

近十年我国团簇同位素地球化学研究进展

邓文峰, 郭炆锐, 韦刚健

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

摘要: 团簇同位素是本世纪初发展起来的稳定同位素地球化学新的研究领域, 是指自然丰度较低的重同位素相互成键(如 ^{13}C - ^{18}O 等)形成的同位素体。其内部同位素的键合主要受控于温度, 通过测定团簇同位素组成可获得温度信息。目前研究程度较深的是碳酸盐的团簇同位素温度计, 其独特优势在于它不受碳酸盐形成时流体同位素组成的影响, 因而在地球科学的多个研究领域被广泛应用。本文总结了近十年来我国团簇同位素地球化学在理论计算、分析方法研究、实验模拟和应用研究等方面取得的进展, 建议未来除了应用研究之外, 还可以利用实验模拟方法从团簇同位素的平衡理论、生物碳酸盐生命效应的影响、埋藏成岩蚀变对团簇同位素的改造等方面开展工作。另外, 超高分辨率稳定同位素质谱的引进有助于推动我国 CH_4 、 O_2 、 N_2 和 N_2O 等体系的团簇同位素研究。

关键词: 稳定同位素; 团簇同位素; 地质温度计; CO_2 ; CH_4

中图分类号: P736 文章编号: 1007-2802(2020)05-0912-15 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.065

The Research Progress of Clumped Isotope Geochemistry during the Past Decade in China

DENG Wen-feng, GUO Yang-rui, WEI Gang-jian

State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,
Guangzhou 510640, China

Abstract: Clumped isotope geochemistry concerns bonded stable isotopes in natural materials. The composition of clumped isotopes in a certain mineral is free from the effect of isotopic compositions of the surrounding fluid and is mainly controlled by its formation temperature, therefore can be used a reliable thermometer and has been widely used in Earth sciences research. This paper reviewed the research progress of theoretical calculation, analytical method, experimental simulation and application research in clumped isotope geochemistry in China during the past decade. It suggests that the future work may focus on equilibrium clumped-isotope effects, vital effects in biogenic carbonate and diagenetic reformations by using experimental simulations. In addition, clumped isotope geochemistry of other molecules, such as CH_4 , O_2 , N_2 and N_2O , will be promoted by the up-to-date technology of ultra-high mass resolution multiple-collector isotope ratio mass spectrometer.

Key words: stable isotope; clumped isotope; geothermometer; CO_2 ; CH_4

0 引言

古温度的精确重建是古气候学研究的重点和难点, 碳酸盐的氧同位素温度计是一种经典的古温度重建方法, 该温度计基于 Urey (1947) 发现的同位素物质的热力学性质, 即平衡条件下碳酸钙从水中沉淀时, 其氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}$)与温度呈函数关

系, 这也是稳定同位素地球化学的奠基石(郑永飞和陈江峰, 2000)。基于与海水平衡的生物成因碳酸盐的氧同位素温度计经验方程(Epstein et al., 1951, 1953), 科学家利用有孔虫的氧同位素组成首次获得了更新世海水温度演化的记录(Emiliani, 1955), 极大地推动了古海洋学和古气候学的发展。但是, 碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 不仅受控于其沉淀时水体的温

收稿编号: 2020-062, 2020-05-21 收到, 2020-06-21 改回

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

第一作者简介: 邓文峰(1979-), 男, 研究员, 研究方向: 同位素地球化学和气候变化. E-mail: wfdeng@gig.ac.cn.

度,还受水体 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响,因此在实际应用时还需要知道过去海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化。在这种情况下,通常是假设海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 在地质历史时期比较稳定,仅有约 0.5‰ 的变化 (Shackleton, 1967),或者利用孔隙水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值制约历史时期的海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (Schrug et al., 1996, 2002)。然而,海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值在不同时间尺度上会受到各种因素如蒸发、降水、冰盖效应等的影响 (Schrug et al., 2002; Jaffrés et al., 2007; Rohling, 2013)。另外,对于生物成因的碳酸盐,如生物的碳酸盐壳体或骨骼形成时的 $\delta^{18}\text{O}$ 会受到自生“生命效应(vital effects)”的影响 (McConnaughey, 1989; Erez, 2003)。因此,碳酸盐氧同位素温度计的应用具有一定的局限性。

尽管随后建立起来的有孔虫 Mg/Ca 温度计、珊瑚 Sr/Ca 温度计等在古海水温度重建方面得到了重要的应用,但这些地球化学指标还是会受到海水相应成分和生命效应的影响 (de Villiers et al., 1994, 1995; Segev and Erez, 2006; Hathorne et al., 2009)。因此,长期以来,找到一种不受外部环境影响的古温度重建方法一直是地球科学家梦寐以求的目标。随着科学技术的快速发展,团簇同位素地球化学 (clumped isotope geochemistry) 的建立使得利用独立于环境水体的地质温度计进行古温度重建成为可能。团簇同位素地球化学是美国加州理工学院的 John M. Eiler 教授及其同事在 2004~2007 年间发展起来的稳定同位素地球化学新的研究领域 (Eiler and Schauble, 2004; Wang et al., 2004; Eiler, 2007),在过去的十几年快速发展,并成为稳定同位素地球化学的热点研究领域之一,在与古温度相关的研究领域得到了广泛应用。我国团簇同位素地球化学的发展紧跟国际前沿,最早是由中国科学院地球化学研究所刘耘研究员在 2007 年引入我国,目前已在理论及应用方面取得了一批优秀的成果。本文总结了近十多年来我国团簇同位素地球化学在理论计算、分析方法研究、实验模拟和应用研究等方面取得的进展,并指出了存在的问题和未来的发展方向,期望为国内同行了解我国在这一领域的研究现状和未来开展研究工作提供参考。

1 团簇同位素地球化学

传统稳定同位素地球化学研究通常是研究天然样品的整体同位素组成 (bulk isotopic compositions),即单个稀有重同位素的丰度,例如 CO_2 分子中的 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ($\delta^{13}\text{C}$) 或者 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$) (Hoefs,

2018)。但自然界中还存在浓度非常低的含有两种或者两种以上的稀有重同位素的分子 (例如 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 或 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{17}\text{O}$),称为“多元取代同位素体”(multiply-substituted isotopologues);这些同位素体具有相同的元素组成和化学结构,但具有不同的同位素组成和质量数 (Eiler and Schauble, 2004; Wang et al., 2004)。早期的研究认识到这种多元取代同位素体具有和相同分子的单一取代同位素体 (singly substituted isotopologues) 不同的独特热力学特征 (Bigeleisen and Mayer, 1947; Urey 1947),因此其自然丰度可以为地质、地球化学和宇宙化学过程提供独特的制约 (Wang et al., 2004)。但是,由于自然界中大部分多元取代同位素体的浓度极低 (ppb-ppm 级),受仪器分析的限制,直到 2004 年美国加州理工学院的科学家才首次实现了对 CO_2 体系多元取代同位素体组成的精准测量,并由此认识到重同位素相互键合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键合的程度 (Eiler and Schauble, 2004)。至此,一个新的稳定同位素研究领域——团簇同位素地球化学诞生并在近十多年得到迅速发展 (Eiler, 2007, 2011)。

目前,团簇同位素地球化学领域研究程度较深的是碳酸盐团簇同位素,如利用碳酸盐晶格中离子团 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{2-}$ 的相对含量和温度的相关性建立的团簇同位素温度计来指示碳酸盐矿物的形成温度 (Ghosh et al., 2006a),其指示的温度与矿物晶格内部含有团簇同位素的化学键的排序有关,并独立于整个矿物的碳、氧同位素,理论上碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化并不影响其团簇同位素组成 (Afek, 2012)。该温度计依赖于碳酸盐矿物单相体系的同位素体中两个重同位素的交换反应: $\text{Ca}^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2 + \text{Ca}^{13}\text{C}^{16}\text{O}_3 = \text{Ca}^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2 + \text{Ca}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_3$ 。当反应达到热力学平衡时,上述反应式中含有 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键的碳酸根的含量与反应的平衡常数有关,而平衡常数又受控于温度,因此碳酸盐团簇同位素理论上可直接与矿物的形成温度建立联系 (Schauble et al., 2006)。

目前还无法直接对矿物晶格中碳酸根的 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键含量或者团簇同位素组成—— Δ_{63} ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^-$) 进行测量,因此,在实际测量和应用中,一般是通过磷酸解碳酸盐生成 CO_2 ,并利用高分辨率稳定同位素质谱测量其中质量数为 47 的同位素体 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 的信号,通常以 Δ_{47} 值来表示和

量化其团簇同位素组成(Eiler, 2007),即:

$$\Delta_{47} = [(R_{47}/R_{47^*} - 1) - (R_{46}/R_{46^*} - 1) - (R_{45}/R_{45^*} - 1)] \times 1000 (\text{‰})$$

式中, R_i 为质量数*i*与质量数44的实测同位素比值, R_{i^*} 表示在同位素体中同位素随机组合时的同位素比值(Eiler, 2007)。基于量子力学和统计热力学的原理建立的温度(K)和CO₂团簇同位素组成 Δ_{47} 的理论关系式表达为:

$$\Delta_{47} = 0.003(1000/T)^4 - 0.0438(1000/T)^3 + 0.2553(1000/T)^2 - 0.2195(1000/T) + 0.0616$$

在270~1000 K范围内 Δ_{47} 的变化约1‰(Wang et al., 2004)。国际上首个利用人工合成的无机方解石在25℃下磷酸酸解获得的CO₂的 Δ_{47} 和合成温度进行拟合校正获得的 Δ_{47} -*T*校正方程为:

$$\Delta_{47} = 0.0592 \times 10^6 \times T^{-2} - 0.02$$

适用范围为1~50℃,在目前测量精度条件下的温度误差为±2℃(Ghosh et al., 2006a)。与传统碳酸盐氧同位素($\delta^{18}\text{O}$)温度计相比(McCrea, 1950; Urey et al., 1951), Δ_{47} 温度计的独特优势在于它不受碳酸盐形成时流体同位素组成的影响(Eiler, 2011),因而目前被广泛应用于地球科学领域与温度相关的各种科学问题,如古气候(Came et al., 2007; Dennis et al., 2013; Henkes et al., 2018; Meyer et al., 2019)和古高程(Ghosh et al., 2006b; Huntington et al., 2010; Zhang et al., 2018; Botsyun et al., 2019)的重建等。

