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

熊中玉^{1,3}, 丁林^{1,2*}, 谢静¹

1. 中国科学院青藏高原研究所大陆碰撞与高原隆升重点实验室, 北京 100101;

2. 中国科学院青藏高原地球科学卓越创新中心, 北京 100101;

3. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: dinglin@itpcas.ac.cn

2019-01-14 收稿, 2019-03-09 修回, 2019-03-11 接受, 2019-05-09 网络版发表

青藏高原碰撞造山过程与成矿构造背景科技部深地专项(2016YFC0600303)和国家自然科学基金(41490615)资助

摘要 古高度重建为地质模型的建立提供了重要的制约条件, 而古地温的恢复在古高度重建中至关重要. 基于均质(或同相)同位素交换平衡的碳酸盐耦合同位素温度计(Δ_{47} 温度计)相比于传统的古温度计具有两个显著的优点: (1) 其测量的参数 Δ_{47} 仅仅与碳酸盐的形成温度相关而不受环境水中 $\delta^{18}\text{O}$ 值影响; (2) Δ_{47} 的精度能够达到0.010‰, 换算到相应的碳酸盐形成温度可优于 $\pm 2^\circ\text{C}$. 随着碳酸盐耦合同位素温度计的实验方法的发展, 实现了利用该温度计精确重建古高度. 本文通过总结全球碳酸盐耦合同位素温度计应用于古高度重建中的实例, 进一步解析该温度计在区域抬升历史的恢复以及构建动力学模型中的应用前景.

关键词 碳酸盐耦合同位素, Δ_{47} , 古温度计, 古高度

古高度重建对于解析地球动力学的问题: 如造山带隆升的时间、隆升速率和机制^[1-3]; 地幔动力学^[4,5]; 气候变化和季风起源^[6-8]都有着重要的作用. 现今主要的古高度计包括: (1) 氧同位素古高度计^[2,9-11]; (2) 氢同位素古温度-古高度计^[12-14]; (3) 植物叶相-热焓古高度计^[3,15,16]; (4) 动植物大化石古高度计^[17,18]; 此外还有研究者运用玄武岩顶底面气泡压差^[19,20]以及植物孢粉^[21,22]来重建古高度.

在以上的古高度计中, 由于很难找到保存完好的动植物化石、孢粉化石、玄武岩以及火山玻璃剖面, 使得样品相对更容易保存的碳酸盐岩氧同位素古高度计在古高度重建中应用最为广泛. 利用氧同位素重建古高度主要基于海洋中的水汽随山脉爬升形成降水的过程中遵循瑞利分馏原理, 重同位素在降水中富集, 残

留水气团中重同位素亏损, 故降水中的氧同位素随着高度的抬升越来越亏损^[9]. 将该原理应用到古高度重建中则是通过测量碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值($\delta^{18}\text{O}_c$), 根据碳酸盐-水的氧同位素分馏系数与温度的关系反推环境水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 然后对其进行蒸发量、纬度和季节变化的校正, 得到原始大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值($\delta^{18}\text{O}_{mw}$), 最后根据模拟 $\delta^{18}\text{O}_{mw}$ 与高度的瑞利分馏模型或者两者的经验性模型, 求得碳酸盐岩沉积时的古高度^[1,2,11,23,24]. 由于使用氧同位素重建古高度, 需要已知碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}_c$ 和碳酸盐岩形成温度反推成岩时环境水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值. 以往的研究中常使用年平均温度来近似取代碳酸盐岩形成温度, 而年平均温度并不能代表碳酸盐岩的实际成岩温度, 不同气候中碳酸盐岩的形成季节不同, 使得这些温度与实际碳酸盐岩形成温度之间的差异达到 $5\sim 10^\circ\text{C}$ ^[25,26].

引用格式: 熊中玉, 丁林, 谢静. 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, 2019, 64: 1722–1737

Xiong Z Y, Ding L, Xie J. Carbonate clumped isotope (Δ_{47}) thermometry and its application in paleoelevation reconstruction (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 1722–1737, doi: [10.1360/N972019-00032](https://doi.org/10.1360/N972019-00032)

加上重建年均温所存在的误差,造成古高度重建误差达 ± 1000 m甚至更大。此外,还有一些情况无法估计研究区年均温,仅能通过碳酸盐岩与现今古土壤的氧同位素差值来进行古高度恢复^[10]。

近年来发展起来的碳酸盐耦合同位素(clumped isotope)温度计^[27](亦被翻译为团簇同位素温度计^[28]),作为一种热动力学温度计,可以独立计算碳酸盐的形成温度,并且误差可达到 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。通过碳酸盐耦合同位素温度计,我们既可直接由碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 求得 $\delta^{18}\text{O}_\text{mw}$,进而通过瑞利分馏模型或 $\delta^{18}\text{O}_\text{mw}$ 与高度的经验关系计算古高度;又能利用地表高度/温度梯度计算古高度,两种方法相互验证,极大地提高了古高度重建的可信度和精确度^[29]。此外,由于碳酸盐耦合同位素温度计仅与碳酸盐的温度相关,利用其重建的古地温和样品矿物学特征以及阴极发光特征结合可用于判定碳酸盐岩是否经历了成岩改造^[25],解决了使用氧同位素重建古高度鉴定样品是否保持原始氧同位素信息难的问题。

碳酸盐耦合同位素温度计自身所具备的优点,使其在地学领域中具有广泛的应用前景,越来越多的实验室需要建立独立的碳酸盐耦合同位素实验系统。鉴于此,本文的目的主要有两点:第一是基于碳酸盐耦合同位素温度计的理论依据,并根据已有的实验测量方法和实验室转换方程,阐释该温度计在实际应用中的可行性。第二是通过介绍碳酸盐耦合同位素温度计重建古高度的原理,分析该温度计在古高度重建中的实例来阐述碳酸盐耦合同位素温度计在区域抬升历史恢复和地球动力学机制建立中的作用和应用前景,促进该方法在国内的发展和推广。

1 基本原理

碳酸盐耦合同位素温度计的度量参数 Δ_{47} 定义为,碳酸盐酸解生成的 CO_2 分子中质量数为47的分子丰度相对于随机状态下该分子丰度的差异程度,故碳酸盐耦合同位素温度计也称作 Δ_{47} 温度计^[30,31],表达式如下所示:

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

R_{47} , R_{46} , R_{45} 分别是测量样品中质量数为47, 46, 45分子相对于质量数44分子的丰度比值, R_{47}^* , R_{46}^* , R_{45}^* 则是随机分布状态下的对应比值。 CO_2 分子同位素体(isotopologues)在随机状态下的丰度如图1所示,质量数为47的分

图1 (网络版彩色) CO_2 各同位素体相对丰度^[32]
Figure 1 (Color online) Relative abundance of isotopologues of CO_2 ^[32]

子中 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 分子的丰度为44.4 ppm (1 ppm = 0.0001%), 占质量数为47的同位素体含量的97%, 是 Δ_{47} 温度计得以应用的关键。

对 CO_2 分子的同位素交换反应: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O} \rightleftharpoons ^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 。根据统计力学和量子力学原理,上述反应的平衡常数 K 是温度的函数,物质浓度为 A ,理想随机分布状态下的平衡常数为 K^* ,物质浓度为 A^* ,两者取比值得到:

$$\begin{aligned} \frac{K}{K^*} &= \frac{\frac{[A_{^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}}][A_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}}]}{[A_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}}][A_{^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}}]}}{\frac{[A^*_{^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}}][A^*_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}}]}{[A^*_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}}][A^*_{^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}}]}}} \\ &= \frac{\frac{[R_{^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}}][R_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}}]}{[R_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}}][R_{^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}}]}}{\frac{[R^*_{^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}}][R^*_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}}]}{[R^*_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}}][R^*_{^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}}]}}} \\ &= \frac{\left(\frac{\Delta_{^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}}}{1000} + 1 \right) \left(\frac{\Delta_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}}}{1000} + 1 \right)}{\left(\frac{\Delta_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}}}{1000} + 1 \right) \left(\frac{\Delta_{^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}}}{1000} + 1 \right)}. \end{aligned} \quad (2)$$

两边取对数得到:

$$-1000 \ln \left(\frac{K}{K^*} \right) = \Delta_{^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}} - \Delta_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}} - \Delta_{^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}}. \quad (3)$$

根据平衡常数与温度之间的关系,导出 Δ_{47} 与 $1/T^2$ 之间存在近似线性关系,奠定了 Δ_{47} 温度计用于古地温重建的理论基础^[33]。由于 Δ_{47} 温度计的 CO_2 分子由碳酸盐酸解释放,因而在酸解的过程中存在动力学分馏使得碳酸盐酸解平衡得到的 CO_2 分子和理想 CO_2 分子之

间存在差异^[34](图S1).

