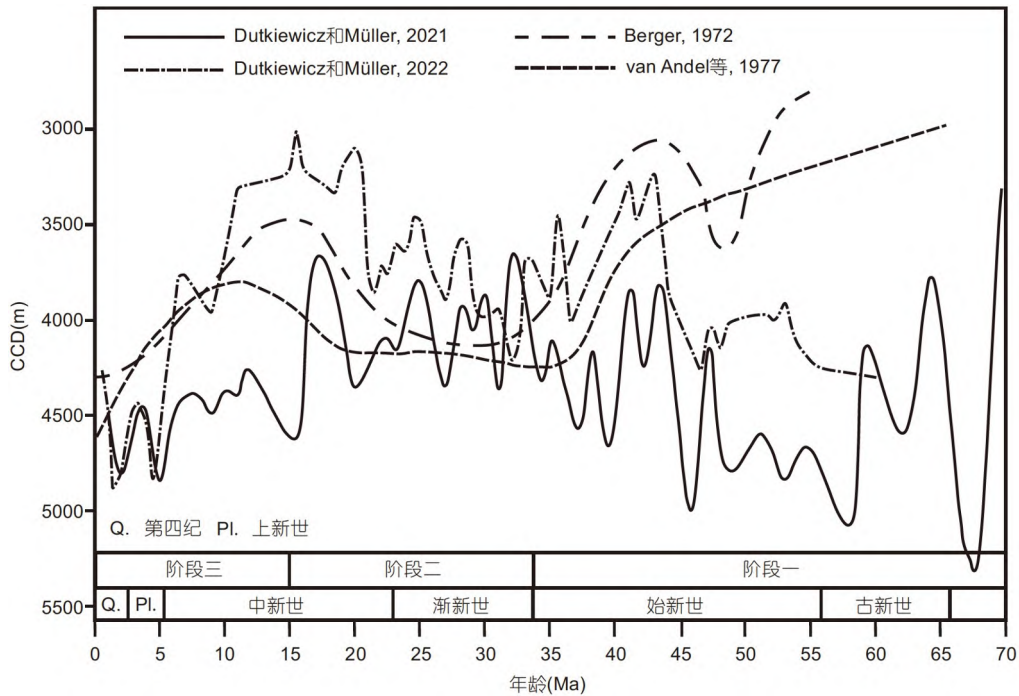


图 5 南大西洋70Ma以来CCD演化曲线

域性的差异. 北大西洋北部的CCD演化总体为小尺度的震荡, 从古新世的~4900m变浅至如今的~4300m, 表现出长期缓慢变浅的趋势. 赤道及北大西洋南部的

CCD演化曲线出现两阶段的演化模式(图6) (van Andel, 1975; Dutkiewicz和Müller, 2022). 第一阶段为古近纪, CCD由剧烈波动过渡为缓慢加深. 60~40Ma北

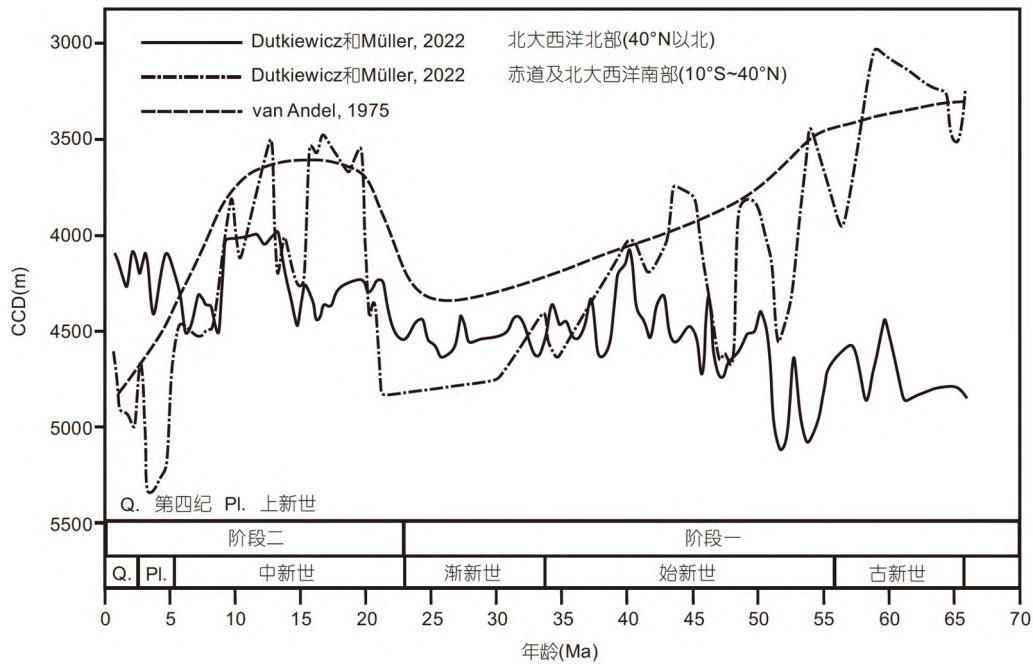


图6 北大西洋70Ma以来CCD演化曲线

大西洋CCD出现了多次显著的变浅,其变化幅度均超过500m,但随后快速加深;从晚始新世至晚渐新世,北大西洋CCD在4500m左右平缓演化(Dutkiewicz和Müller, 2022)。第二阶段为中新世至第四纪, CCD表现为长时间尺度上变浅后加深的模式。在20Ma左右,北大西洋CCD浅至3500m,并持续了~10Myr。最新的重建结果在~15Ma记录到了一次突然的加深(Dutkiewicz和Müller, 2022)。从晚中新世至第四纪,北大西洋CCD开始持续加深并达到如今的深度(Dutkiewicz和Müller, 2022)。

### 3.4 全球大洋综合CCD

迄今,有关全球大洋综合CCD演化曲线的重建工作仍十分有限(图7)(Opdyke和Wilkinson, 1988; Delaney和Boyle, 1988)。重建全球CCD的方法主要是以现有的各大洋盆面积为基础,分别赋予其单个洋盆CCD不同权重,然后进行相加得到全球大洋综合CCD(Opdyke和Wilkinson, 1988)。Delaney和Boyle(1988)进一步考虑了主要洋盆面积随时间变化的情况,对不同大洋CCD的面积权重进行了修正。

通过观察全球大洋综合CCD,同时结合全球不同洋盆CCD的波动情况,可以大致了解新生代以来CCD

演化。在早新生代,各洋盆CCD基本浅于4000m。但由于洋壳俯冲,该时期的大洋沉积物记录相对较少,因而CCD重建具有很大的不确定性。在~40Ma, CCD开始缓慢加深。全球CCD在始新世-渐新世过渡期表现为快速加深。在中新世早期, CCD开始变浅,并在15~9Ma达到新近纪以来的最浅值。随后,全球CCD逐步加深到如今的深度。总体而言,新生代以来全球CCD演化包括“始新世至中渐新世”和“中中新世至第四纪”两个加深阶段,在晚渐新世至早中新世以一个变浅的阶段作为衔接(图7)。

全球大洋综合CCD的建立为了解地球表层碳循环提供了重要依据,具有重要的应用意义与研究价值(Opdyke和Wilkinson, 1988; Delaney和Boyle, 1988; Tyrrell和Zeebe, 2004; Dutkiewicz等, 2019; Zeebe和Tyrrell, 2019)。首先,全球大洋综合CCD包含了所有洋盆CCD演化的信息,消除了绝对深度不同所带来的差异,可以反映全球碳酸盐补偿的整体趋势与变化;第二,全球大洋综合CCD是碳循环建模工作中的重要参数,为量化大气-海洋系统碳循环过程提供了可能。但受限于高精度全球大洋综合CCD的缺失,目前许多的建模工作仍采用局部的CCD去代表全球背景,这大大降低了结果的可靠性。