2 “clumped isotope”的中文译名

中国科学院地球化学研究所刘耘研究员团队在我国较早开展团簇同位素地球化学相关的研究。他们基于当时对CO₂体系中¹³C-¹⁸O、CH₄体系中的¹³C-D等二元同位素体的研究,首次将“clumped isotope”翻译为“二元同位素”(唐茂等, 2007; 刘琪等, 2009),随后,国内其他学者在发表论著时使用“耦合同位素”(马秀峰等, 2012)、“双重(zhòng)同位素”(胡斌, 2014)、“团簇同位素”(李平平等, 2017; 郭炆锐等, 2019)、“簇同位素”(帅燕华等, 2018)等译名。其中,“团簇同位素”这一译名最早由郑永飞院士倡导使用,2018年11月中国矿物岩石地球化学会同位素地球化学专业委员会经过讨论也建议选择该译名。“clumped isotope”本身的定义并不局限于2个稀有重同位素,随着科学技术的发展,未来有可能对含有2个以上的稀有重同位素的同位素体进行研究,另外“clump”一词本身具有

“成团、成簇”的意思。因此,本文认为“团簇同位素”这一译名充分体现了专业术语翻译时遵循本意、通俗易懂、约定俗成等原则,建议国内学者统一使用这一翻译名称。目前,对“团簇同位素”这一翻译,国内研究学者已经达成共识并在发表学术论文时广泛应用(李平平等, 2017; 王晓锋等, 2018; 郭炆锐等, 2019; 徐秋晨等, 2019; 刘雨晨等, 2020),2019年9月召开的第二届全国气体同位素技术与地球科学应用研讨会也以“团簇同位素”命名会议专题名称。

3 我国团簇同位素地球化学平台建设和分析技术研究进展

团簇同位素丰度极低,以CO₂体系为例,任意两个稀有重同位素(¹³C、¹⁷O和¹⁸O)的结合均组成团簇同位素,其中丰度最高的¹³C¹⁸O¹⁶O也仅有~44×10⁻⁶,因此需要灵敏度极高的同位素质谱;多数团簇同位素比值在自然温度环境下的变化差异可能不超过10⁻³,在实际应用时为了满足温度分辨率,一般要求测试的比值精度至少好于10⁻⁵;此外,相同质量数的同位素体(分子)的干扰以及样品气体在纯化过程中与痕量水的交换反应干扰也是高精度团簇同位素组成分析需要解决的问题。

早期对 Δ_{47} 的测试是通过通过对Finigan MAT 253型气体稳定同位素质谱加装额外法拉第杯使其可以接收m/e为44-49的信号来实现的(Eiler and Schauble, 2004)。中国科学院地质与地球物理研究所王旭研究员的团队在我国较早开展团簇同位素分析尝试,他们与仪器公司合作对其Finigan MAT 253型气体稳定同位素质谱增配法拉第杯,并在我国首次建立了 Δ_{47} 的分析方法,内部精度可达到0.010‰~0.014‰,外部精度可达到0.010‰~0.020‰(Cui and Wang, 2014)。他们还首次在样品提取前处理过程中对Porapak™ Q吸附剂纯化CO₂的效率和可靠性进行了系统评估,为团簇同位素分析过程中CO₂气体提取方法的优化提供了非常有价值的参考(Wang et al., 2016a)。

北京大学周力平教授团队在和瑞士联邦苏黎世理工学院科研人员进行合作研究时发现,经典的双路进样系统进行 Δ_{47} 测量时通过样品和工作参考气体的多次对比和长时间积分提高测量精度。然而,该方法需要较大的样品量(~10 mg纯碳酸盐),其中一个重要原因是传统双路进样系统对样品的利用率较低,主要原因包括:第一,要求波纹管(bel-

low)或毛细管中待测气体的压力至少达到 1 500~2 000 Pa,在测量结束时仍有部分气体未被利用,在使用波纹管模式时剩余气体超过 90%,使用微体积模式时也有 20%~30%;第二,压力平衡过程消耗了部分样品,在使用微体积模式时这部分气体可占~50%;第三,当使用双路进样方法测量工作气时,样品被切换阀(changeover valve, COV)送至废气泵缓慢排出,在使用微体积模式时,这部分气体可占到~10%。为此,他们依托瑞士联邦苏黎世理工学院稳定同位素实验室的 MAT 253 型同位素比质谱,建立了一种新的测量方法——“长积分双路进样(long-integration dual-inlet, LIDI)”方法,该方法改进了传统双路进样流程,避免了压力平衡过程和频繁多次的样品-工作参考气体对比以及 COV 切换,在相同机时内可进行更长时间积分,使得在信号的计数统计上具更低的散粒噪声(shot-noise),且能够得到与传统双路进样方法可比的精度和准确度,同时还使样品的利用率远高于传统的双路进样法,从而大大降低了团簇同位素测量所需的样品量,可以对~200 μg 的有孔虫壳体进行团簇同位素测量(Hu et al., 2014; 胡斌等,2015)。

中国科学院广州地球化学研究所韦刚健研究员团队也较早开展了 Δ_{47} 分析方法研究。他们最早在配备 10 个法拉第杯的 Isoprime 100 型的紧凑型

稳定同位素比质谱(5 kV, $m/\Delta m=110$)上尝试建立分析方法,发现该型号同位素比质谱仪在性能上很难满足获得长期稳定的高精度 Δ_{47} 结果的需求。后来,他们利用自主搭建的 CO₂ 提取和纯化装置结合新引进的 253 Plus 型大磁场稳定同位素比质谱(10 kV, $m/\Delta m>900$)成功建立了 Δ_{47} 的分析方法,内部精度可达到 0.005 ‰~0.013 ‰,长期外部精度可达到~0.015 ‰(图 1)。事实上,Finigan MAT 253 型气体稳定同位素比质谱是 Δ_{47} 分析最常用的仪器,早期开展团簇同位素研究的实验室包括加州理工学院、加州大学洛杉矶分校、耶鲁大学、约翰霍普金斯大学、瑞士联邦苏黎世理工学院等的实验室都是利用该型号仪器(Eiler and Schauble, 2004; Schauble et al., 2006; Huntington et al., 2009; Schmid and Bernasconi, 2010; Passey and Henkes, 2012),到目前为止,利用 Isoprime 100 型稳定同位素比质谱发表的数据主要是来自美国杜兰大学的稳定同位素实验室(Rosenheim et al., 2013; Fernandez et al., 2014; Tang et al., 2014)和法国巴黎萨克雷大学的稳定同位素实验室(Daëron et al., 2016; Peral et al., 2018)。

中国地质大学(武汉)是迄今为止国内第三家公开发表自己实验室产出 Δ_{47} 数据的单位。他们基于 MAT 253 型稳定同位素比质谱对一系列碳酸盐

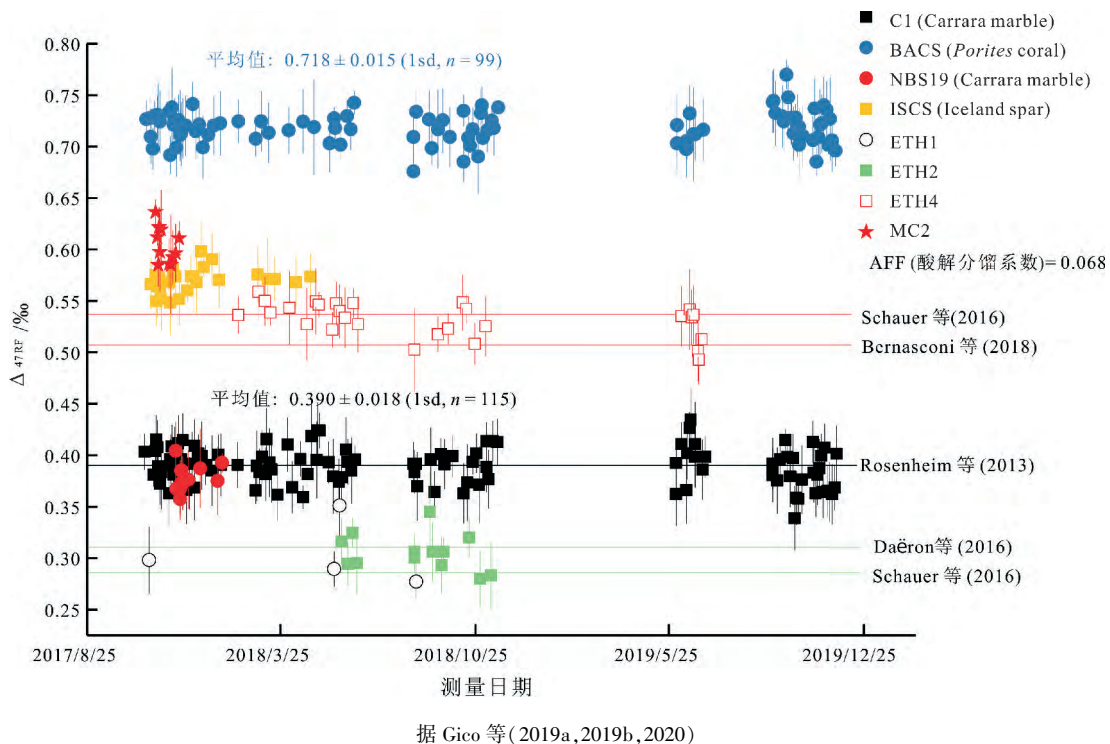


图 1 中国科学院广州地球化学研究所标准样品的 Δ_{47} 长期稳定性

Fig. 1 Long-term reproducibility of Δ_{47} results for carbonate standards in Guangzhou Institute of Geochemistry

标准样品进行长期的 Δ_{47} 测量,发现在 90 °C 条件下,方解石和白云石的酸解分馏系数没有统计学差异,并认为选择不同的同位素比值参数对 Δ_{47} 的计算会产生显著的影响,另外还建议利用碳酸盐标准物质代替绝对参考体系以提高不同实验室 Δ_{47} 测量结果的重现性和可比性(Chang et al., 2020a)。

近年来,随着国家对科技事业支持力度的持续加大,一些单位如中国科学院地球环境研究所、青藏高原研究所等都相继购置了新一代的 253 Plus 型稳定同位素质谱开展团簇同位素研究。另外,2019 年中国科学院南京地质古生物研究所引进了国内第一台商业化的用于 CO₂ 体系团簇同位素分析的 IBEX 2 型气体自动提取纯化装置,并将该装置与 253 Plus 型稳定同位素质谱联用,实现了 Δ_{47} 的自动在线分析。与以往 CO₂ 的手动离线提取纯化装置相比,该自动装置可大大提高 Δ_{47} 的分析效率,减少人为干扰。

