

碳酸盐成岩作用中的团簇同位素地球化学研究进展

郭炆锐^{1,2}, 邓文峰^{1,2}, 韦刚健^{1,2}

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院 深地科学卓越创新中心, 广州 510640

摘要:碳酸盐团簇同位素作为一种广泛应用的新型古温度代用指标,在解决地球科学领域诸多与温度相关的科学问题上具有重要的应用价值。然而,团簇同位素容易遭受碳酸盐后期成岩作用改造的影响。因此,为了提高团簇同位素温度计的准确性,研究团簇同位素对成岩作用的分馏响应机理具有重要意义。本文综述了碳酸盐成岩作用中的团簇同位素地球化学研究近年来的进展,总结了影响团簇同位素分馏的重结晶和固态重排效应的研究方法,探讨了这两种效应背后的控制因素,展望了未来碳酸盐成岩作用中团簇同位素地球化学的研究方向。

关键词:碳酸盐;团簇同位素;成岩作用;重结晶;固态重排

中图分类号:P597 文章编号:1007-2802(2022)01-0166-10 doi:10.19658/j.issn.1007-2802.2021.40.102

A Review of Advances in Clumped Isotope Geochemistry in Carbonate Diagenesis

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

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China

Abstract: Carbonate clumped isotope has become a novel paleotemperature proxy, playing an important role in addressing many important temperature-related scientific issues in the field of earth sciences. However, the clumped isotope appears to be sensitive to the alteration of carbonate diagenesis. Consequently, understanding the fractionation mechanism of clumped isotope in carbonate diagenesis is essential to improve the accuracy of the clumped isotope thermometry. This paper reviews the advances in the clumped isotope geochemistry of carbonate diagenesis, summarizes the methods to study the recrystallization and solid-state reordering effects on clumped isotope fractionation, and looks forward to the future research directions of the clumped isotope geochemistry in carbonate diagenesis.

Key words: carbonate; clumped isotope; diagenesis; recrystallization; solid-state reordering

0 引言

碳酸盐的成岩作用 (diagenesis) 通常指碳酸盐形成之后所经历沉积、固结成岩和埋藏至今期间发生的所有物理、化学或生物条件上的变化,反映了碳酸盐在整个地质历史中的性质演变 (Berner, 1980)。碳酸盐本身富含的元素、同位素地球化学组成是记录环境信息的代用指标,例如,各类元素含量可以指示碳酸盐沉积物的来源、镁钙锂等同位素可反映岩石风化强度、铁钼铀等同位素可指示氧化还原条件、硼碳等同位素可指示海水 pH 和 CO₂

分压 (Fantle et al., 2020)。但是,成岩作用通常会改造这些碳酸盐的地球化学组成,使得相应的指标无法准确指示初始的环境条件,从而记录了不同时期被不同程度成岩过程改造后的信号 (Swart, 2015)。对以碳酸盐为载体的气候环境演变研究而言,成岩作用通常是古气候学古环境学家不可避免的难题之一。为了解决成岩作用的影响,往往需要寻找合适的样品,如通过岩相学方法筛选未发生重结晶的原始碳酸盐组分。此外,由于不同代用指标对成岩作用具有不同的敏感性,某些指标被改造不一定意味着其他指标也失去古气候环境研究的意

收稿编号:2021-136,2021-8-20 收到,2021-10-27 改回

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41973003, 42003001);中国科学院特别研究助理项目(2019SZJJ-09)

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

义(Fantle et al., 2020)。因此,为了更准确评估成岩作用的影响,我们需要在不同环境体系中对成岩作用与碳酸盐地球化学代用指标之间的关系有充分的认识。

近年来,气体稳定同位素质谱的进步,推动了团簇同位素地球化学的快速发展,使得团簇同位素在解决地球科学诸多领域的重大基础问题上产生了深远的影响,如团簇同位素指示矿物形成温度的特征为我们认识过去地球气候环境的演变提供了一种新的方法和手段(Eiler, 2007, 2011; Affek, 2012; Huntington and Lechler, 2015; Spencer and Kim, 2015)。随着碳酸盐团簇同位素研究的快速发展,大量的研究发现团簇同位素在成岩作用中的分馏特征,使得该同位素技术在解决地层抬升速率、热演化历史方面展现出强大的应用潜能(Ryb et al., 2017, 2021; Mangenot et al., 2019; Ingalls, 2019; Lacroix and Niemi, 2019; 徐秋晨等, 2019; 刘雨晨等, 2020)。这也表明碳酸盐团簇同位素作为温度代用指标在重建气候环境演变记录上的准确性受到成岩作用的影响。因此,研究团簇同位素对成岩作用的响应机理对应用团簇同位素解决与气候环境演变相关的科学问题具有重要意义。对此,本文基于目前国内外的研究现状概述了碳酸盐团簇同位素与成岩作用的关系,从研究方法和存在的问题等角度对碳酸盐团簇同位素成岩作用中重结晶和固态重排两方面的研究进行系统综述,并对未来研究提出了展望。

1 碳酸盐团簇同位素

团簇同位素(clumped isotope)的基本概念、分析方法和数据标准化在诸多国内外综述文章中有系统的介绍(Eiler, 2007, 2011, 2013; Eiler et al., 2018; Spencer and Kim, 2015; 李平等, 2017; 帅燕华等, 2018; 王晓锋等, 2018; 郭扬锐等, 2019),本文不再赘述。目前,团簇同位素的研究涉及到的体系包括二氧化碳($^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) (Eiler and Schauble, 2004)、甲烷($^{13}\text{CDH}_3$ 或 $^{12}\text{CDDH}_2$) (Stolper et al., 2014)、氧气($^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 或 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$) (Yeung et al., 2015)和氮气($^{15}\text{N}^{15}\text{N}$) (Yeung et al., 2017)等。碳酸盐团簇同位素是近十几年来不断发展、目前研究程度最高、应用范围最广的团簇同位素体系。

碳酸盐固体体系的团簇同位素,即碳酸根中由质量数较重的同位素(如 ^{13}C 和 ^{18}O)相互成键形成的分子,也称为多元取代同位素体(multiply-substi-

tuted isotopologue),如 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{2-}$ (Eiler, 2007)。为了量化这种同位素体的含量以评估分子内部同位素组合的有序度大小,一般将同位素体的丰度与随机分布状态下(即分子内部同位素自由组合)的丰度相比较,以 Δ 值表示(Wang et al., 2004),具体定义如下:

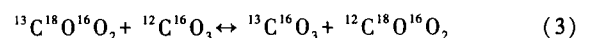
$$\Delta_i = (R_i/R_{i,0} - 1) \times 1000 \quad (1)$$

式中, R_i 指多元取代同位素体*i*在热力学平衡状态下的丰度值; $R_{i,0}$ 指该同位素体在同位素随机分布状态下的丰度值。目前研究较为成熟的碳酸盐团簇同位素是 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{2-}$,它的组成以 $\Delta_{^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}$ 或 Δ_{63} 表示。