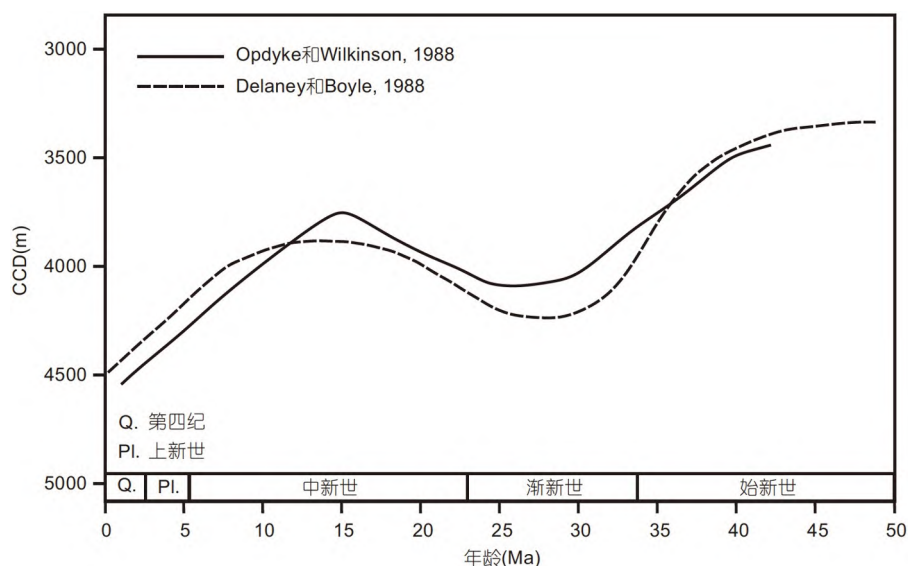


图7 50Ma以来的全球大洋综合CCD演化曲线

## 4 CCD演化的控制因素与驱动机制

现有的研究表明, CCD的演化受到海洋碳酸盐饱和和控制. 生物作用、风化强度、陆架-洋盆相对面积等因素影响了海洋的化学状态, 改变了海水不同层位的碳酸盐饱和度, 从而引发了CCD的波动(van Andel, 1975; Coxall等, 2005; Ridgwell和Hargreaves, 2007; Edgar等, 2007; Tyrrell, 2007; Palike等, 2012; Basak和Martin, 2013; Campbell等, 2018; Greene等, 2019; Dutkiewicz和Müller, 2022).

### 4.1 CCD演化的控制因素

CCD动态反映了沉积物-水界面附近碳酸盐沉积速率与溶解速率的平衡(图8). 碳酸盐的沉积速率和溶解速率与海水的碳酸盐饱和度( $\Omega$ )密切相关, 这一参数直接受到 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等离子浓度的控制.  $\Omega$ 可进一步由方程 $\Omega = \text{Ca}^{2+} \times \text{CO}_3^{2-} / K_{\text{sp}}$ 来表示.  $\text{Ca}^{2+}$ 是海洋中重要的金属离子;  $\text{CO}_3^{2-}$ 是碱度(ALK)、溶解无机碳(DIC)的重要参数. 碱度是海水中衡量电荷平衡的重要指标, 包括了 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 等组分(Zeebe, 2012). 在长时间尺度上, 大陆硅酸盐风化将大气中的二氧化碳转换为碳酸盐碱度( $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ ), 并通过地表径流向海洋输入(Isson等, 2020). 溶解无机碳是海水中最丰富的弱酸碱系统, 其含义为海洋中溶解 $\text{CO}_2$ 的总和, 主要由溶

解的 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 三部分组成(Zeebe, 2012). 不同海水深度的压力主控了 $K_{\text{sp}}$ 变化, 随着深度的增加, 其不断变大, 导致深水中碳酸钙溶解.

$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 在海洋化学过程中扮演关键角色, 这些离子的浓度随时间推移显示出动态演变(图9). 研究发现, 晚白垩世以来海洋 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度下降了近一半(Horita等, 2002; Lowenstein等, 2003; Timofeeff等, 2006; Brennan等, 2013); 新近纪期间由于洋壳低温蚀变的减弱抑制了岩石中 $\text{Ca}^{2+}$ 与海水 $\text{Mg}^{2+}$ 的交换, 加速了海洋中 $\text{Ca}^{2+}$ 的减少(Coggon等, 2010). 在海洋 $\text{CO}_3^{2-}$ 浓度恒定的情况下, 低的 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度导致深海更易出现碳酸盐欠饱和状态, 更多的碳酸钙溶解, 这会导致CCD变浅(图8). 然而, 新生代以来伴随着 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度的降低, CCD呈现出加深的趋势, 这表明 $\text{CO}_3^{2-}$ 浓度的变化在这一过程中起到了重要作用. 研究结果显示, 现代海水 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子浓度相比晚白垩世增加了2~4倍(图9)(Boudreau和Luo, 2017; Zeebe和Tyrrell, 2019). 这些原因导致新生代以来海水碳酸盐饱和度持续上升, CCD表现为长期加深.

### 4.2 CCD演化的驱动机制

#### 4.2.1 陆架-洋盆相对面积

陆架-洋盆相对面积变化对CCD的影响主要体现在两方面. 首先, 随着海平面的下降, 碳酸盐的沉积中

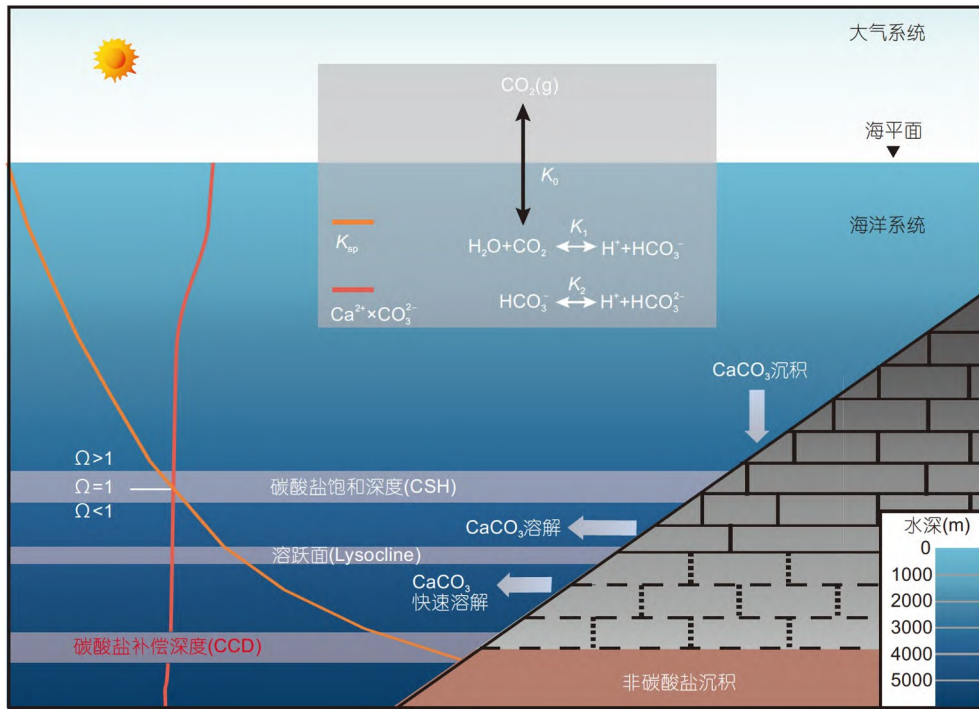


图 8 大气、海洋、海洋沉积物的二氧化碳系统示意图

大气中 $\text{CO}_2$ 和海水中溶解 $\text{CO}_2$ 之间的平衡由 $K_0$ 调控; 溶解 $\text{CO}_2$ 与水反应形成 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $K_1$ 和 $K_2$ 表示这些反应的平衡常数;  $\Omega$ 为海水碳酸盐饱和度,  $K_{sp}$ 为影响碳酸盐饱和度的溶解平衡常数. 修改自Rae等(2021)

心由大陆架向远洋转移; 其次, 沉积在大陆架的碳酸盐暴露出来, 为风化作用提供原材料, 生成的钙离子、碳酸盐碱度被转移进入深海(Opdyke和Wilkinson, 1988; Ridgwell, 2005; Ridgwell和Zeebe, 2005; 汪品先, 2006; 贾恩豪等, 2022). 中生代晚期以来, 随着全球相对海平面的下降, 陆地洪泛面积减小, 浅海碳储库的碳持续向深海储库输入, 深海碳酸盐碳通量逐渐增大(图10)(Boss和Wilkinson, 1991; Cao等, 2017; Dutkiewicz等, 2019), 导致CCD呈现出加深趋势(图7).