在实际应用中, 实验室通过气体同位素质谱仪测量CO₂分子中的R₄₅~R₄₇计算得到¹³C, ¹⁸C 和¹⁷C的同位素比值 R₁₃, R₁₈以及R₁₇, 并将其转换为同位素丰度计算随机状态下质量数为45~47的同位素比值R₄₅~R₄₇^{*}, 表达式(1)可进一步导出为

$$\Delta_{47} = \left(\frac{R_{47}}{2R_{13} \times R_{18} + 2R_{17} \times R_{18} + R_{13} \times (R_{17})^2} - \frac{R_{46}}{2R_{18} + 2R_{13} \times R_{17} + (R_{17})^2} - \frac{R_{45}}{R_{13} + 2R_{17}} + 1 \right) \times 1000. \quad (4)$$

需要指出的是选择不同的计算参数造成的差异可达到0.05‰^[35,36], 因此不同的实验室之间尽量选择一致的计算参数便于实验室之间数据对比. 此外, 根据相似原理可推算Δ₄₈和Δ₄₉, 分别用于检测样品是否纯化干净(如去除了烃类化合物以及硫化物的干扰)^[37]和背景值校正^[38,39].

2 实验方法

2.1 样品的制备和前处理

Δ₄₇温度计测量的碳酸盐样品分无机成因和生物成

因. 无机成因样品主要指合成方解石、古土壤中的钙质结核、钙华和石灰华等. 合成方解石可通过在已知温度下将饱和的NaHCO₃与CaCl₂混合之后放在空气中被动去气(高温条件下需要加压避免沸腾)沉淀方解石^[40~42], 或者是在饱和CaCO₃溶液中通入氮气主动去气生成方解石^[32,43]. 然后取出合成的方解石进行干燥后研磨均匀以备用(图S2). 其他样品(古土壤、钙华和石灰华)则需要使用微型牙钻或者研磨工具取得小于200目的粉末以备用. 生物碳酸盐需要先经过超声清洁并用过氧化氢溶液清洗以除去其中的有机质, 然后钻取或研磨成小于200目的粉末备用. 所有样品都可通过X-射线衍射或者扫描电子显微镜鉴定其矿物特征, 并由此选用不同的酸解分馏系数^[44~46].

2.2 样品的酸解、CO₂的纯化以及测量

现今对碳酸盐进行酸解以及对反应产生的CO₂气体的纯化系统主要分为两类: 一类是基于微量样品(0.15~0.2 mg)而建立起来的改进版Kiel IV装置, 该装置在70℃下使用浓度为103%~105%的磷酸将碳酸盐酸解产生的CO₂气体通过微型液氮冷阱以及微型填充色谱柱构成的冷阱纯化后送入气体同位素质谱仪进行测量^[47~49](图2(a)). 微量样品碳酸盐纯化装置需要的样品量少, 应用范围广, 但是精度较低, 需要多次测量以达

图2 实验室酸解及纯化CO₂流程. (a) 实验室改装Kiel IV酸解与纯化CO₂流程^[47~49]; (b) 实验室McCrea酸解或共同酸浴与纯化CO₂流程^[32,42,43,50,51]

Figure 2 Laboratory acid digestion and purification of CO₂. (a) Acid digestion and purification through Kiel IV device^[47~49]; (b) acid digestion and purification through McCrea or common bath devices^[32,42,43,50,51]

到测量精度要求。另一类是制备大样品量(5~15 mg)的碳酸盐装置(图2(b)), 这些装置包括使用McCrea酸解装置或者使用配置自动进样器的共同酸浴装置在25°C (70或90°C)下使用浓度为103%~105%的磷酸酸解生成CO₂气体, 然后利用液氮冷阱将产生的CO₂气体提取出来通入-78~-90°C冷阱中去除CO₂气体中可能含有的水; 随后将CO₂气体通入保持在-15~-20°C条件下的静态(无载气)或者动态(氦气作为载气)的填充色谱柱中去除其中可能含有的烃类干扰物; 之后可将CO₂气体通入后续-78~-90°C的冷阱中再次去水; 最后将纯化后的CO₂手动(或自动)送入气体同位素质谱仪进行测量^[32,42,43,50,51]。此外, 有研究认为填充色谱柱的温度低于-20°C可能会引起明显的同位素分馏, 所以各实验室的前处理系统应尽量将其温度控制在-20°C以上相对稳定的温度, 以保证实验数据的准确性^[52]。大样品量纯化系统具有产气量大, 单次测量精度高的优点, 但是对样品量的要求较大, 很多研究方向的样品量都无法达到。

迄今为止, 几乎所有的CO₂气体耦合同位素测定都在赛默飞世尔公司(Thermo Fisher)出产的气体同位素质谱仪MAT 253或者253 Plus上完成, 数据测定在双路进样模式下进行, 根据样品量的要求可以采用传统的大气量样品双路进样系统, 或者针对小气量样品的微型双路进样系统。MAT 253气体同位素质谱仪中质量数44~49的法拉第杯电阻配置分别为10⁸, 10¹⁰, 10¹¹, 10¹², 10¹², 10¹² Ω^[31]; 而在253 Plus气体同位素质谱仪上, 为了提高质量数47~49的信噪比, 为质量数47~49的信号接收处配置了10¹³ Ω电阻法拉第杯, 并在质量数47.5处配备了一个法拉第杯(电阻为10¹³ Ω)专门用于检测质量数47的背景值^[49]。

2.3 实验数据的标准化

在实际应用中, 由于不同实验室所使用的仪器和测量参数各有差异, 所以需要建立统一的标准, 便于不同实验室之间的数据能够在统一标准框架下进行对比和分析。基于上述原因, Dennis等人^[53]以不同温度下的平衡气体的Δ₄₇测量值和理论值为基础建立了绝对参考系(absolute reference frame), 也叫做二氧化碳平衡标尺(carbon dioxide equilibrium scale), 使得所有实验室都可以将自己的数据校正到该绝对参考系中进行比较。而最近John和Bowen^[54]为了解决Δ₄₇数据处理复杂, 校准参数多且不一致, 耗时长并且对使用者的数学能力要求高的问题而设计了一款数据处理软件Easotope, 使用

者只需要将质谱仪测量得到的数据拖拽到软件中, 便可自动计算出所需各类δ值、Δ₄₇值以及其标准偏差。

绝对参考系建立的过程就是利用制备的平衡气体对质谱仪的非线性特征和“度量刻度压缩效应”进行校正的过程^[31,53]。质谱仪的非线性特征的产生是由于质谱仪中可变体积储样容器压力差别, 进入离子源的CO₂产生了不同强度的质量数44离子流对质量数47的背景基线产生影响, 致使相同平衡温度气体的δ₄₇值和Δ₄₇值存在经验性线性关系, 因此在实际应用中需要利用该线性关系对Δ₄₇值进行校正^[31,53]。对于稳定运行的质谱仪, 其产生的背景干扰相对稳定, 可直接用一定温度下的平衡气体的δ₄₇值和Δ₄₇值的斜率校正质谱仪的非线性干扰。而对于运行不稳定的质谱仪, 质量数47背景值测量出现明显负信号时, 平衡气体的δ₄₇值和Δ₄₇值斜率变化很大, 此时还需进行负背景值校正。如果质谱仪质量数44法拉第接收杯的狭缝远远宽于质量数47的接收杯狭缝, 可以通过质量数44的信号强度与质量数47背景最小值的对应关系进行校正^[38]; 而对于两个质量数接收杯狭缝差异不大的质谱仪, 可以通过质量数49的负信号来校正质量数47的负背景值信号^[39]。对于配置了质量数47.5法拉第杯的质谱仪253Plus, 可直接测量47.5法拉第杯负信号用于负背景值校正^[49]。此外, 还可以利用具有相同形成温度(即具有相同Δ₄₇值)而同位素组成不同(即δ₄₇值不同)的碳酸盐标样(如ETH-1和ETH-2)实现背景值校正^[55]。CO₂气体进入离子源会发生碎裂和重排反应, 使得质谱测量值和理论计算值(真实值)之间存在一个比例系数关系, 这种现象即“度量刻度压缩效应”^[31,53], 故还需要对某一温度下平衡气体经非线性校正后的Δ₄₇测量值(平衡气体δ₄₇、Δ₄₇拟合线截距)和其相应的理论计算值进行校正得到CO₂气体真实值。