此外,上海海洋大学、中国科学院广州地球化学研究所、中国地质科学院矿产资源研究所等单位还购置了 Nu Panorama 型、天津大学等购置了 Thermo 253 Ultra 型新一代超高分辨率 ($m/\Delta m$ 分别达 ~40 000 和 ~30 000) 稳定同位素质谱,利用这类超高分辨率的稳定同位素质谱将能开展 O₂、N₂、CH₄、N₂O 等体系的团簇同位素研究(Eiler et al., 2013; Young et al., 2016),有望进一步推动我国团簇同位素地球化学相关研究的快速发展。

4 我国团簇同位素地球化学理论计算研究进展

早期的团簇同位素研究主要是基于理论计算来开展的,比如基于量子力学和统计热力学等原理建立的温度与 CO₂ 气体 Δ_{47} 的关系表明,在 270 ~ 1 000 K 范围内, Δ_{47} 的变化约 1‰(Wang et al., 2004)。基于对不同碳酸盐的团簇同位素温度效应的理论研究(Schauble et al., 2006),方解石、文石、白云石和菱镁矿等多种碳酸盐在 25 °C 磷酸酸解温度下和 260 ~ 1 500 K 范围内的 Δ_{47} 理论温度计被建立起来(Guo et al., 2009)。我国开展团簇同位素地球化学理论计算研究的主要是刘耘研究员团队,2007 年他们在我国首次引入团簇同位素研究时,就采用高级量子化学计算方法预测了不同温度下天然气中 CH₄ 和 CO₂ 气体的团簇同位素的特征,尝试利用两种团簇同位素对天然气的形成温度和迁移过程进行双重准确限定,虽然具体的应用有待于实验数据的验证,但该项研究提供了天然气成因分析

的新方法(唐茂等,2007)。他们还碳酸盐 ¹³C-¹⁸O 团簇同位素 Δ_{47} - T 关系的校正曲线进行了研究,发现磷酸酸解碳酸盐过程中同位素动力学分馏效应对 Δ_{47} - T 校正曲线具有重要影响(张思亭和刘耘,2013),对分子水平上团簇同位素动力学分馏机理的进一步研究发现,在磷酸酸解碳酸盐的过程中可能存在 H₃PO₄ 催化、H₂CO₃ 催化和 H₂O 催化等三条不同的反应路径,这些反应路径对 ¹³C-¹⁸O 团簇同位素动力学分馏均产生一定的贡献,基于此获得的新的理论 Δ_{47} - T 关系的校正曲线并不是一条孤立的直线,而是随着这三个反应路径贡献大小在一定的范围内变化,这可能解释了不同实验室在实验流程仅有细微差别的情况下获得的 Δ_{47} - T 校正曲线存在显著差异的原因(张思亭和刘耘,2017; Zhang et al., 2020)。

早期的团簇同位素精确计算方法在实际操作中只限于质量数很小的分子,质量数稍大的体系往往需要借助近似计算方法(Wang et al., 2004),而近似计算方法具有一定的局限性,例如不能处理含质量数相等的同位素体系,这在很大程度上限制了计算方法的应用范围;另外,该方法也只适用于单一取代同位素体 Δ_i 值接近于零的体系(Wang et al., 2004)。针对上述问题,刘耘团队对团簇同位素的计算方法进行了改进,他们将其中最关键的一个变量 Δ_i 的原始定义转换为等价的基于能量的定义,并使一些内在性质和定理凸显出来,建立了一种新的近似计算方法并成功解决了上述早期近似计算方法存在的问题,新的近似计算方法不仅有更大的应用范围,而且同精确方法的结果非常接近,并可以进一步使用校正处理使结果同精确方法几乎一样(Cao and Liu, 2012)。

团簇同位素研究总体上还处于初级阶段,为了解决不同研究团队采用的分馏表达式不一致的问题,刘耘团队重新定义了数学形式上更为严谨的团簇同位素分馏表达式,该定义具有明确的物理化学意义,即团簇同位素分馏信号代表着多元取代同位素体从单一取代同位素体获得稀有同位素的程度或能力。与加州理工学院 John Eiler 团队的定义相比,他们的定义不但与传统的地学同位素分馏定义相吻合,而且通过与反应常数建立联系计算使结果与实验学的测量结果更为契合(Liu and Liu, 2016)。另外,考虑到对团簇同位素分馏效应的预测多基于简谐近似,而简谐近似并不适用于所有同位素体系的分馏预测,尤其是含氢同位素交换的体

系,他们利用超越简谐近似的量子化学方法,为 H_2O 、 H_2S 、 SO_2 、 NH_3 和 CH_4 等多个分子体系的团簇同位素平衡分馏信号提供了精确的团簇同位素平衡分馏参数,并在理论层面上提出了团簇同位素平衡分馏的多个共性(刘琪和刘耘,2013,2015;Liu and Liu,2016)。其研究结果显示,不同体系的团簇同位素平衡分馏信号可以与同位素取代的相对质量差以及所在原子位的键的强度建立关系,其分馏信号随着温度的升高而减小,在温度小于500 K的区间与 $1000/T$ 具有良好的线性关系。超越简谐近似的高阶能量项对于研究含氢氧交换的团簇同位素体系较为重要,其贡献值是不含氢氧交换的团簇同位素体系的2至20倍。他们还发现,团簇同位素体系的平衡分馏多与某些特定模式的分子振动有关(比如分子伸缩振动),所以不同分子体系可以出现相似的团簇同位素平衡分馏信号,例如 CH_4 和 CH_3Cl 的 ^{13}C -D团簇同位素平衡分馏信号(Liu and Liu,2016)。此外,他们还提出了利用频率校正因子修正团簇同位素分馏温度依赖性的数学形式,这为提高团簇同位素分馏的理论预测精度提供了便利的方法(Liu and Liu,2016)。

5 我国团簇同位素地球化学应用研究进展

总体上,近十年我国团簇同位素地球化学的应用研究不算多,还处于起步阶段。这主要是受制于我国团簇同位素分析技术,虽然有不少单位引进了高分辨率的稳定同位素质谱,但目前能开展分析测试的并不多。迄今为止,国内实验室能产出团簇同位素数据并开展应用研究的只有中国科学院地质与地球物理研究所、中国科学院广州地球化学研究所和中国地质大学(武汉)三家单位(Cui and Wang,2014;Wang et al.,2016a,2016b;Zhai et al.,2019;Guo et al.,2019a,2019b,2020;Chang et al.,2020a,2020b;Xiong et al.,2020),其他单位均是同国外单位如美国加州理工学院、加州大学洛杉矶分校、约翰霍普金斯大学以及瑞士联邦苏黎世理工学院等合作开展研究(Hu et al.,2014;Zhang et al.,2016,2018;Shuai et al.,2018a,2018b;Wu et al.,2018;Ning et al.,2019;Dong et al.,2020;郑剑锋等,2017;胡安平等,2018;徐秋晨等,2019;刘雨晨等,2020)。以下尽可能收集了近十年我国学者在团簇同位素地球化学应用方面取得的进展并进行了总结。需要说明的是,本文收集的均是已公

开发表的研究成果,最近几年我国培养了很多团簇同位素地球化学研究方向的研究生,其学位论文中尚未公开或不宜公开的成果尚未包括。另外,虽然国内团簇同位素地球化学相关的应用研究比较广泛,但总体上都还处于起步阶段,大多数还只是比较零散的案例研究,研究的系统性有待完善。

5.1 古温度重建和气候变化

如前所述,与传统的Urey温度计基于两相或多相体系的同位素交换反应不同,碳酸盐 Δ_{47} 温度计是基于单一物相内部的同位素交换反应,由于交换反应发生在碳酸盐晶格内部,独立于外部环境的影响,在古温度重建和古气候研究中具有重要的应用价值(马秀峰等,2012;季顺川等,2013;李平等,2017)。对于 Δ_{47} 温度计应用于珊瑚、石笋、土壤和湖泊碳酸盐来进行古温度重建和古气候研究及其需要注意的问题可以参见Eiler(2011)的文章。最近的一项关于古温度重建应用非常有意义的研究是对波多黎各的前哥伦比亚人丢弃的双壳类外壳的 Δ_{47} 的分析结果,发现大多数贝壳被加热到100℃以上但低于200℃,这表明它们是被煮沸(标准大气压下,100℃)以外的方法(如烧烤)所烹制的(Staudigel et al.,2019),这对了解人类文明进程提供了非常重要的信息。

中国地质大学(北京)的研究人员测定了“白垩纪松辽盆地大陆科学钻探”项目岩芯中古土壤碳酸盐的 Δ_{47} ,并利用 Δ_{47} 温度计重建了相对连续的白垩纪-古近纪界线附近的陆相古温度记录(Zhang et al.,2018)。他们发现,在假说的小行星撞击地球之前约30万年,温度和大气二氧化碳浓度有明显升高,这与德干火山喷发的时间高度一致;另外,在德干火山喷发之后、小行星撞击之前,松辽盆地约2/3的物种发生了绝灭。这一结果可能表明,德干火山喷发导致剧烈的升温和二氧化碳浓度上升,破坏了生态系统的稳定性,造成了部分物种的绝灭(Zhang et al.,2018)。

中国石油大学(北京)的研究人员利用湖相叠层石的 Δ_{47} 重建了准噶尔盆地南缘晚新生代古温度变化记录,结果表明,在叠层石沉积早-中期, Δ_{47} 反演的碳酸盐岩生长古温度由~38℃显著降低至~32℃,反映同期准噶尔盆地南缘古气候经历了逐步趋于干冷的过程;但叠层石堆叠后期记录了再度显著升高的古温度信号(~42℃),与叠层石上部碎屑矿物组分的特征增量相吻合,有可能反映同时期大量碎屑碳酸盐岩组分的输入对 Δ_{47} 温计造成了干扰,从而导致相关模型对碳酸盐岩形成古温度的过高