最近的研究发现在过去50万年的每个冰期阶段, 太平洋的深海区域的 $\text{CO}_3^{2-}$ 均出现了上升. 这被解释为与陆架沉积面积缩小所导致的碳酸盐碱度向远洋转移有关(Kerr等, 2017). 模型重建发现末次盛冰期的陆地生物圈碳储量相比全新世要少~500Gt C(Ciais等, 2012). 考虑到大气二氧化碳浓度的变化, 海洋成为了这部分碳的合理储库. 陆地上的碳以碳酸盐碱度或溶解无机碳的形式流入海洋中, 导致深海出现碳酸盐过饱和, 促进了CCD的加深(Broecker和Peng, 1987, 1989; Boyle, 1988; Zeebe和Westbroek, 2003; Chikamo-

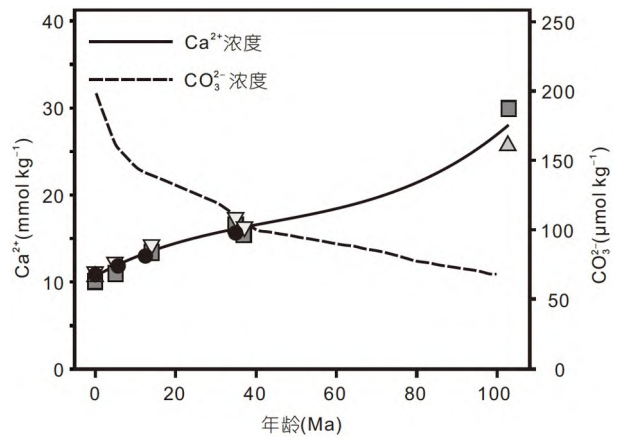


图 9 100Ma以来海水钙离子(实线)和海水 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子(虚线)浓度变化

倒三角形, Horita等(2002); 方形, Lowenstein等(2003); 三角形, Timofeeff等(2006); 圆圈, Brennan等(2013); 海水 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子(虚线)浓度变化据Zeebe和Tyrrrell(2019)

to等, 2008).

冰盖的出现及扩张是引发新生代全球海平面下降的重要因素. 在始新世-渐新世过渡期, 南极永久性冰

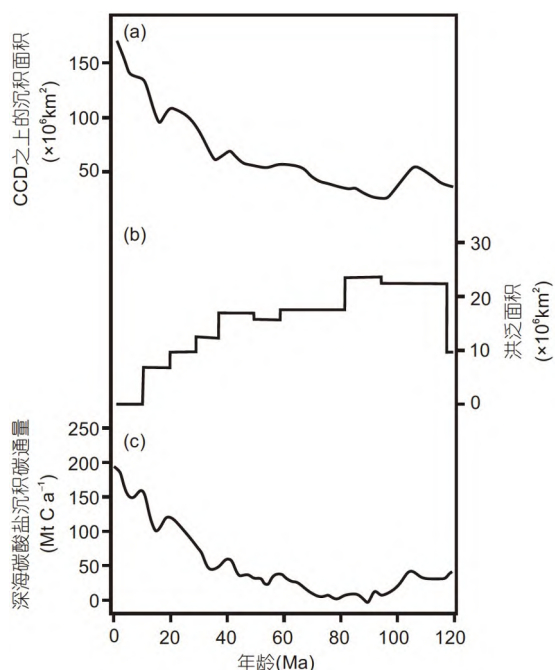


图 10 120Ma以来CCD之上碳酸盐沉积区面积变化(a)、洪泛面积变化(b)以及深海碳酸盐沉积碳通量变化(c)  
(a) 据Dutkiewicz等(2019); (b) 据Cao等(2017); (c) 据Dutkiewicz等(2019)

盖的出现降低了全球海平面(Coxall等, 2005; Basak和Martin, 2013). 沉积物记录了这一过程中碳酸盐沉积变化的相关信息(Wade等, 2020). 渐新世早期全球碳酸盐沉积的增强, 证实了CCD的加深是全球性的(Wade等, 2020). 通过分析氧同位素、相对海平面变化及碳酸盐质量累积速率等记录发现当南极洲首次出现永久冰盖时, CCD的加深超过1km (Miller等, 1991; Zachos等, 1996; Lear等, 2000; Coxall等, 2005; Merico等, 2008; Taylor等, 2023). 现今的研究结果认为始新世-渐新世过渡期南极冰盖发育所引发陆架-洋盆相对面积变化是导致CCD加深的主要驱动机制(Opdyke和Wilkinson, 1988, Coxall等, 2005); 而大气CO<sub>2</sub>减少造成的温度下降以及洋流变化导致的热隔离主要驱动了南极冰盖的形成(Sijp和England, 2004; Sijp等, 2011; Katz等, 2011; Sijp等, 2014; Hutchinson等, 2021).

#### 4.2.2 风化作用

风化作用是重要的气候反馈机制, 它有助于维持大气二氧化碳在相对稳定的水平. 高的二氧化碳分压理论上会增强大陆风化作用, 生成的Ca<sup>2+</sup>、

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>等离子通过河流进入海洋; 而海洋中溶解二氧化碳的增加也会促进海洋风化作用的进行(图11)(Walker等, 1981; Berner等, 1983; Raymo等, 1988; Raymo和Ruddiman, 1992; White和Blum, 1995; Zachos等, 2008; Isson等, 2020). 在饱和的海洋中, 需要增加碳酸盐埋藏以抵消风化增强所引起的海洋碳酸盐碱度增加(Broecker和Peng, 1987; Chikamoto等, 2008). 模型模拟结果表明, CCD对于风化作用极为敏感. 例如, 在中晚始新世, 风化影响的碱度通量和有机碳传递方式的变化造成了CCD出现急剧地加深和变浅(Edmond, 1992; Lear等, 2003; Misra和Froelich, 2012; Pálike等, 2012).

大量新鲜岩石地表暴露会加速风化作用(Hilton和West, 2020; Isson等, 2020). 以往的研究发现在始新世-渐新世过渡期风化作用强度增加, 这主要与该时期海平面下降引起的陆架碳酸盐暴露相关, 因此提出风化作用与南极冰盖协同促进了该时期CCD的加深(Pekar等, 2002; Basak和Martin, 2013). 在中新世, 青藏高原经历了迅速的隆升过程, 导致大量岩石暴露地表, 显著增强了风化作用, 使得岩石成为更重要的碳汇, 从而对海洋碳酸盐化学状态产生深远影响(Raymo等, 1988; Raymo和Ruddiman, 1992; 刘晓惠等, 2017; Hilton和West, 2020; Li等, 2021).