绝对参考系建立的具体操作步骤即对不同温度下的平衡气体(EG)的δ₄₇和Δ₄₇的测量值(相对于实验室工作气体(WG)测定得到)进行散点作图, 从而获得不同温度平衡气体(EG)各自拟合曲线(EGL)的共同斜率K_{EGL}和各自截距B_{EGL}, 然后将不同温度下的Δ_{47(EG-WG)}和对应温度下的理论计算值(Δ_{47-RF})进行投点, 得到实验室的经验性转换方程(ETF)的斜率(K_{ETF})和截距(C_{ETF})。

$$\Delta_{47-[EG-WG]0} = K_{EGL} \times \delta_{47-[EG-WG]} + B_{EGL}, \quad (5)$$

$$\Delta_{47-RF} = K_{ETF} \times \Delta_{47-[EG-WG]0} + C_{ETF}. \quad (6)$$

实验室的经验性转换方程建立后, 测量未知样品(SG)时, 样品的Δ_{47-RF}的校正过程如下所示:

$$\Delta_{47-[SG-WG]0} = \Delta_{47-[SG-WG]} - \delta_{47-[SG-WG]} \times K_{EGL}, \quad (7)$$

$$\Delta_{47-RF} = K_{ETF} \times \Delta_{47-[SG-WG]0} + C_{ETF}. \quad (8)$$

由于离子源内的碎裂和重排反应随着仪器状态变化而发生改变, CO_2 气体在酸解以及纯化过程中由于实验条件改变等存在系统性偏差, 使得经验性转换方程在使用一段时间后会发生变化, 所以需要不断地使用平衡气体来监测经验性转换方程的变化. 而在实际应用中, 各实验室还可以使用国际标样的参考 Δ_{47} 值和实验室的测量值进行投点得到二级参考系来监测实验室的经验性转换方程是否有效. 现今已经具有 Δ_{47} 发表值, 可供其他实验室参考对比的标样主要有 NBS19, CM2, ETH-1, ETH-2, ETH-3, ETH-4, LESVC, 其参考值如表 1 所示. 此外, 对于在绝对参考系构建之前就已经发表的数据, 亦可以使用相似的经验性关系构建二级参考系将数据校正到绝对参考系中^[53].

早期的碳酸盐样品主要在 25°C 条件下酸解, 后期为提高实验室的制样效率提升了酸解温度, 因此需要对不同的酸解温度下获得的 Δ_{47} 数据进行校正. 对于碳酸盐酸解的校正主要分两种情况讨论, 一种是实验室的经验性校正, 主要是以 25°C 酸解得到的 Δ_{47} 值为基准, 该值不经过任何校正, 然后通过 90(或 70) 和 25°C 下酸解同一碳酸盐矿物, 求得两种酸解温度下 Δ_{47} 差异值来进行校正. 以实验室合成方解石为例, 现今 90°C 酸解校正值存在 0.081‰, 0.082‰ 以及 0.092‰ 三个校正值^[51,56,57], 70°C 校正值为 0.062‰^[57]. 而不同的碳酸盐矿物, 其实验室经验性校正值存在差异^[58]. 另一种情况是 Guo 等人^[34] 在理论层次上考虑碳酸盐晶格酸解到 CO_2 过程中存在的耦合同位素分馏, 运用晶格动力学模型计算得出在不同温度下酸解的方解石发生的耦合同位

素分馏方程:

$$\Delta_{47-\text{酸解}} = 0.0242 + 0.189 \times \frac{10^5}{T^2}. \quad (9)$$

该理论计算模型主要考虑了磷酸酸解过程中碳酸分解的同位素分馏, 而对于磷酸从碳酸盐矿物中置换出碳酸的过程和不同碳酸盐矿物的矿物学特征所造成的分馏差异并未有很好的限制. 由于采用不同的校正方法得到的 Δ_{47} 值的差异可高达 0.023%^[34,57], 因此需要谨慎选择酸解校正值. 此外酸解校正不能简单地根据碳酸盐矿物在两个不同酸解温度下得到的截距取得酸解校正值, 而可能还需要定量评估矿物的种类, 同种矿物的非均质性以及反应条件(例如: 温度、时间、水汽含量)^[59-61].

2.4 实验室经验性转换方程

自 Ghosh 等人^[32] 发表了 1~50°C 之间合成的方解石 Δ_{47} 值和温度的经验性转换方程以来, 越来越多的研究者在更广阔的温度范围内对两者的经验性关系进行了研究, 使得利用 Δ_{47} 值和温度关系进行内插以及外推更具可行性^[32,40-43,56,60,62]. 现今实验室的经验性转换方程误差一般在 0.010‰(1 σ), 甚至能达到 0.005‰(1 σ). 然而随着实验室合成方解石数据的增多, 这些数据得到的 Δ_{47} 值和温度之间的经验关系却呈现出两种不同的趋势. 一种是以 Ghosh 等人^[32,43,62] 为代表的的结果得出了斜率较高的经验性转换曲线; 其他研究者的数据则呈现出斜率偏小的趋势^[40-42,56,60]. 究其原因除了早期数据未校正到绝对参考系上之外, 还可能是因为各个实验室在酸解方法, 样品纯化和数据推算上存在差异^[36,43,56]. 本文将所有已发表的数据都校正到绝对参考

表 1 部分标样的 Δ_{47} 参考值

Table 1 Reference Δ_{47} values of some reference materials

碳酸盐标样	$^{13}\text{C}(\text{‰})$ vs. VPDB	$^{18}\text{O}(\text{‰})$ vs. VPDB	$\Delta_{47}(\text{‰})$ 绝对标尺	文献
Carrara Marble	2.285 ± 0.006	-1.765 ± 0.010	0.395 ± 0.008	[53]
NBS-19	1.995 ± 0.015	-2.221 ± 0.016	0.392 ± 0.017	[53]
LSVEC	-46.476 ± 0.046	-26.356 ± 0.044	0.779 ± 0.008	[55]
ETH-1	2.00 ± 0.01	-2.19 ± 0.02	0.258 ± 0.003	[47]
ETH-2	-10.20 ± 0.01	-18.58 ± 0.02	0.256 ± 0.004	[55]
ETH-3	1.67 ± 0.01	-1.75 ± 0.02	0.691 ± 0.004	[55]
ETH-4	-10.22 ± 0.01	-18.67 ± 0.02	0.507 ± 0.004	[55]

上, 然后使用统一的酸解分馏校正参数: 0.082‰(90°C), 0.062‰(70°C)进行校正, 最后利用最小二乘法在95%的置信条件下得到复合转换方程(10). 该方程的拟合系数为0.964, 表明该复合转换方程基本可以解决上述两类经验性转换方程斜率上的不一致(图3(a)).

$$\Delta_{47} = (0.0415 \pm 6.116E-4) \times \frac{10^6}{T^2} + (0.2359 \pm 0.0074). \quad (10)$$

使用同样的方法对生物方解石转换数据进行分析, 结果显示采用统一的酸解系数并不能解决不同生物转换方程之间存在的差异(图3(b))^[32,46,57,63-67]. 导致该差异的原因除了酸解方法, 样品纯化和数据推算方法的差异之外, 不同生物迥异的生存环境, 种类差异以及生命效应等都可能造成转换方程的不一致^[65,66].

此外, 还有研究者对白云石^[68,69]、磷铁矿^[70]以及石灰华^[71,72]等进行了实验室转换, 由于数据较少, 其可行性还有待更多的转换方程来验证.

2.5 误差分析

Δ_{47} 的误差主要来自于两个方面: 样品本身的非均质性和实验误差. 样品本身的非均质性是由于碳酸盐的同位素交换反应可能未达到平衡或遭受外界流体和温度改造使得其同位素组分分布不均匀, 故取样过程中在不同位置取样测量结果存在差异. 因此, 在选取测量样品的过程中需要尽量选择均质性较好的样品. 此外, 对样品进行复样分析($n \geq 3$)是减少样品本身误差的关键^[43,47]. Δ_{47} 的实验误差来源主要有4个方面: (1) 样品制备和纯化过程中发生的同位素分馏作用, 例如样品在酸解过程中可能未达到同位素交换平衡以及反应后得到

的CO₂气体在纯化运移过程中发生同位素分馏^[59]; (2) 与质谱仪相关的误差主要有: 未加校正的背景值^[31,39], 样品进入离子源发生的碎裂和重排作用引起的“度量刻度压缩效应”^[31]; CO₂与毛细管内壁之间交互发生同位素交换^[51]; (3) 不同实验室在计算 Δ_{47} 选择的计算参数不一致^[35,36]; (4) 经验函数本身所产生的系统性误差^[53].