在分析技术上,目前无法直接对碳酸盐矿物晶格中碳酸根的 ^{13}C - ^{18}O 含量或 Δ_{63} 值进行测量。在实际研究中,需通过磷酸将碳酸盐分解转化成 CO_2 ,并使用气体同位素比值质谱测定 CO_2 的 Δ_{47} 值($\Delta_{^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}}$),其原理是基于酸解得到的质量数为47的 CO_2 ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$)丰度与碳酸盐矿物本身的 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 丰度成正比例关系(Ghosh et al., 2006)。随后,进行磷酸解分馏系数(acid fractionation factor, AFF)的校正(式2),从而实现对碳酸盐 Δ_{63} 值的研究(Ghosh et al., 2006; Schauble et al., 2006)。AFF值与酸解温度相关,可由理论化学计算方法预测(Guo et al., 2009),也可通过高温重排实验测定(Tripati et al., 2015; Müller et al., 2017)。

$$\Delta_{63} = \Delta_{47} - \text{AFF} \quad (2)$$

碳酸盐团簇同位素的形成是由具有不同同位素组合的碳酸根的内部同位素交换的反应结果(式3)。由于轻同位素被多个重同位素取代形成的同位素体具有额外偏低的零点能,这使得下式反应在低温时有向左边反应的热力学优势,而在高温时则偏向右边反应,这是团簇同位素可以作为地质温度计用于指示环境温度的基本原理(Schauble et al., 2006)。由此可见,受温度控制的团簇同位素组成决定了分子内部同位素的组合形式,也意味着在温度的影响下碳酸盐晶格中含有 ^{13}C 和 ^{18}O 的化学键有重排(bond reordering)的可能。



2 碳酸盐成岩作用中的团簇同位素分馏

碳酸盐团簇同位素为许多与温度相关的地质问题提供了重要的研究手段和方法,但碳酸盐在沉积之后容易受到成岩作用的影响,初始的团簇同位素

组成会因此发生改变(Affek, 2012)。在这当中,成岩作用对团簇同位素的影响主要表现在两个方面:一是碳酸盐的溶解-再沉淀(重结晶),当重结晶发生时,碳酸根离子中的 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 有断键重排的可能,从而促使团簇同位素丰度发生改变(Eiler, 2011);二是碳酸盐的固态重排,即碳酸盐晶体内部通过固态交换反应的形式使得 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键发生重排(Dennis and Schrag, 2010)。如果这些过程对团簇同位素分馏的影响能够被研究透彻,我们便可以利用团簇同位素来精准地约束碳酸盐地层的热历史、成岩作用的演变过程以及恢复初始碳酸盐的形成温度(Eiler, 2011; Huntington and Lechler, 2015)。为实现这一点,就需要建立定量化的不同种类碳酸盐在不同环境体系中发生重结晶和固态重排的动力学分馏机制。近年来,国内外学者在这两方面上都做了大量的工作,取得了重要进展,这不仅加深了我们对碳酸盐团簇同位素分馏机理的认识,也为团簇同位素的进一步应用奠定了重要基础。

2.1 碳酸盐重结晶

碳酸盐重结晶对 Δ_{47} 的影响主要取决于重结晶的速率、溶液环境的物理化学条件以及结晶温度与碳酸盐形成的初始温度的差异(Shenton et al., 2015; Tripathi et al., 2015; Watkins and Hunt, 2015)。当重结晶发生的速率较快时,初始碳酸盐溶解形成的无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC)在结晶的溶液环境中尚未达到团簇同位素平衡,重结晶的碳酸盐可保留或部分保留原始的团簇同位素组成(Tripathi et al., 2015)。DIC团簇同位素的动力学平衡速率主要由溶液的温度和pH条件控制,相关的动力学参数已有研究通过理论化学方法计算(Guo, 2020)或通过直接的实验方法测定(Staudigel and Swart, 2018; Weise and Kluge, 2020)。这些研究表明,在低温和高pH条件下,DIC团簇同位素平衡速率较慢。例如根据Weise和Kluge(2020)假设的一阶动力学反应模型,在7.5至8.5的pH范围内,DIC溶液中 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{2-}$ 的平衡速率常数(k)与温度的函数(式4)表明,在高温(如90℃)时, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{2-}$ 的平衡时间仅需1分钟,而在低温如5℃时, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{2-}$ 的平衡时间却需要长达数天。

$$k[\text{min}^{-1}] = \exp[(-1.00 \pm 0.15) \times 10^4 \times 1/t + (29 \pm 4)] \quad (4)$$

对于处于团簇同位素不平衡的DIC溶液而言,重结晶速率(或沉淀/生长速率)如何影响沉淀后的碳酸盐 Δ_{47} 值需要分两种情况讨论。其一是当DIC

离子沉淀过程本身不存在团簇同位素分馏,即DIC与碳酸盐之间没有 Δ_{47} 差异时,结晶后碳酸盐 Δ_{47} 值由DIC的不平衡程度控制,即由含有不同 Δ_{47} 平衡值的DIC离子的加权平均结果决定(Tripathi et al., 2015)。在这种情况下,对比重结晶速率与成岩环境中 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{2-}$ 的平衡速率可以评估重结晶对碳酸盐 Δ_{47} 的影响;其二是当DIC离子沉淀过程存团簇同位素分馏时,重结晶使得碳酸盐不仅记录了DIC溶液的不平衡程度,也记录了DIC与碳酸盐之间的 Δ_{47} 差异,这种不平衡分馏特征在DIC的氧同位素研究中已经被证实(Devriendt et al., 2017; Sade et al., 2020)。值得注意的是以往多数学者认为碳酸盐沉淀过程中DIC与碳酸盐之间存在的 Δ_{47} 差异较小(Hill et al., 2014; Tripathi et al., 2015; Watkins and Hunt, 2015)。笔者在90℃纯水条件下诱导文石快速转化成方解石,结果发现转化反应前后碳酸盐 Δ_{47} 值并没有显著差异,这表明了在实验条件下文石溶解形成的DIC与方解石矿物之间不存在显著 Δ_{47} 值差异(Guo et al., 2019)。然而,最新研究发现一些具有显著沉淀速率差异的自然方解石胶结物,其 Δ_{47} 值会随着沉淀速率增加而降低(Herlambang and John, 2021),这种沉淀速率与 Δ_{47} 值的分馏关系也解释了一些现代冷泉碳酸盐 Δ_{47} 值异常偏低的现象(Loyd et al., 2016)。由此可见,对于结晶过程,或在不同DIC离子(如 HCO_3^- 和 CO_3^{2-})到碳酸盐晶格表面之间可能存在的质量相关团簇同位素分馏还缺乏足够的认识,对于在平衡(速率较慢时)和动力学(速率较快时)条件下DIC离子与碳酸盐之间的 Δ_{47} 值差异和影响因素(如溶液物理化学环境、DIC与阳离子的含量比例等)还有待实验和理论进一步约束。