预测(Yang et al., 2019)。

中国科学院南京地质古生物研究所的研究人员利用准噶尔盆地吉木萨尔大龙口剖面土壤碳酸盐结核 Δ_{47} 重建了西北晚二叠世-早三叠世温度记录,结果发现 Δ_{47} 值在 0.58‰~0.72‰之间变化,对应的温度变化范围为 22~55 °C,虽然温度范围较大,但在整个剖面识别出两次由暖变冷又变暖的趋势,并且其碳、氧同位素值的变化均在合理范围,支持了结果的合理性;这样的结果表明,在晚二叠世-早三叠世中国西北大陆内部气候存在波动,但和生物演变、灭绝和环境的关系仍需要进一步研究(崔璨和曹长群, 2018)。

5.2 生物碳酸盐团簇同位素分馏

碳酸盐 Δ_{47} 组成不受碳酸盐沉淀时流体组成的影响,能直接指示碳酸盐沉淀时的环境温度,具有传统地质温度计所不具备的独特优势,在古温度重建中具有重要的应用价值。作为古温度重建的重要载体,生物碳酸盐的 Δ_{47} 是目前团簇同位素研究领域的热点。但对于生物碳酸盐形成过程中的生物因素是否会影响 Δ_{47} 对温度的指示,生物碳酸盐在沉积埋藏、成岩蚀变过程中是否能保存原有的 Δ_{47} 组成等关系,以及 Δ_{47} 温度计准确性的问题还存在广泛争议。近年来的研究发现,一些生物体如浅水珊瑚(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)中的碳酸盐 Δ_{47} 值都会受到不同程度的生命效应的影响。另外,保存完好的有孔虫壳体可以获得可靠的 Δ_{47} 温度,但发生严重蚀变的有孔虫壳体 Δ_{47} 值重建的温度则明显偏低(Leutert et al., 2019)。我国研究人员对陆生蜗牛和海洋珊瑚这两种典型生物碳酸盐的 Δ_{47} 进行了系统研究,获得了一系列具有国际显示度的成果(Wang et al., 2016b; Zhai et al., 2019; Guo et al., 2019b, 2020; Dong et al., 2020)。

中国科学院地质与地球物理研究所、广州地球化学研究所和地球环境研究所的科研人员均对陆生蜗牛 Δ_{47} 开展了研究,虽然获得的结果不尽一致,但总体上体现了我国学者对蜗牛壳体 Δ_{47} 研究的系统性。中国科学院地质与地球物理研究所的研究团队采集了我国北方 6 个研究点的两种陆生蜗牛并测定其壳体 Δ_{47} ,结果表明 *Cathaica* sp. 和 *Bradybaena* sp. 两种蜗牛的 Δ_{47} 温度都和环境温度显著相关,但 *Cathaica* sp. 的 Δ_{47} 温度比 *Bradybaena* sp. 的 Δ_{47}

温度高 3~5 °C。具体而言,*Cathaica* sp. 喜欢生活在温暖潮湿的夏季,而 *Bradybaena* sp. 喜欢在相对冷干的冬天和/或秋天活动。这样的结果表明陆生蜗牛壳体的 Δ_{47} 是季风区一种有潜力的古温度计,同时也表明季节性的气候变化对陆生蜗牛的群落组合具有重要的影响(Wang et al., 2016b)。他们进一步采集了我国从南到北 68 个研究点的 *Cathaica* sp. 和 *Bradybaena* sp. 两种蜗牛总共 177 个样本并测定其壳体 Δ_{47} ,结果表明壳体 Δ_{47} 温度和蜗牛生长季节温度具有很好的相关性,在此基础上分别推导出了两种蜗牛壳体 Δ_{47} 与生长季节平均温度的转化方程并验证了其可靠性,由此他们认为陆生蜗牛壳体 Δ_{47} 可以作为古温度计应用于古气候研究(Zhai et al., 2019)。另外,他们还发现通过蜗牛壳体 Δ_{47} 温度和壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 计算出的蜗牛体液 $\delta^{18}\text{O}$ 组成具有重建其生长季节大气降雨 $\delta^{18}\text{O}$ 的潜力(Zhai et al., 2019)。广州地球化学研究所的研究团队采集了我国华南到华北季风区的四种常见陆生蜗牛并测定其壳体 Δ_{47} ,结果表明壳体 Δ_{47} 温度与器测气温估计的蜗牛生长温度关系并不显著,蜗牛壳体可能因生理因素影响(比如冬眠)偏向记录温暖适宜的环境温度(其生长的微环境温度)。尽管如此,利用 Δ_{47} 温度和壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 获得的蜗牛体液 $\delta^{18}\text{O}$ 可能在一定湿度条件下能指示降雨的 $\delta^{18}\text{O}$ (Guo et al., 2019b)。需要指出的是上述两个研究团队关于利用 Δ_{47} 温度和壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 获得的蜗牛体液 $\delta^{18}\text{O}$ 指示降雨 $\delta^{18}\text{O}$ 的结论是各自独立研究获得的,两篇文章接受日期只相差 3 天,相互映证了各自的结论(Zhai et al., 2019; Guo et al., 2019b)。中国科学院地球环境研究所的研究团队研究了洛川和渭南黄土剖面现代和末次冰期蜗牛的壳体 Δ_{47} ,结果表明现代蜗牛壳体平均 Δ_{47} 温度和其生长时期的温度一致,并比末次冰期蜗牛壳体的 Δ_{47} 温度高~10 °C;另外,他们发现 Δ_{47} 温度和壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 获得的蜗牛体液 $\delta^{18}\text{O}$ 比蜗牛生长时期降雨的 $\delta^{18}\text{O}$ 偏正很多,这可能与强的蒸发作用有关(Dong et al., 2020)。

珊瑚骨骼碳酸盐在形成过程中通常会受到生物因素的影响,使得同位素组成无法达到热力学平衡,结果导致滨珊瑚的 Δ_{47} 值比在相同温度条件下形成的无机碳酸钙的值要偏高,这种现象是与生物因素相关的团簇同位素不平衡分馏的典型例子。然而,对不同的珊瑚个体之间以及同个珊瑚个体内部在 Δ_{47} 值不平衡分馏上是否有显著差异目前尚未明确,这将影响到珊瑚 Δ_{47} 不平衡分馏的有效校正

和重建海水温度的准确性。针对以上科学问题,广州地球化学研究所的科研人员对滨珊瑚骨骼的 Δ_{47} 进行了研究,结果发现珊瑚个体内部同一时期不同生长部位的 Δ_{47} 值之间存在显著的差异而 $\delta^{18}\text{O}$ 值的差异较小(图 2)。这种 Δ_{47} - $\delta^{18}\text{O}$ 的分馏关系可能指示了一种新型生物分馏现象,有别于以往研究认为的与 CO_2 扩散、羟基化、水合化反应相关的同位素非平衡分馏机制。尽管珊瑚骨骼钙化过程中同位素的分馏普遍受到其本身生物因素的影响,但总体上珊瑚 Δ_{47} 值依然与海水温度保持显著的相关性(图 3),从而具有指示季节性海水温度的应用价值,这进一步巩固了滨珊瑚团簇同位素在重建海水古温度方面的应用潜能(Guo et al., 2020)。

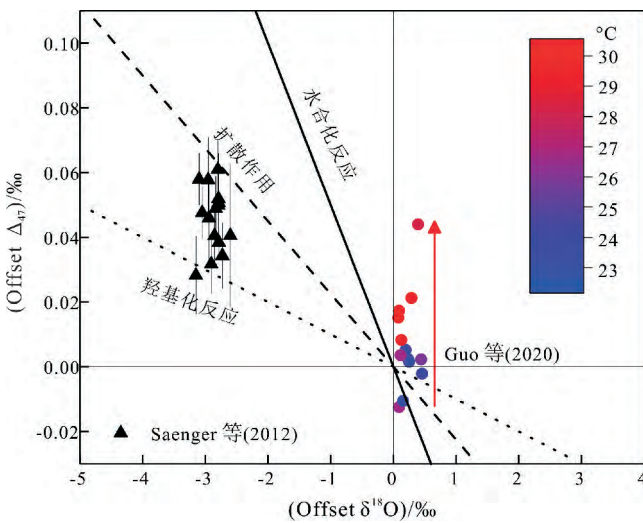
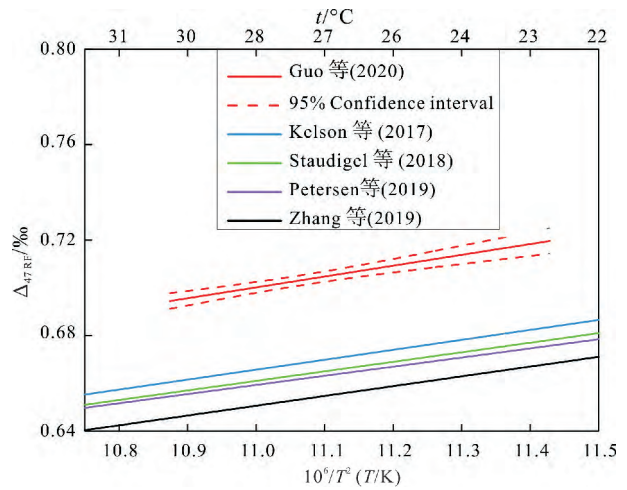


图 2 滨珊瑚个体内部骨骼 Δ_{47} 和 $\delta^{18}\text{O}$ 在相同生长时期的不平衡分馏偏差

Fig. 2 Deviation of measured Δ_{47} and $\delta^{18}\text{O}$ in *Porites* coral skeletons from predicted values

5.3 古高程重建

Δ_{47} 温度计不受碳酸盐形成时外部流体影响,可以独立获得碳酸盐的形成温度,因此,通过 Δ_{47} 温度计,既可直接利用碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 获得原始大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$,进而通过瑞利分馏模型或大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 与高度的经验关系重建古高度,又能利用地表高度/温度梯度计算古高度,两种方法的相互验证可以大大地提高了古高度重建的准确度(熊中玉等,2019)。由于传统氧同位素重建古高程的误差可以达到 1 000 m 以上,近年来,利用 Δ_{47} 温度计进行古高程重建的误差通常小于 500 m,国外研究学者对青藏高原、安第斯山脉等的隆升历史和深部动力学机制提供了重要的制约(Ghosh et al., 2006b;



据 Guo 等(2020)

图 3 滨珊瑚骨骼与人工合成和天然形成的碳酸盐的 Δ_{47} 和温度的校正关系对比

Fig. 3 Comparison of the Δ_{47} - T calibration in *Porites* coral skeletons with those in synthesized and natural carbonates