3 Δ_{47} 温度计在古高度重建中的应用

3.1 原理

利用碳酸盐耦合同位素进行古高度重建的原理依托降水中的氧同位素以及温度随着海拔的升高而下降^[9](图4(a)). 对于初始沉积在不同时代($t_1 \sim t_5$)且不同高度的碳酸盐岩(古土壤结核以及泥晶灰岩)样品, 其古高度重建研究思路主要有两种: 一种是根据 Δ_{47} 温度计得到碳酸盐岩形成温度($T(\Delta_{47})$), 通过碳酸盐-水的氧同位素分馏系数推算出环境水的氧同位素值, 进而估算 $\delta^{18}O_{mw}$. 此外, 还需利用低海拔靠近海洋地区同期碳酸盐岩的环境水氧同位素值或古大气降水模型模拟得到的低海拔处降水氧同位素值作为同期水汽来源的 $\delta^{18}O_{mw}$; 将样品与同期水汽来源的 $\delta^{18}O_{mw}$ 进行比较得到两者差值($\Delta^{18}O$), 最后利用瑞利分馏模型重建古高度^[73](图4(b)). 瑞利分馏模型一般适用于水汽来源和气候条件都相对稳定的低纬地区(低于35°N或35°S), 并且地表抬升是造成 $\delta^{18}O_{mw}$ 下降的主导因素.

另一种是利用 $T(\Delta_{47})$ 与高度之间的经验性关系重建古高度, 具体包括两种途径: 一是恢复不同沉积时期($t_1 \sim t_4$)与现今高度相当的样品的 $T(\Delta_{47})$ 以及 $\delta^{18}O_{mw}$, 然后与现今(t_5)样品形成温度和 $\delta^{18}O_{mw}$ 进行相似性对比^[74-76]

图3 碳酸盐实验室经验性转换方程. (a) 实验室合成方解石 Δ_{47} 与温度转换方程^[32,40-43,56,60,62]; (b) 生物方解石 Δ_{47} 与温度转换方程^[32,47,57,63-67]
Figure 3 Laboratory empirical calibration of carbonate. (a) Calibration of synthetic calcite^[32,40-43,56,60,62]; (b) calibration of bio-calcite^[32,47,57,63-67]

图4 Δ_{47} 温度计应用于古高度重建原理。(a) 降水氧同位素和大气温度随着高度的升高而下降^[9]; (b) 由 $T(\Delta_{47})$ 恢复的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ 应用于瑞利分馏模型重建古高度^[73]; (c) 利用不同时期相似高度样品 $T(\Delta_{47})$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ 与高度相关性重建古高度^[74-76]; (d) 利用同期不同高度样品与对应现今样品 $T(\Delta_{47})$ 的差异和相应高度差异重建古高度^[77]

Figure 4 Theories regarding the application of $T(\Delta_{47})$ in paleoelevation reconstruction. (a) $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ and air temperature decrease with the increase of elevation^[9]; (b) application of Raleigh-fractionation-based model to reconstruct paleoelevation^[73]; (c) application of the relationship of $T(\Delta_{47})$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{mw}}$ with elevation at different time periods to reconstruct paleoelevation^[74-76]; (d) application of the difference of $T(\Delta_{47})$ between ancient and modern samples at several elevations to reconstruct paleoelevation^[77]

(图4(c)); 其次是恢复同一时期(如 t_1)不同高度样品的 $T(\Delta_{47})$, 将其直接和相应高度的现今样品(t_5)的气温直减率进行比较^[77]。该方法需要将 $T(\Delta_{47})$ 校正到现今大气年平均温上, 从而应用现今气温直减率恢复古高度。但是不同地区土壤温度受到太阳辐射、土壤深度以及植被覆盖的影响不一, 因此不同地区土壤温度和大气年平均温的相关性也存在差异^[25,26]。

3.2 样品选取和鉴定

Δ_{47} 温度计恢复古高度采用的样品主要为原生古土壤中的钙质结核以及少量泥晶灰岩, 而古土壤钙质结核在地质历史时期极易受到后期成岩改造的影响, 使得其原生沉积氧同位素组分发生改变, 因而影响古高度重建的正确性, 所以对原生古土壤结核的鉴别在古高度重建中尤为重要。前人在野外主要根据形态特征判别古土壤, 并使用放大镜选取没有明显重结晶特征的钙质结核。然后在室内将需要进行同位素分析的钙质结核切片, 利用XRD或者扫描电子显微镜鉴定样品组分以及碳酸钙含量; 另外可通过显微镜观察样品的微观形态特征, 选择没有明显重结晶, 无贯穿性方解石

脉体等后期成岩改造特征的结核作进一步的碳氧同位素以及耦合同位素分析^[78]。进行同位素分析的样品准备一般利用微型牙钻, 在体视显微镜下钻取经过薄片鉴定的结核粉末, 所需样品量根据结核的碳酸钙含量而定, 一次测量需要相当于纯碳酸钙6~10 mg样品。其次还可以通过古土壤上部砾岩中的灰岩砾石颗粒的碳氧同位素特征检验样品是否经历了成岩改造^[10]。如果砾石颗粒的氧同位素特征与古土壤结核的氧同位素存在明显区别, 则样品没有经历大规模的成岩改造作用。

随着碳酸盐耦合同位素的发展, 作为温度指标的碳酸盐耦合同位素温度计可以用于直接判定样品是否经历了由温度升高引起的重结晶作用或者是固相状态的同位素重排^[25,79]。根据Quade等人^[25]对现今古土壤结核的 $T(\Delta_{47})$ 研究表明, 现今地表碳酸盐的形成温度上限约为40°C, 根据现今地温梯度推算古土壤结核样品埋深应该不超过2.5~4 km。如果样品的埋深大于2.5~4 km, 重建的 $T(\Delta_{47})$ 大于40°C且与推测的埋藏地温相当, 则样品很可能受到了埋深地温造成的重结晶作用的改造; 若样品重建的 $T(\Delta_{47})$ 大于100°C且与推测的埋藏地温不一致, 则样品可能发生了固相重

排^[79]。尽管碳酸盐岩沉积后的成岩改造使得古高度重建的难度增加,但是经受过成岩作用的样品的 $T(\Delta_{47})$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 由于 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 结合键的重新排列可成为热成史函数^[80-82],可应用于恢复原始沉积氧同位素值。但是现今的研究还未完全达到定量 $T(\Delta_{47})$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的关系,还需要对耦合同位素的同位素平衡交换机制进行深入的研究^[79,83]。

3.3 应用实例

近年来使用 Δ_{47} 温度计对限制地球上最雄伟的山脉和高原,如青藏高原、喜马拉雅山脉以及安第斯山脉的隆升历史以及深部动力学机制提供了重要的约束。下面就 Δ_{47} 温度计应用于南美洲的安第斯山脉,包括Antiplano高原和Puna高原;北美洲的科罗拉多高原,落基山脉和内华达地区;青藏高原喜马拉雅地体的札达盆地,拉萨地体的尼玛盆地、南木林盆地的以及林周盆地古高度重建作重点阐释。

3.3.1 南美洲安第斯中部

位于安第斯山脉中部的Antiplano高原是一个宽约

200 km, 平均海拔在3800 m的平坦高原,其位于板块挤压的褶皱冲断带东科迪勒拉山脉和活动的岩浆岛弧西科迪勒拉山脉之间,如图5(a)。

对于南美安第斯山脉的古高度研究相对广泛,使用的古高度重建方法有氧同位素古高度^[24]、古植物化石古高度计^[84]以及 Δ_{47} 古高度计^[74-76,85],如图5(a)。Garzzone等人^[24]使用传统氧同位素古高度计重建了Antiplano高原北部古高度,表明高原在11.4~10.3 Ma高度在 $-700\pm1000\sim1700\pm700$ m之间,7.6~6.8 Ma高度在 $1400\pm700\sim3400\pm500$ m之间,6.8 Ma以来高度在 $3500\pm500\sim4200\pm500$ m之间(图5(b))。上述传统氧同位素重建古高度的误差达到上千米,这对于精确限制一个地区的抬升历史并进一步限制其形成的地球动力学过程是一个极大的挑战。而Ghosh等人^[74]使用 Δ_{47} 温度计对该地区相同样品重建古高度的结果表明,11.4~10.3 Ma高原高度为 200 ± 200 m; 7.6~7.3 Ma高原高度为 2500 ± 500 m; 6.7~5.8 Ma高原高度为 3400 ± 500 m(图5(b)),上述结果使得古高度的误差从上千米减小到500 m以下,精确限制了地表的抬升速率仅为岩石圈增