洋流的形成也会对风化作用产生影响. 例如, 从晚始新世至早渐新世, 南半球德雷克海峡及塔斯马尼亚门户打开对南极绕极流(ACC)的形成起到了关键作用(Toggweiler和Bjornsson, 2000; Stickley等, 2004; Lagabriele等, 2009; Sijp等, 2011). 与此同时, 北半球格陵兰-苏格兰海脊加速下沉促进了北大西洋组合水(NCW)的形成(Abelson和Erez, 2017). 地球南北两侧由于海峡门户的变化转变了海洋结构, 海水垂向混合增强, 大西洋经向翻转环流(AMOC)形成(Toggweiler和Bjornsson, 2000; Kuhlbrodt等, 2007). AMOC加强了低纬度地区的硅酸盐风化作用(Elsworth等, 2017), 同时让更多碳酸盐碱度、溶解无机碳进入深海, 这促进了该时期CCD的加深.

尽管风化作用对于海洋碳酸盐地球化学的控制十分明显(颜佳新和伍明, 2006; Misra和Froelich, 2012; 胡作维等, 2015; Paytan等, 2021), 但是现今的CCD加深可能不完全由该机制主导. 模型模拟的研究发现, CCD变化在部分程度上与新生代增加的硅酸盐和碳酸盐风

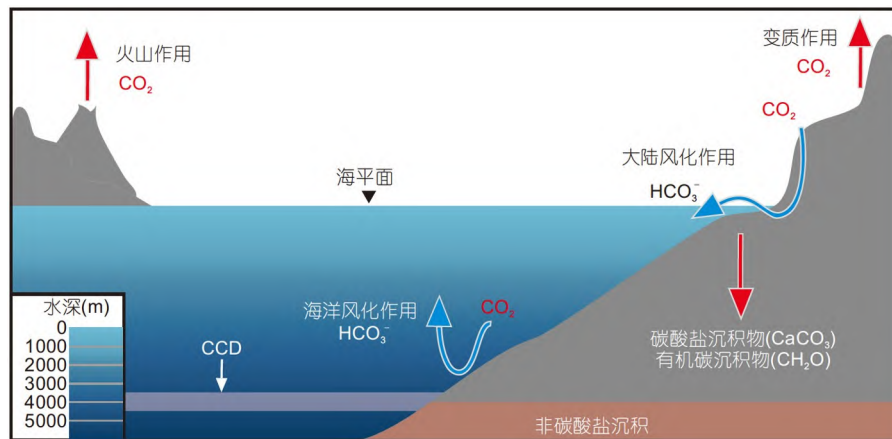


图 11 长时间尺度的无机碳循环简化流程

蓝色箭头表示风化过程, 红色箭头表示碳进入和离开海洋-大气系统. 修改自Isson等(2020)

化通量解耦(Greene等, 2019). 这是由于在温暖的气候条件下增强的深海呼吸作用减少了孔隙水的碳酸盐饱和度, 不利于碳酸钙的保存, 因而大部分碳酸钙埋藏在较浅的层位. 这种情况下尽管风化作用较强, CCD仍保持稳定. Komar和Zeebe(2021)认为温度的升高会导致海平面上升, 从而扩大陆架沉积面积, 由于在浅水碳酸盐台地聚集了大量生产 $\text{CaCO}_3$ 的生物, 因而高温背景下风化作用增强所提升的碳酸盐碱度及营养输入大部分被陆架上的碳酸盐生产者拦截. 这解释了古近纪高温背景下较强的风化作用却对应于较浅的CCD. 值得注意的是风化作用的影响在 $10^3\sim 10^4$ 年和 $10^5\sim 10^6$ 年时间尺度上最为突出, 尤其是碳酸盐和硅酸盐风化的双重增强进一步提高了 $10^3\sim 10^4$ 年时间尺度上的 $\text{CO}_2$ 封存能力(Lenton和Britton, 2006), 而在百年尺度上, 风化作用造成的影响并不显著(Uchikawa和Zeebe, 2008).

#### 4.2.3 生物因素

大洋碳酸盐沉积的演变与生物密切相关. 最初, 大洋碳酸盐仅有化学沉积, 仅涉及少量原核微生物. 真核碳酸盐骨骼生物的出现揭开了生源碳酸盐沉积的序幕. 中生代以来, 颗石藻、浮游有孔虫等远洋钙化生物出现, 生源沉积从浅水底栖生物向深海浮游生物转变(Boss和Wilkinson, 1991; Ridgwell和Zeebe, 2005; Ridgwell, 2005; 贾恩豪等, 2022).

早期的研究主要关注碳酸盐化学补偿机制, 相对忽视了海洋中的生物补偿机制. 化学碳酸盐补偿的核心是 $\text{CaCO}_3$ 在海底的溶解或保存. 在不考虑大量风化

碱度输入的背景下, 化学碳酸盐补偿隐含地假设是碳酸钙的产量保持不变. 然而, 随着海洋地球化学状态的变化, 生物补偿机制的强弱极大影响了 $\text{CaCO}_3$ 的产量. 生物碳酸盐补偿机制的一个核心过程是生物钙化作用. 生物钙化是海洋中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等离子去除的过程(Berner和Berner, 2012). 由于碳酸盐生产者主要集中在“暮光带”(twilight zone)及以上的表层浅水区域, 因而钙化速率的快慢决定了表层海水的碱度浓度. 当钙化速率较慢时, 大量的碱度聚集在表层海洋, 通过海洋垂向水体的交换, 深层水的碱度增加, 这有利于深海 $\text{CaCO}_3$ 的生产与保存, 从而使CCD加深(Boudreau等, 2018).

区域生物丰度的变化也能影响CCD. 在生物活动强的地方, 沉积物中碳酸钙的含量高(Ridgwell和Hargreaves, 2007). 在过去15Ma里, 随着温度的降低, 通过生物碳泵作用进入海底的有机物相对含量增加, 促进了深海钙化生物的发育和演化辐射(Boscolo-Galazzo等, 2021; Crichton等, 2023). 随着深水生态位的发展, 更大范围内生物的聚集会促进碳酸盐的生产和保存, 最终导致CCD的加深.

#### 4.2.4 火山作用

火山活动释放的二氧化碳通量对大气二氧化碳浓度有着深远影响, 尤其是洋中脊和弧火山活动(Dasgupta和Hirschmann, 2010; Müller和Dutkiewicz, 2018; 刘勇胜等, 2019; Isson等, 2020). 火山活动的增强会在短时间内大量输入外源碳, 打破大气-海洋系统的碳平

衡. 这些碳一部分在海水中以无机碳的形式存在, 一部分通过生物过程变为有机碳参与表层碳循环. 当气候回归稳定时, 海洋无机碳库储量的增大会导致CCD加深. 另一方面, 由于火山作用所导致的生态影响会在短期内减弱生物钙化作用, 强烈改变海水化学状态, 从而影响CCD (Boudreau等, 2018). 例如, 在PETM期间, 伴随着北大西洋大火成岩省的喷发, 海水酸化和缺氧频发(Zachos等, 2005; Harding等, 2011; Winguth等, 2012; Jones等, 2019; Jin等, 2022), 这导致事件期间的海洋既不适合碳酸盐生产, 也不利于碳酸盐的保存, 因此CCD在PETM大部分时间里维持在较浅的层位.

综上所述, CCD的演化与多种机制相关. 尽管不同时期CCD波动的主要原因不同, 这些机制之间密切相关, 互相影响. 它们通过改变海洋不同深度的碳酸盐饱和度及生产过程, 从而影响CCD的演化(图12).

## 5 CCD变化与碳循环

### 5.1 CCD与深海碳酸盐

Dutkiewicz等(2019)利用全球大洋综合CCD曲线定量计算了早白垩世以来全球的深海无机碳通量. 结果表明在其他条件不变的情况下, 随着CCD的加深(图7), 全球深海无机碳通量呈现出明显的上升趋势(图10c). 特别是在“中生代中期革命”后, 深海碳酸盐碳通量从80Ma时的 $1\text{Mt C a}^{-1}$ 增加到现今的 $201\text{Mt C a}^{-1}$  (Dutkiewicz等, 2019). 基于无机碳通量的计算模型, Dutkiewicz和Müller, 2022采用最新重建的大西洋CCD对该区域内新生代以来的无机碳通量进行了计算, 发现该地区的无机碳通量呈逐步上升的趋势, 与全球变化高度一致. 在始新世中期(44~38Ma)和中新世中晚期(19~8Ma), 碳酸盐溶解的增加及生产力的减弱导致CCD变浅, 计算结果显示无机碳通量明显下降(Dutkiewicz和Müller, 2022).

