

引用本文:邱楠生,刘鑫,熊昱杰,等. 碳酸盐团簇同位素在海相盆地热史研究中的进展[J].石油实验地质,2023,45(5):891-903.DOI:10.11781/sydz202305891.

QIU Nansheng, LIU Xin, XIONG Yujie, et al. Progress in the study of carbonate clumped-isotopes in the thermal history of marine basins[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2023, 45(5):891-903. DOI:10.11781/sydz202305891.

碳酸盐团簇同位素 在海相盆地热史研究中的进展

邱楠生^{1,2}, 刘鑫^{1,2}, 熊昱杰^{1,2}, 刘雨晨^{1,2}, 徐秋晨^{1,2}, 常青^{1,2}

1. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249

摘要: 沉积盆地热史研究对于油气成藏分析至关重要, 在油气勘探以及油气资源评价领域有着举足轻重的影响, 而海相盆地碳酸盐岩层系由于缺乏有效古温标导致很难对其热史进行恢复。碳酸盐团簇同位素是能够指示碳酸盐岩形成温度的指标, 它将温度信息记录在¹³C—¹⁸O 配对的化学键中, 并通过其丰度变化将温度信息反映出来, 即碳酸盐团簇同位素的丰度(Δ_{47})与地层温度演化密切相关。从碳酸盐团簇同位素测温以及热史恢复的基本原理、方法出发, 结合近年来其在国内外海相盆地热史恢复的研究实例, 综述了碳酸盐团簇同位素古温标的应用情况, 并探讨了其存在的问题和未来的发展方向。碳酸盐团簇同位素作为一种新兴的古温标, 在碳酸盐岩地层热历史恢复中展现出了巨大的潜力。团簇同位素热史研究实例表明, 美国箭峡 Bird Spring 组经历的最高古温度约为 175 °C, 四川盆地二叠系茅口组最高埋藏温度在 213~225 °C, 塔里木盆地奥陶系受二叠纪岩浆活动影响存在 160 °C 以上的异常高温。团簇同位素由于受热演化模式不成熟, 重结晶作用以及沉积埋藏温度变化的影响, 使得其在热史恢复方面仍存在不足, 并建议精确恢复碳酸盐岩地层热史的下一步发展方向是将碳酸盐团簇同位素和 U-Pb 定年以及其他古温标相联合。

关键词: 团簇同位素; 碳酸盐岩; 海相盆地; 热历史; 塔里木盆地; 四川盆地

中图分类号: TE135

文献标识码: A

DOI: 10.11781/sydz202305891

Progress in the study of carbonate clumped isotope in the thermal history of marine basins

QIU Nansheng^{1,2}, LIU Xin^{1,2}, XIONG Yujie^{1,2}, LIU Yuchen^{1,2}, XU Qiuchen^{1,2}, CHANG Qing^{1,2}

1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;

2. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

Abstract: The study of thermal history of sedimentary basins is very important for oil-gas accumulation analysis and has decisive influence on oil and gas exploration and oil-gas resource evaluation. However, it is difficult to reconstruct the thermal history of carbonate strata in marine basins due to the lack of effective palaeo-thermometer. The carbonate cluster isotope is an index that can indicate the formation temperature of carbonate rock. It records temperature information in chemical bond through conjugated ¹³C—¹⁸O, and temperature information is revealed through changes in the abundance of conjugated ¹³C—¹⁸O, namely, the abundance of carbonate clumped isotope (Δ_{47}) is closely related to the evolution of strata temperature. This paper reviews the application of carbonate clumped isotope palaeo-thermometer and discusses the existing problems and future development direction based on the basic principle and methods of carbonate clumped isotope thermometry and thermal history reconstruction, and combined with the case studies of thermal history reconstruction in marine basins in recent years. As a new palaeo-thermometer, carbonate clumped isotope shows great potential in the thermal history reconstruction of carbonate strata. Previous studies show that the maximum paleotemperature of the Bird Spring Formation in Arrow

收稿日期(Received): 2023-06-06; 修订日期(Revised): 2023-08-12; 出版日期(Published): 2023-09-28。

作者简介: 邱楠生(1968—), 男, 博士, 教授, 从事盆地构造—热演化研究工作。E-mail: qiunsh@cup.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41830424, U19B6003)资助。

© Editorial Office of Petroleum Geology & Experiment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

Canyon, Nevada, USA is about 175 °C, and the maximum burial temperature of Permian Maokou Formation in the Sichuan Basin is 213–225 °C. There is an abnormal high temperature of above 160 °C in the Ordovician strata of the Tarim Basin due to the Permian magmatic activity. We believe that the carbonate clumped isotope is still insufficient in the reconstruction of thermal history due to the immaturity of thermal evolution models, the recrystallization, and the change of burial temperature. Thus, we suggest that combining the carbonate clumped isotope, U–Pb dating, and other palaeo-thermometers to accurately reconstruct the thermal history of carbonate strata will be the future development direction.