Huntington et al., 2015; Ingalls et al., 2018)。

中国地质大学(北京)的研究人员测量了古土壤碳酸盐 Δ_{47} 值,并对结果进行了季节性偏好、纬度差异和长期气候变化的校正后,利用地表高度/温度梯度重建了晚白垩世山东胶莱盆地的古高程,结果表明 ~80 Ma 时胶莱盆地的古高程 ≥ 2.0 km,结合地层学、古地理学和古气候学证据,他们的结果支持晚白垩世东亚海岸山脉假说,即东亚大陆边缘的海岸山脉至少从 ~100 Ma 时开始隆生并且在挤压高峰期(~90 Ma)应该大大高于 2 km(Zhang et al., 2016)。他们还研究了西藏南部雅鲁藏布江缝合带始新世柳区砾岩古土壤碳酸盐结核的 Δ_{47} 特征,结果表明 Δ_{47} 温度远高于始新世合理的热带地表温度,可能受到了后期埋藏作用的改造,最大的埋藏温度约为 $(96.8 \pm 8.4)^\circ\text{C}$,相应的埋藏深度约为 3.7~4.3 km,根据隆升过程中的 Δ_{47} 值及计算得到的水体 $\delta^{18}\text{O}$ 值,推测中新世柳区砾岩的古高程约为 3 km(Ning et al., 2019)。

中国地质大学(武汉)的研究人员测量了青藏高原东南缘剑川盆地始新世九子岩组下部和双河组的泥灰岩、钙质泥岩中介形虫壳体的 Δ_{47} ,利用 Δ_{47} 温度计算获得了大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,然后通过瑞利分馏模型重建古高程,得到九子岩组古高程为 (2.5 ± 0.7) km (2σ),双河组古高程为 (2.9 ± 0.6) km (2σ),由此可以推测剑川盆地在 ~36 Ma 之前就开始隆升,且在 ~36 Ma 时其古高程已接近现代海拔高度(Wu et al., 2018)。中国科学院青藏高原研

究所的研究人员测量了青藏高原分水岭山脉东段(横断山)贡觉盆地的古土壤钙结核样品的 Δ_{47} 值,并根据成岩蚀变的影响剔除了部分明显受后期改造的 Δ_{47} 数据,同时结合棕榈植物化石、高精度火山岩地层 U-Pb 年代学和气候模拟研究结果认为:藏东南地区在 ~54 Ma 之前是低海拔 (~0.7 km) 的干旱炎热的沙漠,而 ~44 Ma 以后开始抬升至与现今相似高度 (3.8 km)。这种地壳的隆升可能也影响到了中国东部地区古气候和古生态环境演变 (Xiong et al., 2020)。

5.4 天然气组分的团簇同位素

与 CO_2 的 Δ_{47} 相比,天然气的主要组分甲烷和乙烷的团簇同位素 Δ_{18} ($\Delta^{13}\text{CH}_3\text{D}$) 和 $\Delta^{13}\text{C}_2\text{H}_6$ 的分析测试方法建立得稍晚一些 (Ono et al., 2014; Clog et al., 2018)。 Δ_{18} 温度计可以重建甲烷的形成温度 (Stolper et al., 2014a, 2014b),并根据形成温度的不同可以区分热解成因和生物成因甲烷气体的来源比例 (Stolper et al., 2015),正在成为天然气研究的重要手段并在天然气中烷烃气体的形成温度、形成路径以及形成机制的研究方面发挥重要作用,从而有望解决天然气的形成机理、成藏机制等科学问题 (帅燕华等, 2018; 王晓锋等, 2018)。

中国石油勘探开发研究院的科研人员通过与加州理工学院 John Eiler 等合作,测定了我国松辽盆地徐家围子天然气田中甲烷的 Δ_{18} 并重建其形成温度,结果显示甲烷的形成温度为 167~213 °C,低于岩浆气生成过程的温度并与当地烃源岩成熟度一致,结合 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 和 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 结果,表明松辽盆地天然气是热成因的,来源于过成熟烃源岩即高温下埋藏有机质的分解 (Shuai et al., 2018a)。

5.5 海相碳酸盐岩成岩环境及热演化过程判别

海相碳酸盐岩是地球气候环境演化的记录载体,也是石油和天然气的重要储集层,对其成岩环境的准确判别对了解早期地球表层的环境演化历史、油气评价和预测及勘探具有重要的指导意义,传统研究碳酸盐岩成岩温度的方法如流体包裹体测温 and $\delta^{18}\text{O}$ 温度计都具有一定的局限性,如找不到合适的包裹体, $\delta^{18}\text{O}$ 温度计会受成岩流体的影响,等。碳酸盐 Δ_{47} 温度计可以获得准确的成岩温度,结合碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 温度计还可以获得流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 组成。因此,在揭示碳酸盐岩成岩温度和成岩流体性质进而研究其成岩环境和成岩作用 (Ferry et al., 2011; Meister et al., 2013; Isabel Millán et al., 2016; Lawson et al., 2018)、恢复沉积盆地热历史

(Winkelstern and Lohmann, 2016; Manganot et al., 2018; Lacroix and Niemi, 2019; Naylor et al., 2019) 等方面具有重要的应用价值。

中国地质大学(武汉)的科研人员联合多国研究团队对我国长江三峡樟村坪地区距今 5 亿年前的埃迪卡拉纪陡山陀组 (635~551 Ma) 沉积跨度超过 6 300 万年白云岩地层开展了高分辨的碳酸盐团簇同位素温度研究,并结合白云石热动力学模型模拟,发现陡山陀组白云石形成温度范围为 0~60 °C;他们进一步结合稀土元素、流体氧同位素组成分析和显微岩相学研究,认为陡山陀组白云岩形成于一个低温且微生物活跃的海水溶液环境,这与近年来实验室和野外观察所发现的现代白云石在微生物及其有机质作用下可低温形成的机制相符,为早期地球海洋大规模白云石的成因解释提供了新的思路 (Chang et al., 2020b)。

中石油杭州地质研究院的科研人员与美国加州大学洛杉矶分校合作,开展了利用 Δ_{47} 研究塔里木盆地、四川盆地和西沙群岛等地的碳酸盐储集层的成岩环境和成因,获得如下认识:(1)塔里木盆地中下寒武统颗粒白云岩形成于低温的准同生、浅埋藏环境,成岩流体为海水;细晶白云岩为深埋藏成岩环境中原岩受到了高温重结晶作用改造的产物,成岩流体为地下热卤水;孔缝中的白云石胶结物是深埋藏成岩环境富镁热卤水沉淀作用的产物 (郑剑锋等, 2017);(2)四川张村剖面茅口组斑马状白云石的围岩发生重结晶改造, Δ_{47} 温度明显偏高,流体反映海水和热液卤水混合特征,鞍状白云石为典型热液作用产物;而长兴组生物礁灰岩围岩形成于海底成岩环境,块状亮晶方解石是埋藏环境下地层卤水作用形成的胶结物充填破坏孔隙 (胡安平等, 2018);(3)西沙群岛中新统白云岩形成于正常-轻微咸化海水环境 (胡安平等, 2018)。

中国石油大学(北京)的科研人员通过与加州大学洛杉矶分校、加州理工学院等合作,尝试利用 Δ_{47} 恢复塔里木盆地和四川盆地奥陶纪以来的热演化历史,获得如下结论:(1) Δ_{47} 温度远高于可能的成岩温度,可能是受到了后期埋藏升温作用的影响,发生了团簇同位素 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键的固态重排,塔里木顺托果勒-卡塔克地区自然演化方解石团簇同位素 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键固态重排的“封闭温度”不高于 120 °C,热力学“平衡温度”不低于 120 °C, Δ_{47} 对高温热历史 (> 120 °C) 有较好的敏感性 (徐秋晨等, 2019);(2)对于方解石来说, $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键固态重排热

演化的一阶近似模型能够较为准确地描述 Δ_{47} 在漫长的地质过程中的变化,而白云石 Δ_{47} 的热演化模型还需要进一步研究(徐秋晨等,2019);(3)塔里木盆地顺北、顺托和顺南地区泥晶基质的团簇同位素温度 Δ_{47} 平均值分别为 92.34、124.35 和 170.27 $^{\circ}\text{C}$,通过对顺托果勒地区典型单井设置不同的热路径,进而明确最高埋藏温度的上限为 170~190 $^{\circ}\text{C}$,不同区域之间略有差异(刘雨晨等,2020);(4)二叠纪的异常高温可能是地层抬升剥蚀和岩浆活动热事件共同作用的结果,顺托果勒地区二叠纪地温梯度范围为 26~46 $^{\circ}\text{C}/\text{km}$,呈现西北高东南低的趋势,地温梯度的空间变化表明可能与地幔柱活动有关(刘雨晨等,2020)。

5.6 团簇同位素实验地球化学模拟

实验地球化学模拟可以为更好地理解团簇同位素的理论和假说提供实验证据,例如,对碳酸盐团簇同位素 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键在不同物相状态下、不同物相界面的重排已有大量模拟实验的开展(Passey and Henkes, 2012; Affek, 2013; Tripathi et al., 2015; Brenner et al., 2018; Lloyd et al., 2018),这对深入理解地球化学过程中团簇同位素的分馏行为和控制机理,为其应用于解决实际科学问题提供了更好的制约,尤其是现今团簇同位素地球化学发展的初级阶段,团簇同位素的实验模拟显得相当重要。我国科研人员已经认识到实验模拟的重要性并已经开展了相关的研究,并取得了在国际上有显示度的成果(Shuai et al., 2018b; Guo et al., 2019a)。

中国石油勘探开发研究院的科研人员通过与加州理工学院 John Eiler 等的合作,开展了封闭体系中不含水的煤样及含水的页岩样品的热解实验,测得了产物中甲烷的 Δ_{18} ,并将甲烷 Δ_{18} 、热解实验温度与热力学平衡线进行比较。结果发现,热成因甲烷在特定阶段也呈现热力学不平衡状态(含量最低的 Δ_{18} 值甚至低于 0,为负值),而其他阶段甲烷簇同位素均表现为平衡特征。不平衡甲烷的生成过程对应于乙烷规模裂解阶段,他们分析认为这个阶段的乙烷裂解是甲烷产生的一个很重要的来源,而乙烷裂解来源的甲烷同位素分馏效应会明显加强,导致甲烷的簇同位素也展示动力学分馏效应而未达到平衡,这从甲烷簇同位素不平衡程度跟乙烷裂解的程度一致可以佐证(Shuai et al., 2018b)。这为研究热成因甲烷产生的化学条件提供了新的视角,为某些天然气中甲烷 Δ_{18} 记录的形成温度偏高提供了一种可能的解释(Shuai et al., 2018b)。