除了校正重结晶过程对 Δ_{47} 的影响以外,重结晶发生所在的沉积/成岩体系和时期对评估 Δ_{47} 作为古温度代用指标的有效性具有重要意义。在不同沉积/成岩环境中,重结晶的表现形式和对 Δ_{47} 的影响是多样的。例如在海洋沉积体系中,近大陆架浅水环境、开阔大洋环境和深埋藏环境三者碳酸盐矿物组成、孔隙度、渗透度、沉积速率、受大气水成岩蚀变以及地热影响程度方面均有显著差异(Bathurst, 1975; Moore, 1989)。这些差异必然使得碳酸盐重结晶的形式发生改变,例如,在孔隙度较为发育的岛礁碳酸盐体系中,初始碳酸盐溶解的DIC溶液可能不在原位进行重结晶,而是在水动力作用下扩散或迁移到不同深度的孔隙后以胶结作

用形式沉淀下来 (Grammer et al., 1999)。若孔隙中水体 DIC 的通量较小,与周围海水的同位素交换程度较弱,那么胶结物可能具有与同期海水不同的同位素组成,这对胶结物所在岩层的初始碳酸盐同位素组成会有较大影响 (Swart, 2000),而对 Δ_{47} 的影响则主要取决于岩层深度的环境温度与初始碳酸盐的形成温度的差异 (Staudigel and Swart, 2019)。在实际研究中,判断这种温度差异可以依据所研究区域的现代地温梯度。通过对比不同岩心深度碳酸盐 Δ_{47} 温度与地温的差异可以判别发生重结晶作用时所在的深度范围,进而推断结晶发生的时间,当 Δ_{47} 温度与地表温度差异较小时往往意味着重结晶发生在早期成岩作用期间,即表层碳酸盐沉积后未经过显著的埋藏作用便发生了重结晶。这种判别方法适用于在地表温度常年变化较小的成岩体系,例如热带海域的生物碳酸盐岛礁 (Guo et al., 2021)。

若沉积速率较快,表层重结晶的碳酸盐会被快速埋藏,甚至避免了与表层环境海水发生进一步的化学成分和热量上的交换。若沉积速率较慢,表层碳酸盐会与开阔海水进行更充分的交换,使得同时期的碳酸盐发生重结晶的机率增加甚至达到同位素平衡,初始碳酸盐的同位素组成也因此受到更大的影响。这种情况在远离陆架的深海碳酸盐沉积体系中比较常见 (Fantle and DePaolo, 2007; Fantle et al., 2010),例如深海沉积物以浮游生物碳酸盐壳体构成时,壳体的 Δ_{47} 值通常反映表层海水的温度,而当它们沉积于海底后,海底的沉积环境温度往往低于表层海水。因此,在较低的沉积速率条件下,海底表层沉积物发生重结晶的机率更大,其 Δ_{47} 值通常记录了更多海水底层的温度信息 (Stolper et al., 2018)。本质上,重结晶速率决定了原始碳酸盐 Δ_{47} 值被改造的程度,而沉积速率则决定了 Δ_{47} 值被改造的分馏方向,使得碳酸盐 Δ_{47} 值向发生重结晶时的环境温度所对应的 Δ_{47} 平衡值方向分馏,两种速率的共同作用决定了特定沉积环境体系中发生重结晶后碳酸盐 Δ_{47} 值的最终特征。

如果不同年代初始碳酸盐的形成温度是确认的,那么分析经历成岩作用(重结晶)的碳酸盐 Δ_{47} 值可指示后期成岩背景环境的历史演变,这为解释其他碳酸盐元素和气体同位素体系的成岩作用模式提供了独立的检验依据。对此,我们可以基于沉积岩心柱建立相关的碳酸盐重结晶模型。例如 Stolper 等 (2018) 提出:在特定时间 t 和深度 d 发生

重结晶作用后碳酸盐的 Δ_{47} 值的变率可以由式(5)描述:

$$d\Delta_{47}(t, d)/dt = -R(t) \times \Delta_{47\text{初始}}(t, d) + R(t) \times \Delta_{47\text{重结晶}}(t, d) \quad (5)$$

上式假设了碳酸盐发生重结晶后没有质量上的净增减,并认为在时间 t 和深度 d 时剩余的初始碳酸盐 [$\Delta_{47\text{初始}}(t, d)$] 与部分重结晶后的碳酸盐 [$\Delta_{47\text{重结晶}}(t, d)$] 的 Δ_{47} 值是线性混合的。这种线性混合在两端源的碳氧同位素组成值之间差异较小 ($< 2\text{‰}$) 时是可行的 (Defliese and Lohmann, 2015)。上式 $R(t)$ 表示单位岩心块(按不同深度划分为若干个)中碳酸盐重结晶的速率(通常以单位时间内碳酸盐发生重结晶的百分比表示),而且被认为会随沉积(物)岩年龄的增加而呈指数形式 [$R(t) = \alpha + \beta \exp(-t/\gamma)$, α, β 和 γ 为常数,其中 α 表示在 t 时的背景重结晶速率、 $\alpha + \beta$ 表示初始的重结晶速率、 γ 表示重结晶速率随沉积年龄变化的速率] 衰减 (Richter and DePaolo, 1987; Fantle and DePaolo, 2006)。根据式(5),利用迭代方法计算在特定时间 t 前的初始碳酸盐,从形成到埋藏至深度 d 经历成岩蚀变后的 Δ_{47} 值,具体求解步骤如下:

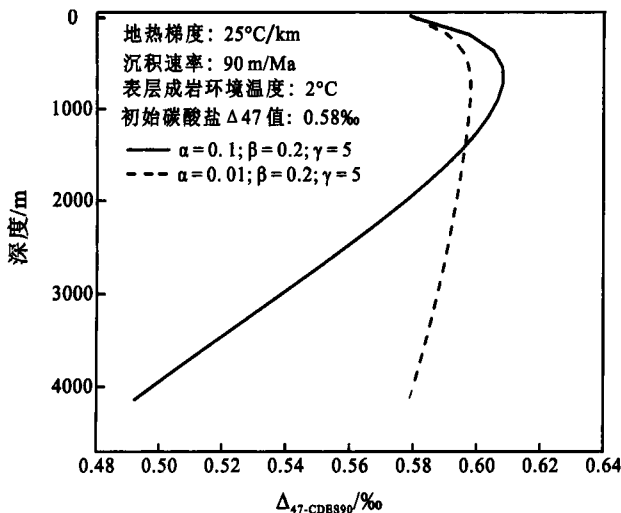
(1) 将 t 划分为若干个步长为 M 大小的时间单元,每个时间单元在空间上对应一个单位岩心块,岩心块的深度可根据沉积速率求得。通过已知的初始碳酸盐 Δ_{47} 值和重结晶碳酸盐 Δ_{47} 值,可求得在经过 1 个时间单元后,单位岩心块发生重结晶后 Δ_{47} 值由下式计算:

$$\Delta_{47}(M_1) = M_1 \times [1 - R(M_1)] \times \Delta_{47\text{初始}}(M_0) + M_1 \times R(M_1) \times \Delta_{47\text{重结晶}}(M_1) \quad (6)$$