Key words: clumped isotope; carbonate strata; marine basin; thermal history; Tarim Basin; Sichuan Basin

沉积盆地热史研究对于油气成藏分析至关重要,在油气勘探以及油气资源评价领域有着举足轻重的影响。古温标法是恢复沉积盆地热史最常用的方法,其中有机质古温标和低温热年代学古温标是 2 种最为常见的方法。但在碳酸盐岩地层中,有机质古温标、磷灰石和锆石裂变径迹及 (U–Th)/He 低温热年代学古温标均相对缺乏。对于碳酸盐岩地层来说,目前最常用到的古温标有沥青反射率、镜状体反射率、牙形石色变指数、生物碎屑反射率等。沥青自身具有显著的非均质性且尚未统一经验公式标准、镜状体难以识别、牙形石颜色判断主观性太强、生物碎屑所存在的环境十分局限等,这些古温标的限制因素太多,并不具备普适性。因此,在缺乏传统古温标的碳酸盐岩地层中,需要寻找合适的方法来恢复古温度。团簇同位素作为近十年来兴起的一种稳定同位素测温手段,能够广泛存在于碳酸盐岩当中,并且不受成岩流体中 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响,而是通过 ^{13}C — ^{18}O 配对,将温度信息记录在化学键当中,通过其丰度变化将温度信息反映出来^[1]。目前已经在古气候变化^[2–7]、浅层地壳成岩和低变质作用^[8–10]、古海拔^[11–15]、古海水温度^[16–19]、生物温度计^[20]和灭绝的脊椎动物体温^[21–22]等方面得到了应用。研究表明碳酸盐团簇同位素的丰度(Δ_{47})与地层温度演化密切相关^[23],这就给利用碳酸盐团簇同位素恢复盆地热史带来了可能性。目前,国内外已有学者利用碳酸盐团簇同位素热演化规律来恢复沉积盆地热历史^[24–27]。本文从碳酸盐团簇同位素测温的基本原理和方法出发,结合近年来在海相盆地热史恢复的研究实例,介绍碳酸盐团簇同位素古温标的应用情况并探讨存在的问题。

1 团簇同位素测温原理

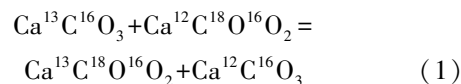
对于传统的稳定同位素地球化学,每次只测定其中一个同位素成分。例如,当测定水的 ^{18}O 含量时,一般指的是 H_2^{18}O 比 H_2^{16}O 的相对丰度,而忽

略了存在于 HD^{18}O 和 D_2^{18}O 中的 ^{18}O 含量。团簇同位素地球化学是对自然样品中包含 2 个及以上稀有同位素的同位素体性质和分布的研究,如研究 CO_2 中 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 的性质和分布^[28]。团簇同位素是指自然出现的、包含一个以上稀有同位素原子的同位素体,这些稀有同位素相结合形成独特的化学键^[1,29]。在碳酸盐矿物当中具有 ^{13}C — ^{18}O 键的基团称之为团簇。由于其无法直接测量得到,通常是在实验室中利用 105% 过饱和磷酸将其酸解为 CO_2 利用质谱仪进行间接测量^[30–31]。碳酸盐团簇同位素的测量值一般用 Δ_{47} 表示,指的是测量碳酸盐团簇同位素的丰度与其理想状态下随机分布丰度值之间的偏差^[2]。碳酸盐团簇同位素温度,即 $T(\Delta_{47})$ 一般是指团簇同位素在地质历史过程中所记录的温度信息。

1.1 ^{13}C — ^{18}O 键

由 C、O 元素组成的含有碳酸根离子的晶体碳酸盐矿物中(如次生方解石),最丰富的同位素体是 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_3$ 。“团簇”是指在热力学作用下, ^{13}C 和 ^{18}O 稀有元素倾向于在较低温度下更大比例的 ^{13}C — ^{18}O 成键(图 1)。