在碳酸盐团簇同位素的实际应用中,获得准确

的 Δ_{47} 温度的前提条件是碳酸盐在形成过程中,溶解无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC) $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 成键时达到同位素平衡。利用 DIC 氧同位素的组成特征来评估团簇同位素的平衡状态是目前普遍思路,但前人研究表明,氧同位素在 DIC 与钙化流体的交换反应速率会因其与不同质量数的碳同位素成键而有一定的动力学差异,意味着利用氧同位素评估团簇同位素平衡状态可能存在问题。而碳酸盐沉淀过程中不同相态间氧同位素交换与 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键达成平衡可能存在速率差异,但目前直接的实验证据还较少。中国科学院广州地球化学研究所的科研人员通过文石-方解石转变实验,获得了 $\text{H}_2\text{O}-\text{DIC}-\text{CaCO}_3$ 体系中 Δ_{47} 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的动力学分馏特征的直接证据。他们发现,在文石转变成方解石过程中,溶解的 DIC 离子与溶液的 $\delta^{18}\text{O}$ 交换仅达到部分平衡,而 Δ_{47} 在转化的温度和反应介质条件下未发生明显的变化,基本处于完全不平衡状态,这提供了在 DIC 沉淀为方解石碳酸盐过程中 $\delta^{18}\text{O}$ 交换与 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键平衡存在动力学差异的直接证据(Guo et al., 2019a)。文石向方解石转化过程中 Δ_{47} 基本不变,这指示在转化过程中 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键基本没有发生重组,意味着 Δ_{47} 记录了文石结晶时的温度信息,这对于古气候古环境演变研究具有非常重要的意义。

6 问题与展望

团簇同位素的研究从起步到现在也不过十多年的时间,随着研究的深入,对团簇同位素研究的一些问题也凸显出来,如同位素是否平衡、生物碳酸盐生命效应的影响、埋藏成岩蚀变对团簇同位素的改造等。这些问题是整个团簇同位素研究领域都面临的问题,我国科研人员也不例外。解决这些问题一个重要的途径就是开展团簇同位素实验地球化学的研究,比如 CO_2 的水合反应和去气过程是许多生物成因和无机碳酸盐形成的关键反应,相关的模拟实验不仅能验证已有理论计算结果(Guo, 2020),也有望揭示 Δ_{47} 的生物(动力学)分馏的新机制。另外,对于碳酸盐在后期改造中团簇同位素的分馏虽然破坏了原始的环境温度信息,但由于同位素的再平衡过程使得 Δ_{47} 值还可指示最后达到平衡的温度信息,这在地壳隆升、埋藏速率等方面有重要的应用价值,但前提是要明确这当中涉及的 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 的键固态重排以及在溶液状态下 DIC 中 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键的重置机理。然而,目前除了方解石、文

石以外其他类似矿物结构的碳酸盐,如不同有序度和 Mg 含量的白云石,其 Δ_{47} 的固态重置动力学速率还缺乏认识,而实验地球化学的模拟研究可为此提供重要的思路。再如,对于 CO_2 体系,不同团簇同位素的不平衡程度之间可能存在一定的相关性,利用 Δ_{48} - Δ_{47} 体系在理论上可校正 Δ_{47} 的不平衡分馏,但由于缺乏 Δ_{48} 动力学分馏的实验证据,开展相关的模拟实验有望深入认识碳酸盐 Δ_{48} - Δ_{47} 的分馏机理提供理论和实验依据,有助于利用 Δ_{48} - Δ_{47} 体系获得更准确的温度信息。中国科学院广州地球化学研究所的团队正在开展上述这些方面的实验地球化学模拟研究。

总体而言,近十年来我国团簇同位素地球化学研究从无到有,虽然成果不多,但这些成果涉及到了地球化学研究的各个方面,如理论计算、分析方法研究、实验模拟和应用研究等,并且具有较好的国际显示度,使得我国团簇同位素地球化学的研究基本与国际同行同步,其发展态势良好。随着近年来越来越多的实验室正在建立或已经建立了适应于 CO_2 体系的团簇同位素分析平台,相关的研究将进一步扩大和深入;另外,超高分辨率稳定同位素质谱的陆续引进,为我国科研人员在 CH_4 、 O_2 、 N_2 和 N_2O 等体系的团簇同位素研究领域取得突破提供了很好的条件。因此,有理由相信,未来十年我国团簇同位素地球化学将会得到快速、健康发展。

参考文献 (References):

- Affek H P. 2012. Clumped isotope paleothermometry: Principles, applications, and challenges. *The Paleontological Society Papers*, 18: 101-114
- Affek H P. 2013. Clumped isotopic equilibrium and the rate of isotope exchange between CO_2 and water. *American Journal of Science*, 313 (4): 309-325
- Bajnai D, Fiebig J, Tomašových 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(1): 533
- Bigeleisen J, Mayer M G. 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 15 (5): 261-267
- Botsyun S, Sepulchre P, Donnadieu Y, Risi C, Licht A, Caves Rugenstein J K. 2019. Revised paleoaltimetry data show low Tibetan Plateau elevation during the Eocene. *Science*, 363(6430): eaaq1436, doi: 10.1126/science. aaq1436
- Brenner D C, Passey B H, Stolper D A. 2018. Influence of water on clumped-isotope bond reordering kinetics in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 224: 42-63
- Came R E, Eiler J M, Veizer J, Azmy K, Brand U, Weidman C R. 2007. Coupling of surface temperatures and atmospheric CO_2 concentrations during the Palaeozoic era. *Nature*, 449 (7159): 198-201
- Cao X B, Liu Y. 2012. Theoretical estimation of the equilibrium distribution of clumped isotopes in nature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 292-303
- Chang B, Defliese W F, Li C, Huang J H, Tripathi A, Algeo T J. 2020a. Effects of different constants and standards on the reproducibility of carbonate clumped isotope (Δ_{47}) measurements: Insights from a long-term dataset. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 34(8): e8678, doi: 10.1002/rcm.8678
- Chang B, Li C, Liu D, Foster I, Tripathi A, Lloyd M K, Maradiaga I, Luo G M, An Z H, She Z B, Xie S C, Tong J N, Huang J H, Algeo T J, Lyons T W, Immenhauser A. 2020b. Massive formation of early diagenetic dolomite in the Ediacaran ocean: Constraints on the "dolomite problem". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117(25): 14005-14014
- Clog M, Lawson M, Peterson B, Ferreira A A, Santos Neto E V, Eiler J M. 2018. A reconnaissance study of ^{13}C - ^{13}C clumping in ethane from natural gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 223: 229-244
- Cui L L, Wang X. 2014. Determination of clumped isotopes in carbonate using isotope ratio mass spectrometer: Effects of extraction potential and long-term stability. *International Journal of Mass Spectrometry*, 372: 46-50
- Daëron 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 (^{13}C - ^{18}O) isotope composition of echinoid calcite: Further evidence for "vital effects" in the clumped isotope proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 245: 172-189
- de Villiers S, Shen G T, Nelson B K. 1994. The Sr Ca-temperature relationship in coralline aragonite: Influence of variability in (Sr/Ca)_{seawater} and skeletal growth parameters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(1): 197-208
- de Villiers S, Nelson B K, Chivas A R. 1995. Biological controls on coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ reconstructions of sea surface temperatures. *Science*, 269(5228): 1247-1249
- 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
- Dong J B, Eiler J, An Z S, Wu N Q, Liu W G, Li X Z, Kitchen N, Lu F Y. 2020. Clumped and stable isotopes of land snail shells on the Chinese Loess Plateau and their climatic implications. *Chemical Geology*, 533: 119414, doi: 10.1016/j.chemgeo.2019.119414
- 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
- Eiler J M, Clog M, Magyar P, Piasecki A, Sessions A, Stolper D, Deereberg M, Schlueter H J, Schwieters J. 2013. A high-resolution gas-source isotope ratio mass spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry*, 335: 45–56
- Emiliani C. 1955. Pleistocene Temperatures. *The Journal of Geology*, 63 (6): 538–578
- Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam H A, Urey H C. 1951. Carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin*, 62(4): 417–426
- Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam H A, Urey H C. 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin*, 64(11): 1315–1326
- Erez J. 2003. The source of ions for biomineralization in foraminifera and their implications for paleoceanographic proxies. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54(1): 115–149
- 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
- Ferry J M, Passey B H, Vasconcelos C, Eiler J M. 2011. Formation of dolomite at 40–80 °C in the Latemar carbonate buildup, Dolomites, Italy, from clumped isotope thermometry. *Geology*, 39(6): 571–574
- Ghosh P, Adkins J, Affek H, Balta B, Guo W F, Schauble E A, Schrag D, Eiler J M. 2006a. ^{13}C – ^{18}O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6): 1439–1456
- Ghosh P, Garzzone C N, Eiler J M. 2006b. Rapid uplift of the Altiplano revealed through ^{13}C – ^{18}O bonds in paleosol carbonates. *Science*, 311(5760): 511–515
- Guo W F, Mosenfelder J L, Goddard III W A, Eiler J M. 2009. 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. 2020. Kinetic clumped isotope fractionation in the DIC– H_2O – CO_2 system: Patterns, controls, and implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 268: 230–257
- Guo Y R, Deng W F, Wei G J. 2019a. Kinetic effects during the experimental transition of aragonite to calcite in aqueous solution: Insights from clumped and oxygen isotope signatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 248: 210–230
- Guo Y R, Deng W F, Wei G J, Lo L, Wang N. 2019b. Clumped isotope signatures in land-snail shells revisited: Possible palaeoenvironmental implications. *Chemical Geology*, 519: 83–94
- Guo Y R, Deng W F, Wei G J, Chen X F, Liu X, Wang X J, Lo L, Cai G Q, Zeng T. 2020. Exploring the temperature dependence of clumped isotopes in modern *Porites* corals. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 125(1): e2019JG005402, doi: 10.1029/2019JG005402
- Hathorne E C, James R H, Lampitt R S. 2009. Environmental versus biomineralization controls on the intratest variation in the trace element composition of the planktonic foraminifera *G. inflata* and *G. scitula*. *Paleoceanography*, 24(4): PA4204, doi: 10.1029/2009PA001742
- Henkes G A, Passey B H, Grossman E L, Shenton B J, Yancey T E, Pérez-Huerta A. 2018. Temperature evolution and the oxygen isotope composition of Phanerozoic oceans from carbonate clumped isotope thermometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 490: 40–50
- Hoefs J. 2018. *Stable isotope geochemistry*. 8th ed. Cham: Springer International Publishing
- Hu B, Radke J, Schlüter H J, Heine F T, Zhou L P, Bernasconi S M. 2014. A modified procedure for gas-source isotope ratio mass spectrometry: The long-integration dual-inlet (LIDI) methodology and implications for clumped isotope measurements. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28(13): 1413–1425
- Huntington K W, Eiler J M, Affek H P, Guo W, Bonifacie M, Yeung L Y, Thiagarajan N, Passey B, Tripathi A, Daëron 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
- Huntington K W, Wernicke B P, Eiler J M. 2010. Influence of climate change and uplift on Colorado Plateau paleotemperatures from carbonate clumped isotope thermometry. *Tectonics*, 29(3): TC3005, doi: 10.1029/2009TC002449
- Huntington K W, Saylor J, Quade J, Hudson A M. 2015. High late Miocene-Pliocene elevation of the Zhada Basin, southwestern Tibetan Plateau, from carbonate clumped isotope thermometry. *Geological Society of America Bulletin*, 127(1–2): 181–199
- Ingalls M, Rowley D, Olack G, Currie B, Li S Y, Schmidt J, Tremblay M, Polissar P, Shuster D L, Lin D, Colman A. 2018. Paleocene to Pliocene low-latitude, high-elevation basins of southern Tibet: Implications for tectonic models of India-Asia collision, Cenozoic climate, and geochemical weathering. *GSA Bulletin*, 130(1–2): 307–330
- Isabel Millán M, Machel H, Bernasconi S M. 2016. Constraining temperatures of formation and composition of dolomitizing fluids in the upper devonian nisku formation (alberta, Canada) with clumped isotopes. *Journal of Sedimentary Research*, 86(1): 107–112
- Jaffrés J B D, Shields G A, Wallmann K. 2007. The oxygen isotope evolution of seawater: A critical review of a long-standing controversy and an improved geological water cycle model for the past 3.4 billion years. *Earth-Science Reviews*, 83(1): 83–122
- 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
- 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
- Lacroix B, Niemi N A. 2019. Investigating the effect of burial histories on the clumped isotope thermometer: An example from the Green River and Washakie Basins, Wyoming. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 247: 40–58
- Lawson M, Shenton B J, Stolper D A, Eiler J M, Rasbury E T, Becker