式中 M_n 表示单位岩心块经历时间,其时间总长 $t = n \times M$, n 为时间单元的个数;由于重结晶碳酸盐 Δ_{47} 值是环境温度的函数,因此该值可利用地温梯度求得单位岩心块在 M_n 时对应深度的温度,然后选择合适的 $\Delta_{47}-T$ 校对方程求得 $\Delta_{47\text{重结晶}}(M_n)$ 值;

(2) 将计算得到的 $\Delta_{47}(M_1)$ 设为经历了 1 次时间单元 M 后单位岩心块的初始 Δ_{47} 值,利用式(6)计算经历第 2 次时间单元 M 后单位岩心块发生重结晶后 Δ_{47} 值,即 $\Delta_{47}(M_2)$,重复该步骤,直到求得 $\Delta_{47}(M_n)$ 。通过编程(如 Excel 或 Python)的方式可以实现快速的计算,并在每隔一个步长计算后输出结果,从而建立 $\Delta_{47}(M_n)$ 随时间(或对应深度)的变化趋势(图 1)。

模拟重结晶对沉积岩心柱碳酸盐 Δ_{47} 值影响的模型方法在深海、浅水沉积体系研究中均得到了有效的应用 (Stolper et al., 2018; Staudigel and Swart, 2019)。然而,这些模型模拟结果却具有多解性,例



在特定成岩环境温度下发生重结晶后碳酸盐 Δ_{47} 值的计算基于 Anderson 等 (2021) 的 Δ_{47} - T 校正方程; Δ_{47} -CDB890 表示 90°C 磷酸解后的 Δ_{47} 值, 并校正于二氧化碳平衡标尺 (carbon dioxide equilibrium scale) (Dennis et al., 2011); 图中两条曲线的计算基于不同的重结晶速率参数 (α)

图 1 模拟重结晶对沉积柱碳酸盐 Δ_{47} 值的影响

Fig. 1 Modeling the effect of recrystallization on the carbonate Δ_{47} value of a sediment column

如模拟结果会因重结晶速率方程 $R(t)$ 的参数不同而有显著差异 (图 1), 因此在使用时需要谨慎。目前 $R(t)$ 的评估主要基于深海沉积物岩心和孔隙水的金属元素和金属同位素组成的研究 (Richter and DePaolo, 1987; Richter and Liang, 1993; Fantle and DePaolo, 2007; Fantle et al., 2010)。这些 $R(t)$ 值是否适用于浅水沉积体系 (比如生物岛礁) 还值得商榷, 对此也有必要研究其他同位素 (如 Mg、Ca 和 Sr 同位素等) 体系的变化并构建相应的成岩作用模型来提供独立的检验依据。

2.2 碳酸盐固态重排

地质埋藏中固态重排对初始碳酸盐 Δ_{47} 的影响主要取决于初始碳酸盐的形成温度、埋藏温度和埋藏时间, 同时也可能受碳酸盐矿物学方面因素 (如矿物种类、元素含量等) 的控制 (Passey and Henkes, 2012; Henkes et al., 2014; Shenton et al., 2015)。 Δ_{47} 的固态重排反应速率在地表常温范围内较低, 在室温条件下加热碳酸盐通常难以观察到明显的 Δ_{47} 变化。因此, 目前关于碳酸盐 Δ_{47} 固态重排动力学分馏特征的认识主要得益于高温 (≥ 200 °C) 加热碳酸盐矿物的反应实验 (Passey and Henkes, 2012; Henkes et al., 2014; Stolper and Eiler, 2015; Brenner et al., 2018; Lloyd et al., 2018; Chen et al., 2019)。在这些实验中, 前人通过在不同高温 (如 300~500 °C 等) 条件下加热方解石、文石、白云石等

碳酸盐矿物后, 在不同加热时间点 (如 1, 10^1 和 10^2 h 等) 进行淬火, 分析碳酸盐 Δ_{47} 值随加热时间的变化规律, 确定相关的动力学反应模型。利用模型拟合实验室数据可以获得经验性的动力学速率参数, 根据阿伦尼乌斯定理 (Arrhenius law) 可以外推到低温时相应的反应速率参数, 进而计算碳酸盐在特定的环境温度时间 (T - t) 演变条件下 Δ_{47} 的分馏结果。若假设 Δ_{47} 的固态重排分馏过程符合一阶动力学模型, 碳酸盐 Δ_{47} 值与反应时间 t 的关系可以由下式 (7) 表示 (Passey and Henkes, 2012):

$$\ln [(\Delta_{47,t} - \Delta_{47,eq}) / (\Delta_{47,init} - \Delta_{47,eq})] = -kt \quad (7)$$

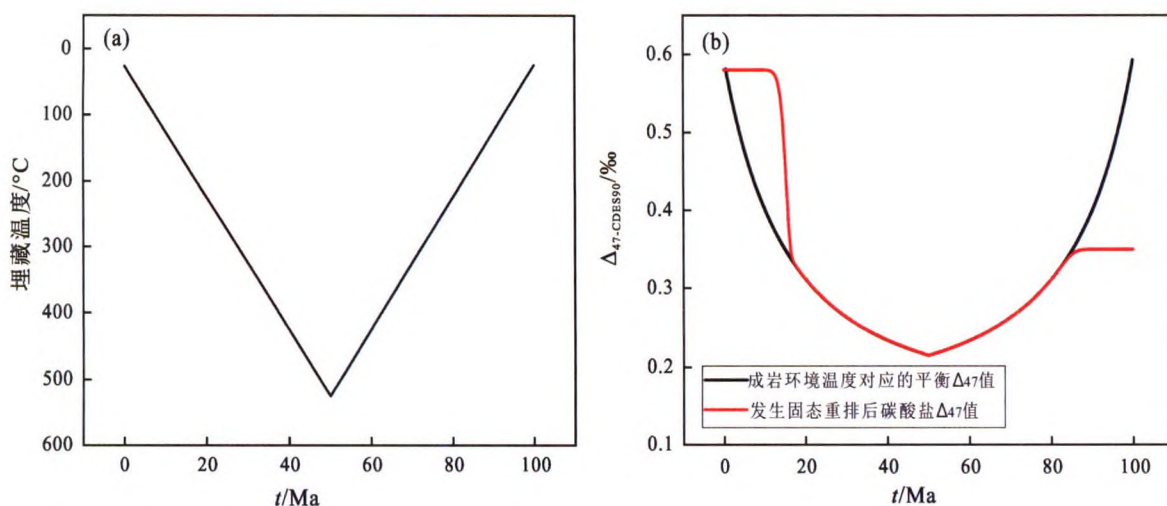
上式中, $\Delta_{47,t}$ 表示经历时间 t 的固态重排反应后的 Δ_{47} 值; $\Delta_{47,eq}$ 和 $\Delta_{47,init}$ 分别表示平衡和初始的 Δ_{47} 值; k 表示反应速率参数, 是反应温度的函数:

$$k(T) = A \cdot \exp[-E_a / (RT)] \quad (8)$$

式中, T 为发生固态重排时的环境温度 (K); A 为指数前因子; E_a 为表观活化能 ($J \cdot mol^{-1}$); R 为摩尔气体常数 ($J \cdot mol^{-1} \cdot K$)。