Boudreau和Luo(2017)通过构建反演模型的方式用CCD对深海碳酸盐埋藏进行了限制. 结果表明通过CCD进行回溯分析得到的碳酸盐埋藏历史虽然在峰值和区间趋势变化方面与早期基于实测得到的记录存在一些差异, 但随着CCD的不断加深, 模型计算出的深海碳酸盐埋藏速率与无机碳通量的变化趋势呈现出类似的上升.

总体而言, 与深海无机碳通量和碳酸盐埋藏速率

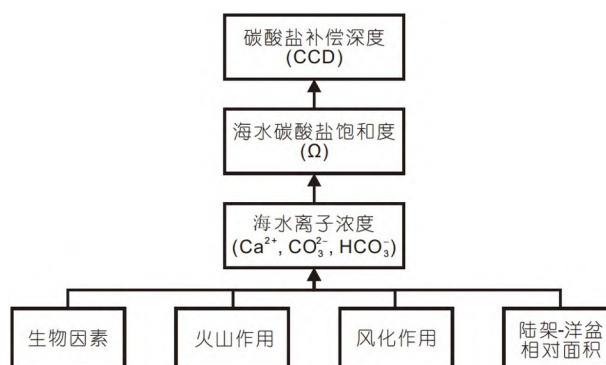


图12 CCD与驱动机制之间的关系图

相关的研究证实了CCD加深会导致海洋中碳酸盐沉积物增加, 从而扩大深海无机碳储量. 这些定量研究为未来探索大气-海洋碳循环提供了重要依据. 但现今相关的计算工作主要依赖于地质建模以及对大量参数的模糊估计, 存在不确定性.

### 5.2 古新世-始新世极热事件期间的CCD演化

通过研究CCD在PETM中的演化模式, 可为研究短时间尺度气候变化与碳循环提供重要约束(Kelly等, 2010; Luo等, 2016; Piedrahita等, 2023). 古新世-始新世极热事件期间由于短时间内巨量的碳释放进入大气-海洋系统, 造成海洋发生酸化, 海水中碳酸盐饱和度急剧降低. PETM起始阶段, CCD表现为快速变浅, 随后在恢复阶段逐步加深并超过事件发生前的CCD, 前人将这种现象定义为CCD“过调(overshoot)” (Dickens等, 1997; Leon-Rodriguez和Dickens, 2010; Penman等, 2016; Bralower等, 2018; Wade等, 2020).

Penman等(2016)基于北大西洋的U1403孔和U1409孔岩芯深入研究了PETM期间CCD的变化. U1409孔在PETM发生前位于CCD以下, 因而缺乏碳酸盐沉积记录; 在PETM开始后的7万年, 沉积物中开始出现碳酸盐, 这为CCD的“过调”提供了直接的证据(Penman等, 2016). 除沉积记录外, 多个模型模拟的结果同样证实了CCD的“过调”, 并且在规模和时间上得到了进一步验证(Penman等, 2016).

关于PETM事件的CCD“过调”机制有两种解释. 机制一认为在PETM恢复阶段海洋化学碳酸盐补偿形成的大量碳酸盐埋藏平衡了大量的外源轻碳(John等, 2008; Penman等, 2016; Carmichael等, 2017). 机制二强

调生物在“过调”中起到的关键作用。事件期间由于海洋酸化造成浮游生物钙化的减少, 将抑制表层海洋碱度的去除。未消耗的碱度通过了洋流及深层水对流被运输到深海, 促进了海洋深处生物钙化的进行。由于海水的运输存在滞后, 引发了PETM恢复期CCD的“过调”; 当表层生物钙化作用恢复, CCD即恢复到PETM之前的状态(Luo等, 2016; Boudreau等, 2018)。两种机制结合更为合理地解释了CCD“过调”现象。

## 6 结语

本文回顾了CCD的重建方法和研究现状, 总结了CCD的控制因素和驱动机制。CCD的研究日趋成熟, 其重建方法已从早期的定性重建发展到基于统计学方法的量化重建。已有的CCD重建主要围绕单个洋盆展开, 所采用的方法和数据筛选标准仍然存在差异。因此, 未来需要从两个角度进一步完善和优化CCD重建工作: (1) 在统一标准和技术的基准下, 对全球不同洋盆及全球大洋综合CCD曲线进行更精细的重建; (2) 对重大地质事件期间的CCD开展重建, 进一步为海洋碳循环提供限制。

探究CCD演化的控制因素和驱动机制有助于深入了解地球表层系统各环节在碳循环中扮演的角色。当前的研究主要侧重于对沉积物和地球化学指标的解读, 或通过模型来模拟CCD及碳循环演化过程。未来应聚焦于整合不同的机制, 探寻多因素控制下的长周期深时CCD演化综合模型; 进一步开展与表层碳循环相关的研究, 以定量大气-海洋系统中无机碳、有机碳、碳同位素、大气二氧化碳浓度等相关参数。

通过对CCD的深入研究, 可以更好地了解地球系统的复杂性和演化规律, 这对于预测未来碳排放对大气-海洋系统的影响具有重要意义。

**致谢** 感谢翦知潘院士及两名匿名评审人富有建设性的意见与建议, 使得本文质量有了明显提升。感谢刘志飞教授、马超教授、马鹏飞博士的讨论, 受益匪浅。

## 参考文献

胡作维, 李云, 李北康, 黄思静, 韩信. 2015. 显生宙以来海水锶同位素组成研究的回顾与进展. *地球科学进展*, 30: 37–49

- 贾恩豪, 宋海军, 雷勇, 罗根明, 姜仕军. 2022. 古生代-中生代之交海洋生物泵演变与浮游革命. *科学通报*, 67: 1660–1676
- 刘晓惠, 许强, 丁林. 2017. 差异抬升: 青藏高原新生代古高度变化历史. *中国科学: 地球科学*, 47: 40–56
- 刘勇胜, 陈春飞, 何德涛, 陈唯. 2019. 俯冲带地球深部碳循环作用. *中国科学: 地球科学*, 49: 1982–2003
- 汪品先. 2006. 大洋碳循环的地质演变. *自然科学进展*, 11: 1361–1370
- 颜佳新, 伍明. 2006. 显生宙海水成分、碳酸盐沉积和生物演化系统研究进展. *地质科技情报*, 25: 1–7
- Abelson M, Erez J. 2017. The onset of modern-like Atlantic meridional overturning circulation at the Eocene-Oligocene transition: Evidence, causes, and possible implications for global cooling. *Geochem Geophys Geosyst*, 18: 2177–2199
- Basak C, Martin E E. 2013. Antarctic weathering and carbonate compensation at the Eocene-Oligocene transition. *Nat Geosci*, 6: 121–124
- Berger W H. 1972. Deep sea carbonates: Dissolution facies and age-depth constancy. *Nature*, 236: 392–395
- Berner E K, Berner R A. 2012. *Global Environment: Water, Air and Geochemical Cycles*. Princeton: Princeton University Press
- Berner R A, Lasaga A C, Garrels R M. 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am J Sci*, 283: 641–683
- Boscolo-Galazzo F, Crichton K A, Ridgwell A, Mawbey E M, Wade B S, Pearson P N. 2021. Temperature controls carbon cycling and biological evolution in the ocean twilight zone. *Science*, 371: 1148–1152
- Boss S K, Wilkinson B H. 1991. Planktogenic/Eustatic control on cratonic/oceanic carbonate accumulation. *J Geol*, 99: 497–513
- Boudreau B P, Luo Y M. 2017. Retrodiction of secular variations in deep-sea CaCO<sub>3</sub> burial during the Cenozoic. *Earth Planet Sci Lett*, 474: 1–12
- Boudreau B P, Middelburg J J, Hofmann A F, Meysman F J R. 2010a. Ongoing transients in carbonate compensation. *Glob Biogeochem Cycle*, 24: GB4010
- Boudreau B P, Middelburg J J, Meysman F J R. 2010b. Carbonate compensation dynamics. *Geophys Res Lett*, 37: L03603
- Boudreau B P, Middelburg J J, Luo Y M. 2018. The role of calcification in carbonate compensation. *Nat Geosci*, 11: 894–900
- Boyle E A. 1988. The role of vertical chemical fractionation in controlling late Quaternary atmospheric carbon dioxide. *J Geophys Res*, 93: 15701–15714
- Bralower T J, Kump L R, Self-Trail J M, Robinson M M, Lyons S, Babila T, Ballaron E, Freeman K H, Hajek E, Rush W, Zachos J C. 2018. Evidence for shelf acidification during the onset of the

- Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Paleoceanog Paleoclimatol*, 33: 1408–1426
- Braun J. 2010. The many surface expressions of mantle dynamics. *Nat Geosci*, 3: 825–833
- Brennan S T, Lowenstein T K, Cendon D I. 2013. The major-ion composition of Cenozoic seawater: The past 36 million years from fluid inclusions in marine halite. *Am J Sci*, 313: 713–775
- Broecker W S, Peng T H. 1987. The role of CaCO<sub>3</sub> compensation in the glacial to interglacial atmospheric CO<sub>2</sub> change. *Glob Biogeochem Cycle*, 1: 15–29
- Broecker W S, Peng T H. 1989. The cause of the glacial to interglacial atmospheric CO<sub>2</sub> change: A polar alkalinity hypothesis. *Glob Biogeochem Cycle*, 3: 215–239
- Campbell S M, Moucha R, Derry L A, Raymo M E. 2018. Effects of dynamic topography on the Cenozoic carbonate compensation depth. *Geochem Geophys Geosyst*, 19: 1025–1034
- Cao W C, Zahirovic S, Flament N, Williams S, Golonka J, Müller R D. 2017. Improving global paleogeography since the late Paleozoic using paleobiology. *Biogeosciences*, 14: 5425–5439
- Carmichael M J, Inglis G N, Badger M P S, Naafs B D A, Behrooz L, Remmelzwaal S, Monteiro F M, Rohrsen M, Farnsworth A, Buss H L, Dickson A J, Valdes P J, Lunt D J, Pancost R D. 2017. Hydrological and associated biogeochemical consequences of rapid global warming during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Glob Planet Change*, 157: 114–138
- Chikamoto M O, Matsumoto K, Ridgwell A. 2008. Response of deep-sea CaCO<sub>3</sub> sedimentation to Atlantic meridional overturning circulation shutdown. *J Geophys Res*, 113: G03017
- Ciais P, Tagliabue A, Cuntz M, Bopp L, Scholze M, Hoffmann G, Lourdou A, Harrison S P, Prentice I C, Kelley D I, Koven C, Piao S L. 2012. Large inert carbon pool in the terrestrial biosphere during the Last Glacial Maximum. *Nat Geosci*, 5: 74–79
- Coggon R M, Teagle D A H, Smith-Duque C E, Alt J C, Cooper M J. 2010. Reconstructing past seawater Mg/Ca and Sr/Ca from mid-ocean ridge flank calcium carbonate veins. *Science*, 327: 1114–1117
- Coxall H K, Wilson P A, Pälike H, Lear C H, Backman J. 2005. Rapid stepwise onset of Antarctic glaciation and deeper calcite compensation in the Pacific Ocean. *Nature*, 433: 53–57
- Crichton K A, Wilson J D, Ridgwell A, Boscolo-Galazzo F, John E H, Wade B S, Pearson P N. 2023. What the geological past can tell us about the future of the ocean's twilight zone. *Nat Commun*, 14: 2376
- Crosby A G, McKenzie D. 2009. An analysis of young ocean depth, gravity and global residual topography. *Geophys J Int*, 178: 1198–1219
- Dasgupta R, Hirschmann M M. 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth Planet Sci Lett*, 298: 1–13
- Delaney M L, Boyle E A. 1988. Tertiary paleoceanic chemical variability: Unintended consequences of simple geochemical models. *Paleoceanography*, 3: 137–156
- Derry L A. 2022. Carbonate weathering, CO<sub>2</sub> redistribution, and Neogene CCD and pCO<sub>2</sub> evolution. *Earth Planet Sci Lett*, 597: 117801
- Dickens G R, Castillo M M, Walker J C G. 1997. A blast of gas in the latest Paleocene: Simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate. *Geology*, 25: 259–262
- Dutkiewicz A, Müller R D. 2021. The carbonate compensation depth in the South Atlantic Ocean since the late Cretaceous. *Geology*, 49: 873–878
- Dutkiewicz A, Müller R D. 2022. The history of Cenozoic carbonate flux in the Atlantic Ocean constrained by multiple regional Carbonate Compensation Depth reconstructions. *Geochem Geophys Geosyst*, 23: e2022GC010667
- Dutkiewicz A, Müller R D, Cannon J, Vaughan S, Zahirovic S. 2019. Sequestration and subduction of deep-sea carbonate in the global ocean since the early Cretaceous. *Geology*, 47: 91–94
- Edgar K M, Wilson P A, Sexton P F, Suganuma Y. 2007. No extreme bipolar glaciation during the main Eocene calcite compensation shift. *Nature*, 448: 908–911
- Edmond J M. 1992. Himalayan tectonics, weathering processes, and the strontium isotope record in marine limestones. *Science*, 258: 1594–1597
- Elsworth G, Galbraith E, Halverson G, Yang S M. 2017. Enhanced weathering and CO<sub>2</sub> drawdown caused by latest Eocene strengthening of the Atlantic meridional overturning circulation. *Nat Geosci*, 10: 213–216
- Florindo F, Farmer R K, Harwood D M, Cody R D, Levy R, Bohaty S M, Carter L, Winkler A. 2013. Paleomagnetism and biostratigraphy of sediments from Southern Ocean ODP Site 744 (southern Kerguelen Plateau): Implications for early-to-middle Miocene climate in Antarctica. *Glob Planet Change*, 110: 434–454
- Greene S E, Ridgwell A, Kirtland Turner S, Schmidt D N, Pälike H, Thomas E, Greene L K, Hoogakker B A A. 2019. Early Cenozoic decoupling of climate and carbonate compensation depth trends. *Paleoceanog Paleoclimatol*, 34: 930–945
- Harding I C, Charles A J, Marshall J E A, Pälike H, Roberts A P, Wilson P A, Jarvis E, Thorne R, Morris E, Moremon R, Pearce R B, Akbari S. 2011. Sea-level and salinity fluctuations during the Paleocene-Eocene thermal Maximum in Arctic Spitsbergen. *Earth Planet Sci Lett*, 303: 97–107
- Hilton R G, West A J. 2020. Mountains, erosion and the carbon cycle. *Nat Rev Earth Environ*, 1: 284–299