- T P, Phillips-Lander C M, Buono A S, Becker S P, Pottorf R, Gray G G, Yurewicz D, Gournay J. 2018. Deciphering the diagenetic history of the El Abra Formation of eastern Mexico using reordered clumped isotope temperatures and U-Pb dating. *GSA Bulletin*, 130(3-4): 617-629
- Leutert T J, Sexton P F, Tripathi A, Piasecki A, Ho S L, Meckler A N. 2019. Sensitivity of clumped isotope temperatures in fossil benthic and planktic foraminifera to diagenetic alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 257: 354-372
- Liu Q, Liu Y. 2016. Clumped-isotope signatures at equilibrium of CH₄, NH₃, H₂O, H₂S and SO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175: 252-270
- Lloyd M K, Ryb U, Eiler J M. 2018. Experimental calibration of clumped isotope reordering in dolomite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 242: 1-20
- Mangenot X, Gasparrini M, Rouchon V, Bonifacie M. 2018. Basin-scale thermal and fluid flow histories revealed by carbonate clumped isotopes (Δ_{47})-Middle Jurassic carbonates of the Paris Basin depo-centre. *Sedimentology*, 65(1): 123-150
- McConnaughey T. 1989. ¹³C and ¹⁸O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1): 151-162
- McCrea J M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6): 849-857
- Meister P, Mckenzie J A, Bernasconi S M, Brack P. 2013. Dolomite formation in the shallow seas of the Alpine Triassic. *Sedimentology*, 60(1): 270-291
- Meyer K W, Petersen S V, Lohmann K C, Blum J D, Washburn S J, Johnson M W, Gleason J D, Kurz A Y, Winkelstern I Z. 2019. Biogenic carbonate mercury and marine temperature records reveal global influence of Late Cretaceous Deccan Traps. *Nature Communications*, 10(1): 5356
- Naylor H N, Defliese W F, Grossman E L, Maupin C R. 2019. Investigation of the thermal history of the Delaware Basin (West Texas, USA) using carbonate clumped isotope thermometry. *Basin Research*, doi: 10.1111/bre.12419
- Ning Z J, Zhang L M, Huntington K W, Wang C S, Dai J G, Han Z P, Passey B H, Qian X Y, Zhang J W. 2019. The burial and exhumation history of the Liuqu Conglomerate in the Yarlung Zangbo suture zone, southern Tibet: Insights from clumped isotope thermometry. *Journal of Asian Earth Sciences*, 174: 205-217
- Ono S, Wang D T, Gruen D S, Sherwood Lollar B, Zahniser M S, McManus B J, Nelson D D. 2014. Measurement of a doubly substituted methane isotopologue, ¹³CH₃D, by tunable infrared laser direct absorption spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 86(13): 6487-6494
- Passey B H, Henkes G A. 2012. Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 351-352: 223-236
- Peral M, Daëron M, Blamart D, Bassinot F, Dewilde F, Smialkowski N, Isguder G, Bonnin J, Jorissen F, Kissel C, Michel E, Vázquez Riveiros N, Waelbroeck C. 2018. Updated calibration of the clumped isotope thermometer in planktonic and benthic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239: 1-16
- Petersen S V, Defliese W F, Saenger C, Daëron M, Huntington K W, John C M, Kelson J R, Bernasconi S M, Colman A S, Kluge T, Olack G A, Schauer A J, Bajnai D, Bonifacie M, Breitenbach S F M, Fiebig J, Fernandez A B, Henkes G A, Hodell D, Katz A, Kele S, Lohmann K C, Passey B H, Peral M Y, Petrizzo D A, Rosenheim B E, Tripathi A, Venturelli R, Young E D, Winkelstern I Z. 2019. Effects of improved ¹⁷O correction on interlaboratory agreement in clumped isotope calibrations, estimates of mineral-specific offsets, and temperature dependence of acid digestion fractionation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20(7): 3495-3519
- Rohling E J. 2013. Paleoceanography, physical and chemical proxies I Oxygen isotope composition of seawater. In: Elias S A, Mock C J, eds. *Encyclopedia of Quaternary Science*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 915-922
- Rosenheim B E, Tang J W, Fernandez A. 2013. Measurement of multiply substituted isotopologues ('clumped isotopes') of CO₂ using a 5 kV compact isotope ratio mass spectrometer: Performance, reference frame, and carbonate paleothermometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 27(16): 1847-1857
- 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
- Schauble E A, Ghosh P, Eiler J M. 2006. Preferential formation of ¹³C-¹⁸O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(10): 2510-2529
- Schmid T W, Bernasconi S M. 2010. An automated method for 'clumped-isotope' measurements on small carbonate samples. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24(14): 1955-1963
- Schrag D P, Hampt G, Murray D W. 1996. Pore Fluid constraints on the temperature and oxygen isotopic composition of the glacial ocean. *Science*, 272(5270): 1930-1932
- 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
- Segev E, Erez J. 2006. Effect of Mg/Ca ratio in seawater on shell composition in shallow benthic foraminifera. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(2): Q02P09, doi: 10.1029/2005GC000969
- Shackleton N. 1967. Oxygen isotope analyses and Pleistocene temperatures re-assessed. *Nature*, 215(5096): 15-17
- Shuai Y H, Etiope G, Zhang S C, Douglas P M J, Huang L, Eiler J M. 2018a. Methane clumped isotopes in the Songliao Basin (China): New insights into abiogenic vs. biogenic hydrocarbon formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 482: 213-221
- Shuai Y H, Douglas P M J, Zhang S C, Stolper D A, Ellis G S, Lawson M, Lewan M D, Formolo M, Mi J K, He K, Hu G Y, Eiler J M. 2018b. Equilibrium and non-equilibrium controls on the abundances of clumped isotopologues of methane during thermogenic formation in laboratory experiments: Implications for the chemistry of pyrolysis