一般利用式 (7) 对实验数据进行拟合可获得 k 值, 将不同实验温度下的 $\ln(k)$ 值与 $1/T$ 进行作图, 可拟合获得一条直线, 其斜率为 $-E_a/R$, 从而建立 k 与 T 的函数关系。通过上述处理, 可获得用于预测碳酸盐经过固态重排反应后 Δ_{47} 值变化的函数方程 $f(t, T, \Delta_{47,eq}, \Delta_{47,init})$ 。该方程可用于预测在特定时间段内埋藏温度恒定条件下 Δ_{47} 的变化。对于埋藏温度随时间变化的情况, 可以将时间演变曲线 (T - t) 按特定的时间步长 (步长越小, 计算量越大, 精度越高) 划分为 n 个的区间, 区间的起始和终止时间点由 t_n 和 t_{n+1} 表示 (n 指区间的序数), 各区间温度值由 t_n 和 t_{n+1} 所对应的埋藏温度的平均值表示。根据 $f(t, T, \Delta_{47,eq}, \Delta_{47,init})$ 计算碳酸盐在第 1 个区间经过固态重排反应后的 Δ_{47} 值, 然后将该值作为第 2 个区间的 $\Delta_{47,init}$ 值并通过 $f(t, T, \Delta_{47,eq}, \Delta_{47,init})$ 计算直到获得第 n 个区间的 Δ_{47} 值。通过编程的循环语句可以实现快速的计算, 并在每步长区间计算后输出结果, 从而建立 Δ_{47} 随时间的变化趋势 (图 2)。

通过基本的岩相学分析, 如岩石或沉积物颗粒有压实作用、孔隙度较低, 而且结合氧同位素和团簇同位素温度指示了较低水岩比特征, 可初步判断样品经历深度埋藏 (Lacroix and Niemi, 2019; Veillard et al., 2019; Kong et al., 2021)。在进一步排除重结晶影响外, 判定碳酸盐样品 Δ_{47} 值特征主要受固态重排影响, 那么要利用上述模型方法准确恢复初始碳酸盐 Δ_{47} 值时, 需确保相关的动力学速率



模型计算假定 Δ_{47} 固态重排反应符合一阶动力学规律 $k = \exp(-23000/T+20)$, 其中表观活化能的计算基于前人工作 (Henkes et al., 2014), 计算步长为 0.1 Ma, 初始碳酸盐 Δ_{47} 值为 0.580‰; 成岩环境温度对应的 Δ_{47} 平衡值的计算基于 Anderson 等 (2021) 的 Δ_{47} - T 校正方程; $\Delta_{47-CDES90}$ 表示 90°C 磷酸解后的 Δ_{47} 值, 并校正于二氧化碳平衡标尺; 从图中可见, 在地层埋藏的加热作用下, 因固态重排反应的动力学速率较低因素使得在埋藏初期地热温度较低时和在地层抬升冷却过程中, 碳酸盐 Δ_{47} 值无法达到成岩环境温度对应的平衡值。

图 2 模拟固态重排对沉积柱碳酸盐 Δ_{47} 值的影响

Fig. 2 Modeling the effect of solid-state reordering on the carbonate Δ_{47} value of a sediment column

参数和相应地层的地温时间 ($T-t$) 演变曲线足够可靠。值得注意的是对同一区域不同深度岩层样品而言, 碳酸盐在整个地质演化历史中经历的埋藏热历史是不同的。早期形成的碳酸盐所经历的沉积埋藏时间通常最长, 经受的埋藏温度最高, 而晚期形成的碳酸盐沉积深度处于表层, 受固态重排因素影响较弱, 若排除近地表成岩作用的影响, 表层年轻的碳酸盐岩往往可以保存最初始的 Δ_{47} 值 (Lacroix and Niemi, 2019)。

在上述讨论中, $f(t, T, \Delta_{47,eq}, \Delta_{47,init})$ 函数方程的建立是基于—阶动力学模型, 而实际上, 碳酸盐的固态重排动力学机理是复杂的, 这意味着 $f(t, T, \Delta_{47,eq}, \Delta_{47,init})$ 函数方程还包含了许多未知变量。Passey 和 Henkes (2012) 的实验结果最先发现, 在加热过程中的起初阶段方解石的 Δ_{47} 值趋向平衡态分馏的速率较快, 而在平衡的后期阶段中速率较慢。这种平衡特征意味着晶体内部同位素交换反应并不是简单的一阶动力学反应。导致这种“非—阶”动力学特征的因素被认为与碳酸盐加热前的晶格缺陷 (lattice defect) 有关, 这些缺陷可能加速了原子在晶格中的扩散速率并且在高温加热后期逐渐被消除 (Passey and Henkes, 2012; Henkes et al., 2014)。然而, 如何定量化评估晶格缺陷的含量以及碳酸盐 Δ_{47} 值对其敏感性还尚未明确, 因此该模型假说还需要提供多方面的实验证据, 例如开展具有不同晶格缺陷的方解石或其他碳酸盐矿物 (如碳

酸钡、碳酸镁、碳酸铁等) 的高温加热重排实验。

除了 Passey 和 Henkes (2012) 的“晶格缺陷”模型外, Stolper 和 Eiler (2015) 提出了“对子” (pairs) 模型。该模型假设在发生固态重排交换反应 (式 3) 的碳酸晶格中, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 与 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 相毗邻的机率较大; 而 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 与 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 相毗邻的机率则相对较小, 因此这两个同位素体需要依靠扩散来相互接近而发生反应; 当 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 与 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 或 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 与 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 相毗邻时, 定义这个两个同位素体为一个“对子”, 该“对子”是决定团簇同位素的形成与消亡的媒介。Stolper 和 Eiler (2015) 基于 Zhang (1994) 的化学动力学反应方程, 假设了这些“对子”在团簇同位素交换反应中含量随时间而变化的规律, 认为在固态重排反应的初期, 含 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 与 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 的“对子”快速形成, 导致 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 含量明显减少, 而含有 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 与 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 的对子的形成需要通过相对长时间的扩散反应, 因此使得式 (3) 的逆反应在总反应初期时相对滞后, 该假说可以解释方解石固态重排中团簇同位素的分馏行为。然而与这些“对子”相关的动力学参数的假设是经验性的, 缺乏明确的物理意义或理论依据, 而且对于含有磷酸根“对子”的碳酸盐矿物 (如磷灰石) 而言, Stolper 和 Eiler (2015) 的模型还无法准确预测天然磷灰石在经历从高温埋藏到冷却过程中的封闭温度。