- Horita J, Zimmermann H, Holland H D. 2002. Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporite. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 3733–3756
- Hsü K J, Wright R. 1985. History of calcite dissolution of the south Atlantic Ocean. In: Hsü K J, Weissert H J, eds. *South Atlantic Paleooceanography*. Cambridge: Cambridge University Press. 149–187
- Hutchinson D K, Coxall H K, Lunt D J, Steinthorsdottir M, de Boer A M, Baatsen M, von der Heydt A, Huber M, Kennedy-Asser A T, Kunzmann L, Ladant J B, Lear C H, Moraweck K, Pearson P N, Piga E, Pound M J, Salzmann U, Scher H D, Sijp W P, Śliwińska K K, Wilson P A, Zhang Z S. 2021. The Eocene-Oligocene transition: A review of marine and terrestrial proxy data, models and model-data comparisons. *Clim Past*, 17: 269–315
- Isson T T, Planavsky N J, Coogan L A, Stewart E M, Ague J J, Bolton E W, Zhang S, McKenzie N R, Kump L R. 2020. Evolution of the global carbon cycle and climate regulation on Earth. *Glob Biogeochem Cycle*, 34: e2018GB006061
- Jin S M, Kemp D B, Yin R S, Sun R Y, Shen J, Jolley D W, Vieira M, Huang C J. 2022. Mercury isotope evidence for protracted North Atlantic magmatism during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Earth Planet Sci Lett*, 602: 117926
- John C M, Bohaty S M, Zachos J C, Sluijs A, Gibbs S, Brinkhuis H, Bralower T J. 2008. North American continental margin records of the Paleocene-Eocene thermal maximum: Implications for global carbon and hydrological cycling. *Paleoceanography*, 23: PA2217
- Jones S M, Hoggett M, Greene S E, Dunkley Jones T. 2019. Large Igneous Province thermogenic greenhouse gas flux could have initiated Paleocene-Eocene Thermal Maximum climate change. *Nat Commun*, 10: 5547
- Katz M E, Cramer B S, Toggweiler J R, Esmay G, Liu C J, Miller K G, Rosenthal Y, Wade B S, Wright J D. 2011. Impact of Antarctic circumpolar current development on late Paleogene ocean structure. *Science*, 332: 1076–1079
- Kelly D C, Nielsen T M J, McCarren H K, Zachos J C, Röhl U. 2010. Spatiotemporal patterns of carbonate sedimentation in the South Atlantic: Implications for carbon cycling during the Paleocene-Eocene thermal maximum. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 293: 30–40
- Kelly D C, Nielsen T M J, Schellenberg S A. 2012. Carbonate saturation dynamics during the Paleocene-Eocene thermal maximum: Bathyal constraints from ODP sites 689 and 690 in the Weddell Sea (South Atlantic). *Mar Geol*, 303-306: 75–86
- Kerr J, Rickaby R, Yu J M, Elderfield H, Sadokov A Y. 2017. The effect of ocean alkalinity and carbon transfer on deep-sea carbonate ion concentration during the past five glacial cycles. *Earth Planet Sci Lett*, 471: 42–53
- Komar N, Zeebe R E. 2021. Reconciling atmospheric CO<sub>2</sub>, weathering, and calcite compensation depth across the Cenozoic. *Sci Adv*, 7: eabd4876
- Komar N, Zeebe R E, Dickens G R. 2013. Understanding long-term carbon cycle trends: The late Paleocene through the early Eocene. *Paleoceanography*, 28: 650–662
- Kuhlbrodt T, Griesel A, Montoya M, Levermann A, Hofmann M, Rahmstorf S. 2007. On the driving processes of the Atlantic meridional overturning circulation. *Rev Geophys*, 45: RG2001
- Lagabriele Y, Goddés Y, Donnadiou Y, Malavieille J, Suarez M. 2009. The tectonic history of Drake Passage and its possible impacts on global climate. *Earth Planet Sci Lett*, 279: 197–211
- Lear C H, Elderfield H, Wilson P A. 2000. Cenozoic deep-sea temperatures and global ice volumes from Mg/Ca in benthic foraminiferal calcite. *Science*, 287: 269–272
- Lear C H, Elderfield H, Wilson P A. 2003. A Cenozoic seawater Sr/Ca record from benthic foraminiferal calcite and its application in determining global weathering fluxes. *Earth Planet Sci Lett*, 208: 69–84
- Lenton T M, Britton C. 2006. Enhanced carbonate and silicate weathering accelerates recovery from fossil fuel CO<sub>2</sub> perturbations. *Glob Biogeochem Cycle*, 20: GB3009
- Leon-Rodriguez L, Dickens G R. 2010. Constraints on ocean acidification associated with rapid and massive carbon injections: The early Paleogene record at ocean drilling program site 1215, equatorial Pacific Ocean. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 298: 409–420
- Li S L, Goldstein S L, Raymo M E. 2021. Neogene continental denudation and the beryllium conundrum. *Proc Natl Acad Sci USA*, 118: e2026456118
- Lowenstein T K, Hardie L A, Timofeeff M N, Demicco R V. 2003. Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines. *Geology*, 31: 857–860
- Luo Y M, Boudreau B P, Dickens G R, Sluijs A, Middelburg J J. 2016. An alternative model for CaCO<sub>3</sub> over-shooting during the PETM: Biological carbonate compensation. *Earth Planet Sci Lett*, 453: 223–233
- Lyle M. 2003. Neogene carbonate burial in the Pacific Ocean. *Paleoceanography*, 18: 1059
- Lyle M, Barron J, Bralower T J, Huber M, Olivarez Lyle A, Ravelo A C, Rea D K, Wilson P A. 2008. Pacific ocean and Cenozoic evolution of climate. *Rev Geophys*, 46: RG2002
- März C, Schnetger B, Brumsack H J. 2010. Paleoenvironmental implications of Cenozoic sediments from the central Arctic Ocean (IODP Expedition 302) using inorganic geochemistry. *Paleoceanography*, 25: PA1201