图5 Δ_{47} 温度计在安第斯山脉的应用。(a) Antiplano高原和Puna高原 Δ_{47} 温度计应用于古高度研究点; (b) Antiplano高原古高度重建^[24,74,75,84]; (c) Puna高原古高度重建^[14,85]

Figure 5 Applications of $T(\Delta_{47})$ in Andes. (a) Paleoelevation locations using $T(\Delta_{47})$ within Antiplano and Puna Plateau; (b) paleoelevation reconstruction of Antiplano Plateau^[24,74,75,84]; (c) paleoelevation reconstruction of Puna Plateau^[14,85]

厚的1/3,由此得出岩石圈地幔拆沉为地表抬升的地球动力学机制。近来Garziona等人^[75]和Leier等人^[76]使用 Δ_{47} 温度计系统研究了Antiplano高原南部以及东科迪勒拉的古高度,结果表明Antiplano高原南部以及东科迪勒拉的隆升和地幔拆沉时间发生在早中新世左右,比高原北部早 7 ± 4 Ma左右,造成上述差异的原因可能是安第斯山脉中部地区地幔拆沉在时间和空间上的不一致,发生了片式拆沉。

位于Antiplano高原南部的Puna高原,与Antiplano高原有着相似的构造背景。Canavan等人^[14]使用火山玻璃氢同位素重建了Puna高原晚始新世-第四纪期间的古高度,结果表明Puna高原自晚始新世便达到了现今的海拔高度,在中新世以来没有发生大规模的抬升。该研究结果与Carrapa等人^[85]使用 Δ_{47} 古温度计重建得到的古高度结果相一致,后者极大地缩小了古高度重建的误差(图5(c))。

3.3.2 北美洲中部

Δ_{47} 温度计还应用于北美洲拉拉米造山带前陆系统、Siever褶冲带、落基山脉中北部的山间盆地以及华盛顿州的Chunstick盆地^[19,77,86-89](图6(a))。

科罗拉多高原位于科迪勒拉造山带的前陆,自显生宙以来该地区保持着相对稳定的构造环境,地层未遭受显著的变形,与周边遭受显著变形的落基山脉、Seiver褶冲带形成鲜明对比。玄武岩气孔古高度计研究表明科罗拉多高原在晚第三纪期间显著抬升,抬升速率达到 220 m/Ma ^[19],而低温热年代学研究表明南科罗

拉多高原在早第三纪期间就已经达到 1500 m ,后期无显著抬升^[90]。为了解决两种古高度计重建结果之间存在的矛盾,Huntington等人^[77]使用 Δ_{47} 古高度计研究了科罗拉多高原新生代以来沉积的地层,得出该地区自中新世以来地表高度/温度梯度与现今相似,表明该地区至少在晚中新世以来就达到了现今的海拔(图6(b))。

3.3.3 青藏高原

Δ_{47} 温度计在青藏高原古高度研究的应用主要分布在喜马拉雅地体的札达盆地,拉萨地体的尼玛盆地、南木林盆地以及林周盆地^[73,91](图7(a))。

Saylor等人^[92]使用传统氧同位素对札达盆地的古高度进行研究表明,盆地在中新世-上新世期间海拔高度达到了 $5300\sim 5800\text{ m}$ 左右,该结果与Wang等人^[18]使用 Δ_{47} 古温度计对动物化石重建的古高度结果以及Deng等人^[93]利用披毛犀和三趾马化石重建古高度结果相当(图S3)。然而由于传统氧同位素温度计结果缺乏对碳酸盐岩形成温度的准确限定,并且与札达盆地发现的其他动物化石所显示的温暖湿润环境相悖^[94],使得上述氧同位素和化石重建古高度结果受到质疑。故Huntington等人^[91]利用 Δ_{47} 温度计重新对札达盆地的古土壤样品进行古高度重建,结果表明札达盆地在晚中新世-上新世期间的高度达到了 5400 m ($2\sigma=500\text{ m}$)(图S3),后期由于东西向的伸展作用导致地表降低。

结合喜马拉雅地体的其他古高度研究结果^[3,73,95,96](图7(b)),喜马拉雅地体在早始新世期间位于接近海平面的位置,晚始新世到中新世期间经历了快速抬升,到

图6 Δ_{47} 温度计在北美洲的应用。(a) 北美 Δ_{47} 温度计应用于古高度研究点;(b) 科罗拉多高原古高度重建^[77]

Figure 6 Applications of $T(\Delta_{47})$ in North America. (a) Paleoelevation locations using $T(\Delta_{47})$ in North America; (b) paleoelevation reconstruction of Colorado Plateau^[77]

图7 Δ_{47} 温度计在青藏高原的应用. (a) 喜马拉雅地体和拉萨地体 Δ_{47} 温度计应用于古高度研究点; (b) 喜马拉雅地体古高度重建^[3,73,91,95,96]; (c) 拉萨地体古高度重建^[2,15,23,73,97,98]

Figure 7 Applications of $T(\Delta_{47})$ in Tibetan Plateau. (a) Paleoelevation locations using $T(\Delta_{47})$ in Himalaya and Lhasa terranes; (b) paleoelevation reconstruction of Himalaya terrane^[3,73,91,95,96]; (c) paleoelevation reconstruction of Lhasa terrane^[2,15,23,73,97,98]

晚中新世可能达到了高于现今的海拔,晚中新世之后由于伸展垮塌导致海拔降低。

Huntington等人^[91]的研究还重新测量了尼玛盆地样品的 Δ_{47} 值来重建其古地温,结果显示尼玛盆地样品的古地温都在40°C以上,判定样品经历了一定程度的重结晶作用,表明以往使用古土壤结核重建的古高度结果可能受到了后期成岩改造的影响。

Ingalls等人^[73]利用 Δ_{47} 温度计对南木林和林周盆地的原生碳酸盐岩的研究表明,林周盆地在古新世期间就抬升到了4000 m以上,而南木林盆地至少在早渐新世期间就达到了高海拔(6500~4100 m)(图7(c))。该研究结果与前人使用古植物化石和氧同位素的结果一致^[2,15,23,97,98],表明拉萨地体南部地区可能在印度与欧亚板块碰撞之前就已经抬升到高海拔,而拉萨地体北部地区的抬升历史还有待进一步研究。

总结上述 Δ_{47} 温度计应用于古高度重建中的实例可

以看到, Δ_{47} 温度计作为热动力学温度计,可以独立恢复古地温,将其与已有的检验古土壤结核样品是否经历成岩改造的手段相结合,可以准确地判定用于古高度重建的样品是否保持其原始沉积时的同位素组分,由此极大地提高了古高度重建的可信度。基于 Δ_{47} 温度计所能达到的误差极限($\pm 2^\circ\text{C}$),使得古高度重建的误差极大地缩小,进一步提高了古高度重建的精确性。但是现今由于 Δ_{47} 温度计在同种矿物以及不同种类矿物中的实验室转换方程之间都存在着差异性,造成使用不同的转换方程所得到的 $T(\Delta_{47})$ 差异较大,从而降低了 Δ_{47} 温度计的准确性,因此建立统一的实验室转换方程尤为重要。另外由于碳酸盐岩结核样品本身容易受到成岩改造作用而使得其同位素组分发生改变的特性,使得应用 Δ_{47} 温度计重建古高度受到一定限制。对于这些遭受成岩改造的样品,如果能够通过 $T(\Delta_{47})$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间存在的成岩史函数定量的恢复原始沉积氧同位素值,

则可在时间和空间尺度上扩大 Δ_{47} 温度计在古高度重建中的应用范围。

4 展望

随着与 Δ_{47} 温度计相关的理论和实验方法的蓬勃发展,越来越多的实验室可以利用 Δ_{47} 温度计对古地温进行精确的限制。但 Δ_{47} 温度计依然存在许多亟待解决的问题:(1) 耦合同位素平衡交换反应的机制,各影响因子对平衡反应的影响程度的量化^[83,99];(2) 现今的合成方解石 Δ_{47} 和温度转换方程整体上具有一致性,但是其在低温范围下的差异依然未得到解决;而生物成因碳酸盐依旧没有统一的转换方程,需要对不同种类的生物碳酸盐的平衡反应机制进行更多的研究;(3) 对于 Δ_{47} 温度计在除方解石碳酸盐岩之外含碳酸根岩石中的应用需要更多研究和验证。而对于 Δ_{47} 温度计在古高度重建中的应用,首先需要解决的是建立准确的碳酸盐的 Δ_{47} 与温度的转换方程,并且解决碳酸盐岩在经历后期成岩改造之后,如何利用 $T(\Delta_{47})$ 定量恢复其原始沉积温度和同位素组分。要解决这些问题,今后的研究者需