固态重排的动力学特征是否是所有碳酸盐矿

物的共性目前并不明确。根据前人高温加热实验的研究,方解石、白云石和磷灰石在高温重排初期均呈现出快速趋向高温的 Δ_{47} 平衡值的特征 (Passey and Henkes, 2012; Henkes et al., 2014; Stolper and Eiler, 2015; Lloyd et al., 2018)。然而,在高温加热初期时(并排除了文石向方解石转化的影响),文石 Δ_{47} 值下降的程度往往较低,甚至有 Δ_{47} 值上升的现象 (Staudigel and Swart, 2016; Chen et al., 2019)。如果将方解石提前加热并淬火后再进行高温重排实验也发现了这种加热期间 Δ_{47} 值上升的现象 (Chen et al., 2019)。为了解释这种 Δ_{47} 特征,Chen 等 (2019) 利用 Stolper 和 Eiler (2015) 的模型并通过调试动力学参数(比如“对子”含量的温度灵敏性)可以拟合出 Δ_{47} 值在加热途中上升的结果。需要注意的是这种经验性的拟合方式并不能证明 Stolper 和 Eiler (2015) 模型内在假设的合理性,这意味着我们对固态重排中可能存在“对子”的动力学行为还缺乏足够的认识。近期有研究认为碳酸盐团簇同位素的固态重排机理可通过“随机”的动力学模型理论解释 (Hemingway and Henkes, 2021), 该理论认为发生碳酸盐矿物晶体内部同位素交换反应确实由一阶动力学反应控制,而团簇同位素的重置反应速率是由多个具有不同反应速率且又符合一阶动力学规律的平行反应共同控制。利用该模型对具有概率性质的反应速率进行拟合可以重现高温重排反应实验中所观察到的方解石、白云石和文石 Δ_{47} 值的演变特征。然而,对于该“随机”模型理论在解释碳酸盐团簇同位素的固态重排分馏行为上是否具有普适性、是否能准确预测除了方解石以外的其他碳酸盐矿物在已知热演化历史作用下团簇同位素的分馏结果等这些问题的解决还需要进一步实验研究证据和现场实测数据的支持。

3 研究展望

如何准确识别、评估和利用碳酸盐重结晶和固态重排特征直接关系到碳酸盐团簇同位素温度计的可靠性,这也是所有利用团簇同位素技术进行气候环境演变研究不可回避的问题。对于重结晶问题,目前已有研究提供了关于碳酸盐结晶速率与 Δ_{47} 关系的认识 (Watkins and Hunt, 2015; Herlambang and John, 2021), 然而要利用这些关系评估自然环境中团簇同位素分馏特征时,还需要在不同成岩环境体系(例如喀斯特陆相环境、高盐度湖相环境、淡水渗流、海水潜流和混合带等海相环境)中确定碳酸盐结晶速率的大小和可能的影响因素。针

对岩层中的碳酸盐胶结物,开发精确的定年手段,进一步查明元素、同位素与结晶速率的关系,设法通过分析胶结物的元素、同位素组成同时结合定年技术对结晶速率进行精准约束是值得研究的重要课题。对成岩流体的化学组成以及其物理化学条件与碳酸盐结晶速率关系也需要进行可靠的实验室模拟和现场实测研究,这些工作对精准评估重结晶对初始碳酸盐 Δ_{47} 的影响是非常重要的。此外,建议尽可能充分利用满足使用条件的其他古温度代用指标(如有机质的镜质体反射率、磷灰石的裂变径迹或包裹体均一温度等),尽管这些古温度计也存在各自的局限性,然而这些温度结果不仅可以多角度辅助评估成岩环境的温度,还可以指示碳酸盐若发生重结晶时团簇同位素可能分馏的方向,为检验重结晶本身对 Δ_{47} 的影响提供预判。对于固态重排问题,现有报道的研究提供了大量的实验技术和理论方法 (Passey and Henkes, 2012; Henkes et al., 2014; Stolper and Eiler, 2015; Staudigel and Swart, 2016; Lloyd et al., 2018; Chen et al., 2019; Hemingway and Henkes, 2021), 为进一步研究提供了重要的参考。然而,对于现有研究矿物,如方解石、文石和白云石的固态重排实验结果主要基于纯净碳酸盐样本,本质上简化了实际复杂环境存在的可能影响。而在成岩作用环境中碳酸盐固态重排反应过程可能受母岩(或基岩)化学背景的影响,不同固态元素之间的物理化学作用对化学反应动力学速率可能存在显著影响,因此开展成分复杂、低纯度碳酸盐的固态重排实验显得十分重要。此外,为了构建全面统一的碳酸盐团簇同位素固态重排理论还需针对除了方解石、文石和白云石以外其他各类碳酸盐矿物开展系列高温加热固态重排实验。值得注意的是,自然环境中不同成因的碳酸盐在同一岩层经历相似的地质埋藏后可能呈现出彼此不同的 Δ_{47} 分馏特征 (Shenton et al., 2015), 这意味着影响团簇同位素固态重排的潜在矿物学因素(如晶体化学习性等)尚需进一步查明。由此可见,我们对成岩作用中团簇同位素地化学行为的认识还处于初级阶段。尽管已有不少研究应用了碳酸盐 Δ_{47} 反演了地层埋藏、抬升和剥落历史,并且这些结果与已知的地质背景十分契合 (Ryb et al., 2021), 但考虑到目前成岩环境中重结晶和固态重排理论的不确定因素,我们应该对自然样品的团簇同位素数据的解释保持足够的谨慎。随着未来研究不断的深入,有理由相信在成岩作用中团簇同位素研究方面的许多关键问题将会逐步得到解决。

参考文献 (References):