- graphy, 25: PA3206
- Merico A, Tyrrell T, Wilson P A. 2008. Eocene/Oligocene ocean deacidification linked to Antarctic glaciation by sea-level fall. *Nature*, 452: 979–982
- Miller K G, Wright J D, Fairbanks R G. 1991. Unlocking the Ice House: Oligocene-Miocene oxygen isotopes, eustasy, and margin erosion. *J Geophys Res*, 96: 6829–6848
- Misra S, Froelich P N. 2012. Lithium isotope history of Cenozoic seawater: Changes in silicate weathering and reverse weathering. *Science*, 335: 818–823
- Müller R D, Dutkiewicz A. 2018. Oceanic crustal carbon cycle drives 26-million-year atmospheric carbon dioxide periodicities. *Sci Adv*, 4: eaaq0500
- Müller R D, Seton M, Zahirovic S, Williams S E, Matthews K J, Wright N M, Shephard G E, Maloney K T, Barnett-Moore N, Hosseinpour M, Bower D J, Cannon J. 2016. Ocean basin evolution and global-scale plate reorganization events since pangea breakup. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 44: 107–138
- Müller R D, Cannon J, Williams S, Dutkiewicz A. 2018. PyBacktrack 1.0: A tool for reconstructing paleobathymetry on oceanic and continental crust. *Geochem Geophys Geosyst*, 19: 1898–1909
- Opdyke B N, Wilkinson B H. 1988. Surface area control of shallow cratonic to deep marine carbonate accumulation. *Paleoceanography*, 3: 685–703
- Pälike H, Lyle M W, Nishi H, Raffi I, Ridgwell A, Gamage K, Klaus A, Acton G, Anderson L, Backman J, Baldauf J, Beltran C, Bohaty S M, Bown P, Busch W, Channell J E T, Chun C O J, Delaney M, Dewangan P, Dunkley Jones T, Edgar K M, Evans H, Fitch P, Foster G L, Gussone N, Hasegawa H, Hathorne E C, Hayashi H, Herrle J O, Holbourn A, Hovan S, Hyeong K, Iijima K, Ito T, Kamikuri S, Kimoto K, Kuroda J, Leon-Rodriguez L, Malinverno A, Moore Jr T C, Murphy B H, Murphy D P, Nakamura H, Ogane K, Ohneiser C, Richter C, Robinson R, Rohling E J, Romero O, Sawada K, Scher H, Schneider L, Sluijs A, Takata H, Tian J, Tsujimoto A, Wade B S, Westerhold T, Wilkens R, Williams T, Wilson P A, Yamamoto Y, Yamamoto S, Yamazaki T, Zeebe R E. 2012. A Cenozoic record of the equatorial Pacific carbonate compensation depth. *Nature*, 488: 609–614
- Paytan A, Griffith E M, Eisenhauer A, Hain M P, Wallmann K, Ridgwell A. 2021. A 35-million-year record of seawater stable Sr isotopes reveals a fluctuating global carbon cycle. *Science*, 371: 1346–1350
- Pekar S F, Christie-Blick N, Kominz M A, Miller K G. 2002. Calibration between eustatic estimates from backstripping and oxygen isotopic records for the Oligocene. *Geology*, 30: 903–906
- Penman D E, Zachos J C. 2018. New constraints on massive carbon release and recovery processes during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Environ Res Lett*, 13: 105008
- Penman D E, Turner S K, Sexton P F, Norris R D, Dickson A J, Boulila S, Ridgwell A, Zeebe R E, Zachos J C, Cameron A, Westerhold T, Röhl U. 2016. An abyssal carbonate compensation depth overshoot in the aftermath of the Palaeocene–Eocene Thermal Maximum. *Nat Geosci*, 9: 575–580
- Piedrahita V A, Zhao X, Roberts A P, Rohling E J, Heslop D, Galeotti S, Rodríguez-Sanz L, Florindo F, Grant K M. 2023. Accelerated light carbon sequestration following late Paleocene-early Eocene carbon cycle perturbations. *Earth Planet Sci Lett*, 604: 117992
- Rae J W B, Zhang Y G, Liu X Q, Foster G L, Stoll H M, Whiteford R D M. 2021. Atmospheric CO<sub>2</sub> over the past 66 million years from marine archives. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 49: 609–641
- Raymo M E, Ruddiman W F, Froelich P N. 1988. Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology*, 16: 649
- Raymo M E, Ruddiman W F. 1992. Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature*, 359: 117–122
- Ridgwell A. 2005. A mid Mesozoic revolution in the regulation of ocean chemistry. *Mar Geol*, 217: 339–357
- Ridgwell A, Zeebe R E. 2005. The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. *Earth Planet Sci Lett*, 234: 299–315
- Ridgwell A, Hargreaves J C. 2007. Regulation of atmospheric CO<sub>2</sub> by deep-sea sediments in an Earth system model. *Glob Biogeochem Cycle*, 21: GB2008
- Sijp W P, England M H. 2004. Effect of the Drake Passage throughflow on global climate. *J Phys Oceanogr*, 34: 1254–1266
- Sijp W P, England M H, Huber M. 2011. Effect of the deepening of the Tasman Gateway on the global ocean. *Paleoceanography*, 26: PA4207
- Sijp W P, von der Heydt A S, Dijkstra H A, Flögel S, Douglas P M J, Bijl P K. 2014. The role of ocean gateways on cooling climate on long time scales. *Glob Planet Change*, 119: 1–22
- Slotnick B S, Lauretano V, Backman J, Dickens G R, Sluijs A, Lourens L. 2015. Early Paleogene variations in the calcite compensation depth: New constraints using old borehole sediments from across Ninetyeast Ridge, central Indian Ocean. *Clim Past*, 11: 473–493
- Stein R. 2019. The late Mesozoic-Cenozoic Arctic Ocean climate and sea ice history: A challenge for past and future scientific ocean drilling. *Paleoceanog Paleoclimatol*, 34: 1851–1894
- Stein C A, Stein S. 1992. A model for the global variation in oceanic depth and heat flow with lithospheric age. *Nature*, 359: 123–129
- Stickley C E, Brinkhuis H, Schellenberg S A, Sluijs A, Röhl U, Fuller M, Grauert M, Huber M, Warnaar J, Williams G L. 2004. Timing

- and nature of the deepening of the Tasmanian Gateway. *Paleoceanography*, 19: PA4027
- Sulpis O, Boudreau B P, Mucci A, Jenkins C, Trossman D S, Arbic B K, Key R M. 2018. Current  $\text{CaCO}_3$  dissolution at the seafloor caused by anthropogenic  $\text{CO}_2$ . *Proc Natl Acad Sci USA*, 115: 11700–11705
- Taylor V E, Westerhold T, Bohaty S M, Backman J, Dunkley Jones T, Edgar K M, Egan K E, Lyle M, Pälike H, Röhl U, Zachos J, Wilson P A. 2023. Transient shoaling, over-deepening and settling of the calcite compensation depth at the Eocene-Oligocene Transition. *Paleoceanog Paleoclimatol*, 38: e2022PA004493
- Timofeeff M N, Lowenstein T K, da Silva M A M, Harris N B. 2006. Secular variation in the major-ion chemistry of seawater: Evidence from fluid inclusions in Cretaceous halites. *Geochim Cosmochim Acta*, 70: 1977–1994
- Toggweiler J R, Bjornsson H. 2000. Drake passage and palaeoclimate. *J Quat Sci*, 15: 319–328
- Tyrrell T. 2007. Calcium carbonate cycling in future oceans and its influence on future climates. *J Plankton Res*, 30: 141–156
- Tyrrell T, Zeebe R E. 2004. History of carbonate ion concentration over the last 100 million years. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 3521–3530
- Uchikawa J, Zeebe R E. 2008. Influence of terrestrial weathering on ocean acidification and the next glacial inception. *Geophys Res Lett*, 35: L23608
- van Andel T H. 1975. Mesozoic/Cenozoic calcite compensation depth and the global distribution of calcareous sediments. *Earth Planet Sci Lett*, 26: 187–194
- van Andel T H, Thiede J, Sclater J G, Hay W W. 1977. Depositional history of the South Atlantic Ocean during the last 125 million years. *J Geol*, 85: 651–698
- Wade B S, O'Neill J F, Phujareanchaiwon C, Ali I, Lyle M, Witkowski J. 2020. Evolution of deep-sea sediments across the Paleocene-Eocene and Eocene-Oligocene boundaries. *Earth-Sci Rev*, 211: 103403
- Walker J C G, Hays P B, Kasting J F. 1981. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *J Geophys Res*, 86: 9776–9782
- White A F, Blum A E. 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochim Cosmochim Acta*, 59: 1729–1747
- Winguth A M E, Thomas E, Winguth C. 2012. Global decline in ocean ventilation, oxygenation, and productivity during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum: Implications for the benthic extinction. *Geology*, 40: 263–266
- Zachos J C, Quinn T M, Salamy K A. 1996. High-resolution ( $10^4$  years) deep-sea foraminiferal stable isotope records of the Eocene-Oligocene climate transition. *Paleoceanography*, 11: 251–266
- Zachos J C, Rohl U, Schellenberg S A, Sluijs A, Hodell D A, Kelly D C, Thomas E, Nicolo M, Raffi I, Lourens L J, McCarren H, Kroon D. 2005. Rapid acidification of the ocean during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science*, 308: 1611–1615
- Zachos J C, Dickens G R, Zeebe R E. 2008. An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature*, 451: 279–283
- Zeebe R E. 2012. History of seawater carbonate chemistry, atmospheric  $\text{CO}_2$ , and ocean acidification. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 40: 141–165
- Zeebe R E, Westbroek P. 2003. A simple model for the  $\text{CaCO}_3$  saturation state of the ocean: The “Strangelove,” the “Neritan,” and the “Cretan” Ocean. *Geochem Geophys Geosyst*, 4: 2003GC000538
- Zeebe R E, Tyrrell T. 2019. History of carbonate ion concentration over the last 100 million years II: Revised calculations and new data. *Geochim Cosmochim Acta*, 257: 373–392
- Zhong S J, Ritzwoller M, Shapiro N, Landuyt W, Huang J S, Wessel P. 2007. Bathymetry of the Pacific plate and its implications for thermal evolution of lithosphere and mantle dynamics. *J Geophys Res*, 112: B06412

(责任编辑: 翦知潜)