要结合更多的理论基础,对于耦合同位素的热力学、晶体结构学原理作进一步的探讨;在技术层面上通过提高质谱仪的测量精度和更广泛的样品测试方面做出更多的努力。

Δ_{47} 温度计能够独立而精确地恢复古地温,是一种同时兼具准确度和精度的古温度计。正是基于 Δ_{47} 温度计的上述优点,使其在构造重建特别是古高度重建中得到了广泛应用,使得研究者可以更好地判定样品的氧同位素值是否经历了成岩作用而发生变化,由此判定样品用于古高度重建的可行性;同时对地貌的重建也为重建该地区的抬升历史和解析其动力学机制提供了精确可靠的指标。 Δ_{47} 温度计在南美安第斯山脉的广泛应用使得现今对于安第斯山脉的隆升历史和地球动力学机制都有了更深入的理解。但是在全球其他造山带,特别是对青藏高原隆升历史的研究还相对较少,青藏高原已有的古高度数据表明,青藏高原存在大量的碳酸盐岩可以作为应用 Δ_{47} 温度计重建古高度的理想样品,因此 Δ_{47} 温度计有望成为解决这一重大科学问题最为有效的手段之一。

致谢 本工作得到了中国科学院青藏高原研究所大陆碰撞与高原隆升重点实验室相关人员的帮助。感谢编委和审稿人提出的宝贵修改意见,为进一步提高稿件的质量提供了必不可少的帮助。

参考文献

- Garzione C N, Hoke G D, Libarkin J C, et al. Rise of the Andes. *Science*, 2008, 320: 1304–1307
- Ding L, Xu Q, Yue Y, et al. The Andean-type Gangdese Mountains: Paleoelevation record from the Paleocene–Eocene Linzhou Basin. *Earth Planet Sci Lett*, 2014, 392: 250–264
- Ding L, Spicer R A, Yang J, et al. Quantifying the rise of the Himalaya orogen and implications for the South Asian monsoon. *Geology*, 2017, 45: 215–218
- Husson L, Bernet M, Guillot S, et al. Dynamic ups and downs of the Himalaya. *Geology*, 2014, 42: 839–842
- Flament N. Linking plate tectonics and mantle flow to earth's topography. *Geology*, 2014, 42: 927–928
- Raymo M E, Ruddiman W F. Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature*, 1992, 359: 117–122
- Zhisheng A, Kutzbach J E, Prell W L, et al. Evolution of Asian monsoons and phased uplift of the Himalaya–Tibetan Plateau since Late Miocene times. *Nature*, 2001, 411: 62–66
- Molnar P, Boos W R, Battisti D S. Orographic controls on climate and paleoclimate of asia: Thermal and mechanical roles for the Tibetan Plateau. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2010, 38: 77–102
- Rowley D B, Pierrehumbert R T, Currie B S. A new approach to stable isotope-based paleoaltimetry: Implications for paleoaltimetry and paleohypsometry of the High Himalaya since the Late Miocene. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, 188: 253–268
- DeCelles P G, Quade J, Kapp P, et al. High and dry in central Tibet during the Late Oligocene. *Earth Planet Sci Lett*, 2007, 253: 389–401
- Xu Q, Ding L, Zhang L, et al. Paleogene high elevations in the Qiangtang Terrane, central Tibetan Plateau. *Earth Planet Sci Lett*, 2013, 362: 31–42
- Jia G, Bai Y, Ma Y, et al. Paleoelevation of Tibetan Lunpola basin in the Oligocene–Miocene transition estimated from leaf wax lipid dual isotopes. *Glob Planet Change*, 2015, 126: 14–22
- Hren M T, Pagani M, Erwin D M, et al. Biomarker reconstruction of the early Eocene paleotopography and paleoclimate of the northern Sierra Nevada. *Geology*, 2010, 38: 7–10
- Canavan R R, Carrapa B, Clementz M T, et al. Early cenozoic uplift of the Puna Plateau, Central Andes, based on stable isotope paleoaltimetry of

- hydrated volcanic glass. *Geology*, 2014, 42: 447–450
- 15 Spicer R A, Harris N B W, Widdowson M, et al. Constant elevation of southern Tibet over the past 15 million years. *Nature*, 2003, 421: 622–624
 - 16 Sun B, Wang Y F, Li C S, et al. Early Miocene elevation in northern Tibet estimated by palaeobotanical evidence. *Sci Rep*, 2015, 5: 10379
 - 17 Deng T, Wang X, Fortelius M, et al. Out of Tibet: Pliocene Woolly Rhino suggests high-plateau origin of Ice Age Megaherbivores. *Science*, 2011, 333: 1285–1288
 - 18 Wang Y, Xu Y, Khawaja S, et al. Diet and environment of a mid-Pliocene fauna from southwestern Himalaya: Paleo-elevation implications. *Earth Planet Sci Lett*, 2013, 376: 43–53
 - 19 Sahagian D, Proussevitch A, Carlson W. Timing of Colorado Plateau uplift: Initial constraints from vesicular basalt-derived paleoelevations. *Geology*, 2002, 30: 807–810
 - 20 Xia G Q, Yi H S, Zhao X X, et al. A late Mesozoic high plateau in eastern China: Evidence from basalt vesicular paleoaltimetry. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 2767–2777
 - 21 Dupont-Nivet G, Hoorn C, Konert M. Tibetan uplift prior to the Eocene-Oligocene climate transition: Evidence from pollen analysis of the Xining basin. *Geology*, 2008, 36: 987–990
 - 22 Song X Y, Spicer R A, Yang J, et al. Pollen evidence for an Eocene to Miocene elevation of central southern Tibet predating the rise of the High Himalaya. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2010, 297: 159–168
 - 23 Rowley D B, Currie B S. Palaeo-altimetry of the late Eocene to Miocene Lunpola basin, central Tibet. *Nature*, 2006, 439: 677–681
 - 24 Garzione C N, Molnar P, Libarkin J C, et al. Rapid late Miocene rise of the Bolivian Altiplano: Evidence for removal of mantle lithosphere. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 241: 543–556
 - 25 Quade J, Eiler J, Daëron M, et al. The clumped isotope geothermometer in soil and paleosol carbonate. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 105: 92–107
 - 26 Gallagher T M, Sheldon N D. Combining soil water balance and clumped isotopes to understand the nature and timing of pedogenic carbonate formation. *Chem Geol*, 2016, 435: 79–91
 - 27 Ma X F, Zhang Z F, Yan S, et al. An introduction to clumped isotope (in Chinese). *J Earth Environ*, 2012, 3: 950–959 [马秀峰, 张兆峰, 严爽, 等. 耦合同位素简介. *地球环境学报*, 2012, 3: 950–959]
 - 28 Li P P, Ma Q Q, Zou H Y, et al. Basin principal of clumped isotopes and geological applications (in Chinese). *J Palaeogeogr*, 2017, 19: 713–728 [李平平, 马倩倩, 邹华耀, 等. 团簇同位素的基本原理与地质应用. *古地理学报*, 2017, 19: 713–728]
 - 29 Huntington K W, Lechler A R. Carbonate clumped isotope thermometry in continental tectonics. *Tectonophysics*, 2015, 647–648: 1–20
 - 30 Eiler J M. “Clumped-isotope” geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth Planet Sci Lett*, 2007, 262: 309–327
 - 31 Huntington K W, Eiler J M, Affek H P, et al. Methods and limitations of “clumped” CO₂ isotope (Δ_{47}) analysis by gas-source isotope ratio mass spectrometry. *J Mass Spectrom*, 2009, 44: 1318–1329
 - 32 Ghosh P, Adkins J, Affek H, et al. ¹³C–¹⁸O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 1439–1456
 - 33 Wang Z, Schauble E A, Eiler J M. Equilibrium thermodynamics of multiply substituted isotopologues of molecular gases. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 4779–4797
 - 34 Guo W, Mosenfelder J L, Goddard III W A, et al. Isotopic fractionations associated with phosphoric acid digestion of carbonate minerals: Insights from first-principles theoretical modeling and clumped isotope measurements. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 7203–7225
 - 35 Daëron M, Blamart D, Peral M, et al. Absolute isotopic abundance ratios and the accuracy of Δ_{47} measurements. *Chem Geol*, 2016, 442: 83–96
 - 36 Schauer A J, Kelson J, Saenger C, et al. Choice of ¹⁷O correction affects clumped isotope (Δ_{47}) values of CO₂ measured with mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2016, 30: 2607–2616
 - 37 Eiler J M, Schauble E. ¹⁸O¹³C¹⁶O in Earth’s atmosphere. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 4767–4777
 - 38 He B, Olack G A, Colman A S. Pressure baseline correction and high-precision CO₂ clumped-isotope (Δ_{47}) measurements in bellows and micro-volume modes. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2012, 26: 2837–2853
 - 39 Bernasconi S M, Hu B, Wacker U, et al. Background effects on faraday collectors in gas-source mass spectrometry and implications for clumped isotope measurements. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2013, 27: 603–612
 - 40 Dennis K J, Schrag D P. Clumped isotope thermometry of carbonatites as an indicator of diagenetic alteration. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74: 4110–4122
 - 41 Kluge T, John C M, Jourdan A L, et al. Laboratory calibration of the calcium carbonate clumped isotope thermometer in the 25–250°C temperature range. *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 157: 213–227
 - 42 Kelson J R, Huntington K W, Schauer A J, et al. Toward a universal carbonate clumped isotope calibration: Diverse synthesis and preparatory methods suggest a single temperature relationship. *Geochim Cosmochim Acta*, 2017, 197: 104–131