- Affek H P. 2012. Clumped isotope paleothermometry: Principles, applications, and challenges. In: Ivany L C, Huber B T (eds.). *Reconstructing Earth's Deep-Time Climate-The State of the Art in 2012*, Paleontological Society Short Course, November 3, 2012. The Paleontological Society Papers, Volume 18. The Paleontological Society, 101-114
- Anderson N T, Kelson J R, Kele S, Daëron M, Bonifacie M, Horita J, Mackey T J, John C M, Kluge T, Petschnig P, Jost A B, Huntington K W, Bernasconi S M, Bergmann K D. 2021. A unified clumped isotope thermometer calibration (0.5-1100 °C) using carbonate-based standardization. *Geophysical Research Letters*, 48 (7): e2020GL092069
- Bathurst R G C. 1975. *Carbonate sediments and their diagenesis: Developments in sedimentology* 12. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier
- Berner R A. 1980. *Early diagenesis: A theoretical approach*. Princeton: Princeton University Press
- 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
- Chen S, Ryb U, Piasecki A M, Lloyd M K, Baker M B, Eiler J M. 2019. Mechanism of solid-state clumped isotope reordering in carbonate minerals from aragonite heating experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 258: 156-173
- Defliese W F, Lohmann K C. 2015. Non-linear mixing effects on mass-⁴⁷CO₂ clumped isotope thermometry: Patterns and implications. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 29(9): 901-909
- Dennis K J, Affek H P, Passey B H, Schrag D P, Eiler J M. 2011. Defining an absolute reference frame for 'clumped' isotope studies of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22): 7117-7131
- Dennis K J, Schrag D P. 2010. Clumped isotope thermometry of carbonates as an indicator of diagenetic alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14): 4110-4122
- Devriendt L S, Watkins J M, McGregor H V. 2017. Oxygen isotope fractionation in the CaCO₃-DIC-H₂O system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 214: 115-142
- Eiler J M, Clog M, Lawson M, Lloyd M, Piasecki A, Ponton C, Xie H. 2018. The isotopic structures of geological organic compounds. *Geological Society, London, Special Publications*, 468(1): 53-81
- Eiler J M, Schauble E. 2004. ¹⁸O¹³C¹⁶O 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. 2013. The isotopic anatomies of molecules and minerals. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 41: 411-441
- Fantle M S, Barnes B D, Lau K V. 2020. The role of diagenesis in shaping the geochemistry of the marine carbonate record. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 48: 549-583
- Fantle M S, DePaolo D J. 2006. Sr isotopes and pore fluid chemistry in carbonate sediment of the Ontong Java Plateau: Calcite recrystallization rates and evidence for a rapid rise in seawater Mg over the last 10 million years. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(15): 3883-3904
- Fantle M S, DePaolo D J. 2007. Ca isotopes in carbonate sediment and pore fluid from ODP Site 807A: The Ca²⁺(aq)-calcite equilibrium fractionation factor and calcite recrystallization rates in Pleistocene sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(10): 2524-2546
- Fantle M S, Maher K M, DePaolo D J. 2010. Isotopic approaches for quantifying the rates of marine burial diagenesis. *Reviews of Geophysics*, 48(3): RG3002
- Ghosh P, Adkins J, Affek H, Balta B, Guo W F, Schauble E A, Schrag D, Eiler J M. 2006. ¹³C-¹⁸O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6): 1439-1456
- Grammer G M, Crescini C M, McNeill D F, Taylor L H. 1999. Quantifying rates of syndepositional marine cementation in deeper platform environments—new insight into a fundamental process. *Journal of Sedimentary Research*, 69(1): 202-207
- 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-H₂O-CO₂ system: Patterns, controls, and implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 268: 230-257
- Guo Y R, Deng W F, Liu X, Kong K, Yan W, Wei G J. 2021. Clumped isotope geochemistry of island carbonates in the South China Sea: Implications for early diagenesis and dolomitization. *Marine Geology*, 437: 106513
- Guo Y R, Deng W F, Wei G J. 2019. 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
- Hemingway J D, Henkes G A. 2021. A disordered kinetic model for clumped isotope bond reordering in carbonates. *Earth and Planetary Science Letters*, 566: 116962
- Henkes G A, Passey B H, Grossman E L, Shenton B J, Pérez-Huerta A, Yancey T E. 2014. Temperature limits for preservation of primary calcite clumped isotope paleotemperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 139: 362-382
- Herlambang A, John C M. 2021. Combining clumped isotope and trace element analysis to constrain potential kinetic effects in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 296: 117-130
- Hill P S, Tripathi A K, Schauble E A. 2014. Theoretical constraints on the effects of pH, salinity, and temperature on clumped isotope signatures of dissolved inorganic carbon species and precipitating carbonate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125: 610-652
- Huntington K W, Lechler A R. 2015. Carbonate clumped isotope thermometry in continental tectonics. *Tectonophysics*, 647-648: 1-20

- Ingalls M. 2019. Reconstructing carbonate alteration histories in orogenic sedimentary basins: Xigaze forearc, southern Tibet. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 251: 284–300
- Kong K, Deng W, Guo Y, Jin C, Liu Q, Wei G. 2021. Thermal alteration history of the Fenghuoshan Group, Hoh Xil Basin, northern Tibetan Plateau: Insights from clumped isotope thermometry. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, e2021JB022009
- 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
- Lloyd M K, Ryb U, Eiler J M. 2018. Experimental calibration of clumped isotope reordering in dolomite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 242: 1–20
- Loyd S J, Sample J, Tripathi R E, Deffiesse W F, Brooks K, Hovland M, Torres M, Marlow J, Hancock L G, Martin R, Lyons T, Tripathi A E. 2016. Methane seep carbonates yield clumped isotope signatures out of equilibrium with formation temperatures. *Nature Communications*, 7: 12274
- Mangenot X, Deçoninck J F, Bonifacie M, Rouchon V, Collin P Y, Quesne D, Gasparrini M, Sizun J P. 2019. Thermal and exhumation histories of the northern subalpine chains (Bauges and Bornes—France): Evidence from forward thermal modeling coupling clay mineral diagenesis, organic maturity and carbonate clumped isotope (Δ_{47}) data. *Basin Research*, 31(2): 361–379
- Moore C H. 1989. Carbonate diagenesis and porosity. Amsterdam: Elsevier
- Müller I A, Violay M E S, Storck J C, Fernandez A, van Dijk J, Madonna C, Bernasconi S M. 2017. Clumped isotope fractionation during phosphoric acid digestion of carbonates at 70°C. *Chemical Geology*, 449: 1–14
- Passey B H, Henkes G A. 2012. Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 351–352: 223–236
- Richter F M, DePaolo D J. 1987. Numerical models for diagenesis and the Neogene Sr isotopic evolution of seawater from DSDP Site 590B. *Earth and Planetary Science Letters*, 83(1–4): 27–38
- Richter F M, Liang Y. 1993. The rate and consequences of Sr diagenesis in deep-sea carbonates. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(3–4): 553–565
- Ryb U, Lloyd M K, Eiler J M. 2021. Carbonate clumped isotope constraints on burial, uplift and exhumation histories of the Colorado Plateau. *Earth and Planetary Science Letters*, 566: 116964
- Ryb U, Lloyd M K, Stolper D A, Eiler J M. 2017. The clumped-isotope geochemistry of exhumed marbles from Naxos, Greece. *Earth and Planetary Science Letters*, 470: 1–12
- Sade Z, Yam R, Shemesh A, Halevy I. 2020. Kinetic fractionation of carbon and oxygen isotopes during BaCO_3 precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280: 395–422
- Schauble E A, Ghosh P, Eiler J M. 2006. Preferential formation of ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(10): 2510–2529
- Shenton B J, Grossman E L, Passey B H, Henkes G A, Becker T P, Laya J C, Perez-Huerta A, Becker S P, Lawson M. 2015. Clumped isotope thermometry in deeply buried sedimentary carbonates: The effects of bond reordering and recrystallization. *Geological Society of America Bulletin*, 127(7–8): 1036–1051
- Spencer C, Kim S T. 2015. Carbonate clumped isotope paleothermometry: A review of recent advances in CO_2 gas evolution, purification, measurement and standardization techniques. *Geosciences Journal*, 19(2): 357–374
- Staudigel P T, Swart P K. 2016. Isotopic behavior during the aragonite-calcite transition: Implications for sample preparation and proxy interpretation. *Chemical Geology*, 442: 130–138
- Staudigel P T, Swart P K. 2018. A kinetic difference between ^{12}C - and ^{13}C -bound oxygen exchange rates results in decoupled $\delta^{18}\text{O}$ and Δ_{47} values of equilibrating DIC solutions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19(8): 2371–2383
- Staudigel P T, Swart P K. 2019. A diagenetic origin for isotopic variability of sediments deposited on the margin of Great Bahama Bank, insights from clumped isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 258: 97–119
- Stolper D A, Eiler J M, Higgins J A. 2018. Modeling the effects of diagenesis on carbonate clumped-isotope values in deep- and shallow-water settings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 227: 264–291
- Stolper D A, Eiler J M. 2015. The kinetics of solid-state isotope-exchange reactions for clumped isotopes: A study of inorganic calcites and apatites from natural and experimental samples. *American Journal of Science*, 315(5): 363–411
- 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. 2014. Formation temperatures of thermogenic and biogenic methane. *Science*, 344(6191): 1500–1503
- Swart P K. 2000. The oxygen isotopic composition of interstitial waters: Evidence for fluid flow and recrystallization in the margin of the Great Bahama Bank. *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results*, 166: 91–98
- Swart P K. 2015. The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future. *Sedimentology*, 62(5): 1233–1304
- 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, Copley 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
- Veillard C M A, John C M, Krevor S, Najorka J. 2019. Rock-buffered recrystallization of Marion Plateau dolomites at low temperature evidenced by clumped isotope thermometry and X-ray diffraction analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 252: 190–212
- 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
- Watkins J M, Hunt J D. 2015. A process-based model for non-equilibrium clumped isotope effects in carbonates. *Earth and Planetary Science Letters*, 432: 152–165