- and the origins of natural gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 223: 159–174
- 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 Cosmochimica 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
- Staudigel P T, Swart P K, Pourmand A, Laguer-Diaz C A, Pestle W J. 2019. Boiled or roasted? Bivalve cooking methods of early Puerto Ricans elucidated using clumped isotopes. *Science Advances*, 5 (11): eaaw5447
- Stolper D A, Lawson M, Davis C L, Ferreira A A, Neto E V S, Ellis G S, Lewan M D, Martini A M, Tang Y, Schoell M, Sessions A L, Eiler J M. 2014a. Formation temperatures of thermogenic and biogenic methane. *Science*, 344(6191): 1500–1503
- Stolper D A, Sessions A L, Ferreira A A, Santos Neto E V, Schimmelmann A, Shusta S S, Valentine D L, Eiler J M. 2014b. Combined ¹³C-D and D-D clumping in methane: Methods and preliminary results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 169–191
- 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
- Tang J W, Dietzel M, Fernandez A, Tripathi A K, Rosenheim B E. 2014. Evaluation of kinetic effects on clumped isotope fractionation (Δ_{47}) during inorganic calcite precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 134: 120–136
- Tripathi 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
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, doi: 10.1039/JR9470000562
- Urey H C, Lowenstam H A, Epstein S, McKinney C R. 1951. Measurement of paleotemperatures and temperatures of the upper cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. *GSA Bulletin*, 62(4): 399–416
- Wang X, Cui L L, Li Y Y, Huang X F, Zhai J X, Ding Z L. 2016a. Determination of clumped isotopes in carbonate using isotope ratio mass spectrometry: Toward a systematic evaluation of a sample extraction method using a static Porapak™ Q absorbent trap. *International Journal of Mass Spectrometry*, 403: 8–14
- Wang X, Cui L L, Zhai J X, Ding Z L. 2016b. Stable and clumped isotopes in shell carbonates of land snails *Cathaica* sp. and *Bradybaena* sp. in North China and implications for ecophysiological characteristics and paleoclimate studies. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17(1): 219–231
- 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
- Winkelstern I Z, Lohmann K C. 2016. Shallow burial alteration of dolomite and limestone clumped isotope geochemistry. *Geology*, 44(6): 467–470
- Wu J, Zhang K X, Xu Y D, Wang G C, Garzzone C N, Eiler J, Leloup P H, Sorrel P, Mahéo G. 2018. Paleoelevations in the Jianchuan Basin of the southeastern Tibetan Plateau based on stable isotope and pollen grain analyses. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 510: 93–108
- Xiong Z Y, Ding L, Spicer R A, Farnsworth A, Wang X, Valdes P J, Su T, Zhang Q H, Zhang L Y, Cai F L, Wang H Q, Li Z Y, Song P P, Guo X D, Yue Y H. 2020. The early Eocene rise of the Gonjo Basin, SE Tibet: From low desert to high forest. *Earth and Planetary Science Letters*, 543: 116312
- Yang W, Zuo R S, Wang X, Song Y, Jiang Z X, Luo Q, Zhai J X, Wang Q Y, Zhang C, Zhang Z Y. 2019. Sensitivity of lacustrine stromatolites to Cenozoic tectonic and climatic forcing in the southern Junggar Basin, NW China: New insights from mineralogical, stable and clumped isotope compositions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 514: 109–123
- Young E D, Rumble III D, Freedman P, Mills M. 2016. A large-radius high-mass-resolution multiple-collector isotope ratio mass spectrometer for analysis of rare isotopologues of O₂, N₂, CH₄ and other gases. *International Journal of Mass Spectrometry*, 401: 1–10
- Zhai J X, Wang X, Qin B, Cui L L, Zhang S H, Ding Z L. 2019. Clumped isotopes in land snail shells over China: Towards establishing a biogenic carbonate paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 257: 68–79
- Zhang L M, Wang C S, Cao K, Wang Q, Tan J, Gao Y. 2016. High elevation of Jiaolai Basin during the Late Cretaceous: Implication for the coastal mountains along the East Asian margin. *Earth and Planetary Science Letters*, 456: 112–123
- Zhang L M, Wang C S, Wignall P B, Kluge T, Wan X Q, Wang Q, Gao Y. 2018. Deccan volcanism caused coupled p_{CO_2} and terrestrial temperature rises, and pre-impact extinctions in northern China. *Geology*, 46(3): 271–274
- Zhang N Z, Lin M, Snyder G T, Kakizaki Y, Yamada K, Yoshida N, Matsumoto R. 2019. Clumped isotope signatures of methane-derived authigenic carbonate presenting equilibrium values of their formation temperatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 512: 207–213
- Zhang S T, Liu Q, Tang M, Liu Y. 2020. Molecular-level mechanism of phosphoric acid digestion of carbonates and recalibration of the ¹³C–¹⁸O clumped isotope thermometer. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(3): 420–433
- 崔璨, 曹长群. 2018. 土壤碳酸盐结核二元同位素反映中国西北晚二叠世-早三叠世气候波动. 见: 中国古生物学会第十二次全国会员代表大会暨第 29 届学术年会论文摘要集(郑州), 225–226
- 郭场锐, 邓文峰, 韦刚健. 2019. 珊瑚碳酸盐团簇同位素研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 38(4): 855–866
- 胡安平, 沈安江, 潘立银, 王永生, 李娴静, 韦东晓. 2018. 二元同

- 元素在碳酸盐岩储层研究中的作用. 天然气地球科学, 29(1): 17-27
- 胡斌. 2014. 双重同位素的测量及其方法的改进. 博士学位论文. 北京: 北京大学
- 胡斌, Radke J, Schlüter H J, Heine F T, 周力平, Bernasconi S M. 2015. 长积分双路进样(LIDI)方法及其在 Clumped 同位素测量中的应用. 地质学报, 89(S1): 106-109
- 季顺川, 彭廷江, 聂军胜, 彭文彬. 2013. 黄土高原微生物膜类脂物和碳酸盐二元同位素重建古温度的研究进展. 海洋地质与第四纪地质, 33(3): 151-158
- 李平平, 马倩倩, 邹华耀, 余新亚. 2017. 团簇同位素的基本原理与地质应用. 古地理学报, 19(4): 713-728
- 刘琪, 唐茂, 刘耘. 2009. 二元同位素(clumped isotope)方法的介绍. 矿物岩石地球化学通报, 28(S1): 93
- 刘琪, 刘耘. 2013. 采用超越简谐水平对 H₂O, H₂S, SO₂, NH₃ 和 CH₄ 的“clumped”同位素平衡分馏信号的理论预测. 高校地质学报, 19(S1): 506
- 刘琪, 刘耘. 2015. 有机化合物“Clumped”同位素平衡分馏信号的理论预测. 矿物学报, 35(S1): 667
- 刘雨晨, 邱楠生, 常健, 贾京坤, 李慧莉, 马安来. 2020. 碳酸盐团簇同位素在沉积盆地热演化中的应用——以塔里木盆地顺托果勒地区为例. 地球物理学报, 63(2): 597-611
- 马秀峰, 张兆峰, 严爽, 韦刚健, 邓文峰, 孙卫东. 2012. 耦合同位素简介. 地球环境学报, 3(4): 950-959
- 帅燕华, 张水昌, 胡国艺. 2018. 天然气组分的簇同位素研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 37(4): 559-571
- 唐茂, 赵辉, 刘耘. 2007. 天然气中甲烷和 CO₂ 的二元同位素特征. 矿物学报, 27(3-4): 396-399
- 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
- 熊中玉, 丁林, 谢静. 2019. 碳酸盐耦合同位素(Δ_{47})温度计及其在古高度重建中的应用. 科学通报, 64(16): 1722-1737
- 徐秋晨, 邱楠生, 刘雯, 常青. 2019. 利用团簇同位素恢复沉积盆地热历史的探索. 科学通报, 64(5-6): 566-578
- 张思亭, 刘耘. 2013. 碳酸盐中¹³C-¹⁸O“clumped”同位素 Δ_{47} 值与温度的理论校准线. 高校地质学报, 19(S1): 514-515
- 张思亭, 刘耘. 2017. 动力学分馏对碳酸盐中¹³C-¹⁸O“clumped”同位素及三氧同位素关系的影响. 矿物岩石地球化学通报, 36(S1): 500
- 郑剑锋, 李晋, 季汉成, 黄理力, 胡安平, 马明璇. 2017. 二元同位素测温技术及其在白云岩储层成因研究中的应用——以塔里木盆地中下寒武统为例. 海相油气地质, 22(2): 1-7
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:肖保华)

·亮点速读·

通过全球沉积岩数据来反演陆壳成分的演化历史

大陆地壳的化学组成与地质历史时期的许多关键科学问题密切相关,例如板块构造的启动、大气成分的变化等。但有关地质历史时期陆壳成分的演化却是一个长期存在争议的问题。一种观点认为陆壳成分在 25~30 亿年间逐渐由镁铁质转变成长英质;而来自沉积岩的 Ti 同位素证据却表明早太古代的陆壳长英质成分已经成为主导成分。

为定量研究陆壳成分的演化历史,来自美国芝加哥大学的 Matouš P. Ptáček、Nicolas Dauphas 和瑞士伯尔尼大学的 Nicolas D. Greber 合作,利用已发表的全球沉积岩和火成岩

数据,构建了三角端元混合模型,定量计算了地质历史时期的陆壳化学组成。沉积岩由陆壳暴露后经风化、剥蚀、搬运最后沉积形成,他们假设陆壳岩石主要由三个端元混合而成:镁铁质、长英质和超镁铁质岩石。为了考虑流体活动性元素对模型反演的影响,他们使用多种统计学方法,对 16 个流体相对不活动性元素进行两两比值的排列组合,并挑选误差最小的最优组合(例如,两个比值的最佳组合为 Ni/TiO₂ 与 Sc/Zr)进行反演计算。

结果表明,太古代早期(约 35 亿年前)的陆壳成分已由长英质岩石为

主导(SiO₂ > 50%)。这一结果与前人计算得到的陆壳在 25~30 亿年间发生的镁铁质向长英质转变的认识不同。这些研究者认为,前人在计算中选取的化学指标受特定岩石控制(例如, Ni/Co 受科马提岩控制),得到结果并不能反映真实的陆壳化学组成变化。此外,他们认为前人计算中通常假设岩石的端元组成是不变的,而该工作考虑了三个端元的化学组成随时间的变化,因此,早太古代陆壳中含有如此高比例的长英质成分,可能对应于当时的俯冲带,指示板块构造可能已经启动。

[以上成果发表在国际著名地学期刊 *Earth and Planetary Science Letter* 上;Matouš P. Ptáček, Nicolas Dauphas & Nicolas D. Greber. 2020. *Earth and Planetary Science Letters*, 539, 1-13.]

(夏群科 编译)



徐夕生,男,1962年生。现为南京大学地球科学与工程学院教授、博士生导师,内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室主任。主要从事中国东南部壳幔作用与岩石圈动力学研究,包括对花岗岩成岩成矿机理、地幔岩石地球化学的研究。在国内外学术刊物发表论文160余篇,主编《火成岩岩石学》。2017年获国家自然科学基金二等奖。



邓文峰,1979年生,中国科学院广州地球化学研究所研究员,博士生导师。主要从事元素、同位素地球化学和气候环境演变研究。近年来的研究成果发现了南海-西太平洋中全新世季节尺度“温雨解耦”的气候特征,揭示了近2000年以来南海-西太平

洋地区年代际-百年尺度气候变化对区域及全球气候变化的响应机制,探讨了生物碳酸盐的C、O、Ca、Zn、 Δ_{47} 等同位素体系对气候环境要素及生物活动的响应机理,发表SCI论文40余篇。2017年获优秀青年科学基金项目资助,2018年获侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖。



龚庆杰,男,1972年生,中国地质大学(北京)教授、博士生导师,中国矿物岩石地球化学学会应用地球化学专业委员会主任委员, *Applied Geochemistry* 副主编,《现代地质》编委。主要从事勘查地球化学和实验地球化学的教学与研究

工作,参与全国矿产资源潜力评价化探资料应用研究、全国地质资料馆地质数据集成整理工作,提出风化过程元素行为定量表征的经验方程和地球化学异常七级划分方案,提出地球化学基因的理论框架。在国内外期刊发表论文近百篇,出版专著7部,获省部级奖励7项。