- 43 Zaarur S, Affek H P, Brandon M T. A revised calibration of the clumped isotope thermometer. *Earth Planet Sci Lett*, 2013, 382: 47–57
- 44 Came R E, Brand U, Affek H P. Clumped isotope signatures in modern brachiopod carbonate. *Chem Geol*, 2014, 377: 20–30
- 45 Eagle R A, Eiler J M, Tripathi A K, et al. The influence of temperature and seawater carbonate saturation state on ^{13}C - ^{18}O bond ordering in bivalve mollusks. *Biogeosciences*, 2013, 10: 4591–4606
- 46 Grauel A L, Schmid T W, Hu B, et al. Calibration and application of the “clumped isotope” thermometer to foraminifera for high-resolution climate reconstructions. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 108: 125–140
- 47 Schmid T W, Bernasconi S M. An automated method for “clumped-isotope” measurements on small carbonate samples. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2010, 24: 1955–1963
- 48 Meckler A N, Ziegler M, Millán M I, et al. Long-term performance of the Kiel carbonate device with a new correction scheme for clumped isotope measurements. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2014, 28: 1705–1715
- 49 Müller I A, Fernandez A, Radke J, et al. Carbonate clumped isotope analyses with the long-integration dual-inlet (LIDI) workflow: Scratching at the lower sample weight boundaries. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2017, 31: 1057–1066
- 50 Wang X, Cui L, Li Y, et al. Determination of clumped isotopes in carbonate using isotope ratio mass spectrometry: Toward a systematic evaluation of a sample extraction method using a static porapakTM Q absorbent trap. *Int J Mass Spectrometry*, 2016, 403: 8–14
- 51 Passey B H, Levin N E, Cerling T E, et al. High-temperature environments of human evolution in East Africa based on bond ordering in paleosol carbonates. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 11245–11249
- 52 Petersen S V, Winkelstern I Z, Lohmann K C, et al. The effects of PorapakTM trap temperature on $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, and Δ_{47} values in preparing samples for clumped isotope analysis. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2016, 30: 199–208
- 53 Dennis K J, Affek H P, Passey B H, et al. Defining an absolute reference frame for “clumped” isotope studies of CO_2 . *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 7117–7131
- 54 John C M, Bowen D. Community software for challenging isotope analysis: First applications of “Easotope” to clumped isotopes. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2016, 30: 2285–2300
- 55 Bernasconi S M, Müller I A, Bergmann K D, et al. Reducing uncertainties in carbonate clumped isotope analysis through consistent carbonate-based standardization. *Geochim Geophys Geosyst*, 2018, 19: 2895–2914
- 56 Defliese W F, Hren M T, Lohmann K C. Compositional and temperature effects of phosphoric acid fractionation on Δ_{47} analysis and implications for discrepant calibrations. *Chem Geol*, 2015, 396: 51–60
- 57 Henkes G A, Passey B H, Wanamaker Jr A D, et al. Carbonate clumped isotope compositions of modern marine mollusk and brachiopod shells. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 106: 307–325
- 58 Murray S T, Arienzo M M, Swart P K. Determining the Δ_{47} acid fractionation in dolomites. *Geochim Cosmochim Acta*, 2016, 174: 42–53
- 59 Spencer C, Kim S T. Carbonate clumped isotope paleothermometry: A review of recent advances in CO_2 gas evolution, purification, measurement and standardization techniques. *Geosci J*, 2015, 19: 357–374
- 60 Tripathi A K, Hill P S, Eagle R A, et al. Beyond temperature: Clumped isotope signatures in dissolved inorganic carbon species and the influence of solution chemistry on carbonate mineral composition. *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 166: 344–371
- 61 Hill P S, Tripathi A K, Schauble E A. Theoretical constraints on the effects of pH, salinity, and temperature on clumped isotope signatures of dissolved inorganic carbon species and precipitating carbonate minerals. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 125: 610–652
- 62 Tang J, Dietzel M, Fernandez A, et al. Evaluation of kinetic effects on clumped isotope fractionation (Δ_{47}) during inorganic calcite precipitation. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 134: 120–136
- 63 Ghosh P, Eiler J, Campana S E, et al. Calibration of the carbonate “clumped isotope” paleothermometer for otoliths. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71: 2736–2744
- 64 Tripathi A K, Eagle R A, Thiagarajan N, et al. ^{13}C - ^{18}O isotope signatures and “clumped isotope” thermometry in foraminifera and coccoliths. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74: 5697–5717
- 65 Thiagarajan N, Adkins J, Eiler J. Carbonate clumped isotope thermometry of deep-sea corals and implications for vital effects. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 4416–4425
- 66 Wacker U, Fiebig J, Tödter J, et al. Empirical calibration of the clumped isotope paleothermometer using calcites of various origins. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 141: 127–144
- 67 Kimball J, Eagle R, Dunbar R. Carbonate “clumped” isotope signatures in aragonitic scleractinian and calcitic gorgonian deep-sea corals. *Biogeosciences*, 2016, 13: 6487–6505
- 68 Winkelstern I Z, Kaczmarek S E, Lohmann K C, et al. Calibration of dolomite clumped isotope thermometry. *Chem Geol*, 2016, 443: 32–38
- 69 Came R E, Azmy K, Tripathi A, et al. Comparison of clumped isotope signatures of dolomite cements to fluid inclusion thermometry in the temperature range of 73–176°C. *Geochim Cosmochim Acta*, 2017, 199: 31–47
- 70 Fernandez A, Tang J, Rosenheim B E. Siderite “clumped” isotope thermometry: A new paleoclimate proxy for humid continental environments.

- Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 126: 411–421
- 71 Daëron M, Guo W, Eiler J, et al. ^{13}C - ^{18}O clumping in speleothems: Observations from natural caves and precipitation experiments. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 3303–3317
 - 72 Kele S, Breitenbach S F M, Capezzuoli E, et al. Temperature dependence of oxygen- and clumped isotope fractionation in carbonates: A study of travertines and tufas in the 6–95°C temperature range. *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 168: 172–192
 - 73 Ingalls M, Rowley D, Olack G, et al. 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 Bull*, 2017, 130: 307–330
 - 74 Ghosh P, Garzione C N, Eiler J M. Rapid uplift of the altiplano revealed through ^{13}C – ^{18}O bonds in paleosol carbonates. *Science*, 2006, 311: 511–515
 - 75 Garzione C N, Auerbach D J, Jin-Sook Smith J, et al. Clumped isotope evidence for diachronous surface cooling of the Altiplano and pulsed surface uplift of the Central Andes. *Earth Planet Sci Lett*, 2014, 393: 173–181
 - 76 Leier A, McQuarrie N, Garzione C, et al. Stable isotope evidence for multiple pulses of rapid surface uplift in the Central Andes, Bolivia. *Earth Planet Sci Lett*, 2013, 371–372: 49–58
 - 77 Huntington K W, Wernicke B P, Eiler J M. Influence of climate change and uplift on Colorado Plateau paleotemperatures from carbonate clumped isotope thermometry. *Tectonics*, 2010, 29: TC3005
 - 78 Garzione C, Dettman D, Horton B. Carbonate oxygen isotope paleoaltimetry: Evaluating the effect of diagenesis on paleoelevation estimates for the Tibetan Plateau. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2004, 212: 119–140
 - 79 Henkes G A, Passey B H, Grossman E L, et al. Temperature limits for preservation of primary calcite clumped isotope paleotemperatures. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 139: 362–382
 - 80 Passey B H, Henkes G A. Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry. *Earth Planet Sci Lett*, 2012, 351–352: 223–236
 - 81 Stolper D A, Eiler J M. Constraints on the formation and diagenesis of phosphorites using carbonate clumped isotopes. *Geochim Cosmochim Acta*, 2016, 181: 238–259
 - 82 Xu Q C, Qiu N S, Liu W, et al. Reconstructing the basin thermal history with clumped isotope. *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 556–578
 - 83 Affek H P, Zaarur S. Kinetic isotope effect in CO_2 degassing: Insight from clumped and oxygen isotopes in laboratory precipitation experiments. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 143: 319–330
 - 84 Gregory-Wodzicki K M. Uplift history of the Central and Northern Andes: A review. *Geol Soc Am Bull*, 2000, 112: 1091–1105
 - 85 Carrapa B, Huntington K W, Clementz M, et al. Uplift of the Central Andes of NW Argentina associated with upper crustal shortening, revealed by multiproxy isotopic analyses. *Tectonics*, 2014, 33: 1039–1054
 - 86 Lechler A R, Niemi N A, Hren M T, et al. Paleoelevation estimates for the northern and central proto-basin and range from carbonate clumped isotope thermometry. *Tectonics*, 2013, 32: 295–316
 - 87 Fan M, Carrapa B. Late Cretaceous-Early Eocene Laramide uplift, exhumation, and basin subsidence in Wyoming: Crustal responses to flat slab subduction. *Tectonics*, 2014, 33: 509–529
 - 88 Methner K, Fiebig J, Wacker U, et al. Eocene-Oligocene proto-Cascades topography revealed by clumped (Δ_{47}) and oxygen isotope ($\delta^{18}\text{O}$) geochemistry (Chumstick Basin, WA, USA). *Tectonics*, 2016, 35: 546–564
 - 89 Snell K E, Koch P L, Druschke P, et al. High elevation of the “Nevadaplano” during the Late Cretaceous. *Earth Planet Sci Lett*, 2014, 386: 52–63
 - 90 Flowers R M, Wernicke B P, Farley K A. Unroofing, incision, and uplift history of the southwestern Colorado Plateau from apatite (U-Th)/He thermochronometry. *Geol Soc Am Bull*, 2008, 120: 2225–2227
 - 91 Huntington K W, Saylor J, Quade J, et al. High late Miocene-Pliocene elevation of the Zhada Basin, southwestern Tibetan Plateau, from carbonate clumped isotope thermometry. *Geol Soc Am Bull*, 2015, 127: 181–199
 - 92 Saylor J E, Mora A, Horton B K, et al. Controls on the isotopic composition of surface water and precipitation in the Northern Andes, Colombian Eastern Cordillera. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 6999–7018
 - 93 Deng T, Wang S Q, Xie G P, et al. A mammalian fossil from the Dingqing Formation in the Lunpola Basin, northern Tibet, and its relevance to age and paleo-altimetry. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 261–269
 - 94 Wang X, Wang Y, Li Q, et al. Cenozoic vertebrate evolution and paleoenvironment in Tibetan Plateau: Progress and prospects. *Gondwana Res*, 2015, 27: 1335–1354
 - 95 Garzione C N, Quade J, DeCelles P G, et al. Predicting paleoelevation of Tibet and the Himalaya from $\delta^{18}\text{O}$ vs. Altitude gradients in meteoric water across the Nepal Himalaya. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 183: 215–229
 - 96 Gebelin A, Mulch A, Teyssier C, et al. The Miocene elevation of Mount Everest. *Geology*, 2013, 41: 799–802
 - 97 Polissar P J, Freeman K H, Rowley D B, et al. Paleoaltimetry of the Tibetan Plateau from D/H ratios of lipid biomarkers. *Earth Planet Sci Lett*, 2009, 287: 64–76
 - 98 Xu Q, Ding L, Hetzel R, et al. Low elevation of the northern Lhasa terrane in the Eocene: Implications for relief development in south Tibet. *Terra*

[Nova](#), 2015, 27: 458–466

99 Affek H P. Clumped isotopic equilibrium and the rate of isotope exchange between CO₂ and water. [Am J Sci](#), 2013, 313: 309–325

补充材料

图S1 Δ_{47} 与 T 理论计算

图S2 实验室合成方解石方法

图S3 扎达盆地古高度重建

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “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”

Carbonate clumped isotope (Δ_{47}) thermometry and its application in paleoelevation reconstruction

Zhongyu Xiong^{1,3}, Lin Ding^{1,2*} & Jing Xie¹

¹ Key Laboratory of Continental Collision and Plateau Uplift, Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China;

² Center for Excellence in Tibetan Plateau Earth Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China;

³ College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: dinglin@itpcas.ac.cn

Paleoaltimetry provides crucial constraints on tectonic processes and precise paleotemperature measurement is an important component in paleoelevation reconstruction. Carbonate clumped isotope thermometry is based on homogeneous isotope equilibrium and is used to provide direct estimation of carbonate formation temperature independent of $\delta^{18}\text{O}$ of the parent water from which the carbonate formed. The error regarding clumped isotope temperature estimation can be reduced to $\pm 2^\circ\text{C}$. The characteristics of temperature-dependence, and the small uncertainty using carbonate clumped isotope thermometry, greatly improve accuracy and precision in paleoelevation reconstruction.

In this review, we introduce the basic theory, laboratory methodology and standardization processes underpinning carbonate clumped isotope thermometry. Theoretical calculations indicate a linear relationship between parameter Δ_{47} and $1/T^2$, which establishes the foundation from which carbonate clumped isotopes provide reliable paleotemperatures. The laboratory treatment of carbonate includes two systems: the modified Kiel IV device for small weight samples (0.15–0.2 mg) installed within microvolume nitrogen traps and packed microvolume columns; and a heavy sample device that is installed with McCrea/common bath acid digestion devices, nitrogen traps and packed columns. These systems are designed to remove potential interference from water and hydrocarbons in the CO_2 . The measurement of purified CO_2 is finished on gas source isotope mass ratio spectrometry (IMRS), especially on MAT 253 and 253 Plus machines. The standardization of the Δ_{47} to an absolute reference frame (ARF) accounts for the non-linearity and scaling effect of the IMRS, and the ARF also enables direct comparison of data from different laboratories. The practical procedure for the standardization includes interpolating the relationship between the measured δ_{47} and Δ_{47} of the equilibrium gases, and conversion of the measured Δ_{47} to theoretical values to derive an empirical transfer function.

Due to the great potential for solving Earth science problems, empirical calibration of the carbonate clumped isotope thermometry has been explored over a wide range of temperature in different types of carbonates, but is still plagued by discrepancies between different calibrations, probably due to variability in acid preparation, CO_2 purification and data reduction methods. We summarized all the published synthetic calcite data to ARF with the same acid fractionation factor and yield a composite empirical calibration that could resolve the discrepancies between different calibrations. However, bio-genetic carbonates still fail to yield a universal empirical calibration, even when using the same methodology. The cause of this difference is probably due to different environmental, species discrimination and vital effects.

The application of carbonate clumped isotope thermometry to paleoaltimetry is based on the theory that the $\delta^{18}\text{O}$ of precipitation (meteoric water) decreases proportionally as elevation increases. Knowing the formation temperature and $\delta^{18}\text{O}$ of carbonate, we can trace back to the precise value of $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation, and then, using the theoretical model, or empirical relationship, between the $\delta^{18}\text{O}$ of precipitation and elevation, reconstruct paleoelevation. Furthermore, clumped isotope thermometry can be used to test for diagenetic effects on pedogenic samples to ensure they retain original sedimentary isotopic compositions. We summarized previous applications of carbonate clumped isotope thermometry to accurately and precisely reconstruct the paleoelevation of the Andes mountains, Western North America and the Tibetan Plateau to provide insights into the uplift history and geodynamic process of those regions.

Despite the great potential for carbonate clumped isotopes in paleoelevation reconstruction, there are still challenges regarding equilibrium mechanisms, the discrepancies between different calibrations and the broader application in different carbonates. To resolve these challenges, more theoretical research is needed, as well as improving the resolution of IMRS.

carbonate clumped isotope, Δ_{47} , paleothermometer, paleoelevation

doi: [10.1360/N972019-00032](https://doi.org/10.1360/N972019-00032)