(下转第184页)

- evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26(2): 207-221
- Stanley J R, Flowers R M. 2016. Dating kimberlite emplacement with zircon and perovskite (U-Th)/He geochronology. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17(11): 4517-4533
- Stern R J, Leybourne M I, Tsujimori T. 2016. Kimberlites and the start of plate tectonics. *Geology*, 44(10): 799-802
- Sun J, Liu C Z, Tappe S, Kostrovitsky S I, Wu F Y, Yakovlev D, Yang Y H, Yang J H. 2014. Repeated kimberlite magmatism beneath Yakutia and its relationship to Siberian flood volcanism: Insights from in situ U-Pb and Sr-Nd perovskite isotope analysis. *Earth and Planetary Science Letters*, 404: 283-295
- Sun J, Tappe S, Kostrovitsky S I, Liu C Z, Skuzovatov S Y, Wu F Y. 2018. Mantle sources of kimberlites through time: A U-Pb and Lu-Hf isotope study of zircon megacrysts from the Siberian diamond fields. *Chemical Geology*, 479: 228-240
- Tappe S, Simonetti A. 2012. Combined U-Pb geochronology and Sr-Nd isotope analysis of the Ice River perovskite standard, with implications for kimberlite and alkaline rock petrogenesis. *Chemical Geology*, 304-305: 10-17
- Wu F Y, Yang Y H, Mitchell R H, Li Q L, Yang J H, Zhang Y B. 2010. In situ U-Pb age determination and Nd isotopic analysis of perovskites from kimberlites in southern Africa and Somerset Island, Canada. *Lithos*, 115(1-4): 205-222
- Wu F Y, Mitchell R H, Li Q L, Yang Y H. 2013. In situ U-Pb age de-termination and Sr-Nd isotopic analysis of perovskite from the Premier (Cullinan) kimberlite, South Africa. *Chemical Geology*, 353: 83-95
- Yang Y H, Wu F Y, Wilde S A, Liu X M, Zhang Y B, Xie L W, Yang J H. 2009. In-situ perovskite Sr-Nd isotopic constraints on the petrogenesis of the Ordovician Mengyin kimberlites in the North China Craton. *Chemical Geology*, 264(1-4): 24-42
- Zartman R E, Brock M R, Heyl A V, Thomas H H. 1967. K-Ar and Rb-Sr ages of some alkalic intrusive rocks from central and eastern United States. *American Journal of Science*, 265(10): 848-870
- Zartman R E, Richardson S H. 2005. Evidence from kimberlitic zircon for a decreasing mantle Th/U since the Archean. *Chemical Geology*, 220(3-4): 263-283
- 陈道公, 李彬贤, 夏群科, 吴元保, 程昊. 2001. 变质岩中锆石 U-Pb 计时问题评述—兼论大别造山带锆石定年. *岩石学报*, 17(1): 129-138
- 武利民, 闵康, 高剑峰, 彭头平. 2021. 裂变径迹 LA-ICP-MS/FT 法原理、实验流程和应用. *地质与资源*, 30(1): 75-84
- 吴元保, 郑永飞. 2004. 锆石成因矿物学研究及其对 U-Pb 年龄解释的制约. *科学通报*, 49(16): 1589-1604
- 张志诚, 王雪松. 2004. 裂变径迹定年资料应用中的问题及其地质意义. *北京大学学报(自然科学版)*, 40(6): 898-905

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:张兴春)

(文中附表见中国知网正文电子版)

(上接第 174 页)

- Weise A, Kluge T. 2020. Isotope exchange rates in dissolved inorganic carbon between 40 °C and 90 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 268: 56-72
- Yeung L Y, Ash J L, Young E D. 2015. Biological signatures in clumped isotopes of O₂. *Science*, 348(6233): 431-434
- Yeung L Y, Li S N, Kohl I E, Haslun J A, Ostrom N E, Hu H T, Fischer T P, Schauble E A, Young E D. 2017. Extreme enrichment in atmospheric ¹⁵N¹⁵N. *Science Advances*, 3(11): eaao6741
- Zhang Y X. 1994. Reaction kinetics, geospeedometry, and relaxation theory. *Earth and Planetary Science Letters*, 122(3-4): 373-391
- 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
- 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
- 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
- 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
- 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(S1): 566-578

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:肖保华)