团簇同位素方法打破了传统的碳酸盐氧同位素温度测量方法。传统的碳酸盐温度计是通过测量异源物质相中氧同位素值(H_2^{18}O 、 $\text{CaC}^{16}\text{O}_3$),而团簇同位素温度计是通过测量同源矿物—碳酸盐矿物中团簇同位素的丰度,其反应方程如下:



该反应是在一个单独的矿物相中发生的,即反应的平衡常数是矿物的内部性能,不会受到系统内其他相矿物间同位素交换的影响,也不需要知道母源水中的氧同位素组成。这类反应的平衡常数受控于反应温度,温度较高时,反应的物质达到随机分布,平衡常数为 1;温度降低时倾向于稀有同位素间成键,即 ^{13}C — ^{18}O 键。类似的反应也发生在溶

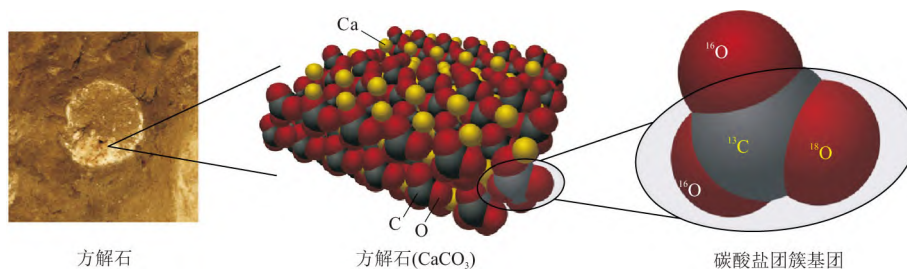
图1 碳酸盐团簇同位素示意^[12]

Fig.1 Schematic diagram of carbonate clumped isotope

解的碳酸盐中(碳酸、碳酸根和碳酸氢根)。

1.2 Δ_{47} 值

在团簇同位素分析中,定义 R^i 是 CO_2 中质量数为 i 的同位素体与质量数为 44 的同位素体的丰度比,即 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 是质量数为 45、46、47 的同位素体分别与质量数为 44 的同位素体的丰度比。

同时,定义 Δ_i 值为每毫升气体中质量数为 i 的同位素体相对于同位素中随机分布的质量数为 i 的同位素体的偏差质量。

$$\Delta_i = \left(\frac{R_i}{R_i^*} - 1 \right) \times 1\,000 \quad (2)$$

公式(2)中 * 表示达到随机分布,即经过持续 2 h、1 000 °C 的高温加热,反应中各同位素组成达到自由分布^[2]。

在团簇同位素实验分析过程中,需同时测定 $^{44}\text{CO}_2$ 、 $^{45}\text{CO}_2$ 、 $^{46}\text{CO}_2$ 、 $^{47}\text{CO}_2$ 、 $^{48}\text{CO}_2$ 、 $^{49}\text{CO}_2$ 的浓度。 $^{44}\text{CO}_2$ 、 $^{45}\text{CO}_2$ 、 $^{46}\text{CO}_2$ 占了总质量的 99%,决定了 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值。测定 $^{48}\text{CO}_2$ 、 $^{49}\text{CO}_2$ 是为了检测样品是否有污染或是否达到提纯要求。 $^{47}\text{CO}_2$ 有 3 种同位素体: $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 和 $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$, 而 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 占 $^{47}\text{CO}_2$ 质量的 96%, $^{49}\text{CO}_2$ 中 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 含量较少,可忽略不计。因此 $^{47}\text{CO}_2$ 的浓度可以代表 ^{13}C — ^{18}O 键的浓度,故选取 Δ_{47} 值作为将碳酸盐团簇同位素随机丰度,范围一般为 $-1\text{‰} \sim 1\text{‰}$ 。

在这个反应中 Δ_i 值和温度之间的关系通过反应的平衡常数 k 反映,例如 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 这类含有 2 个稀有元素的同位素体,反应的平衡常数比 k/k^* (k^* 表示反应达到随机分布时反应的平衡常数)和 Δ_i 的关系可以表示为:

$$-1\,000 \ln(k/k^*) = \Delta^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O} - \Delta^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O} - \Delta^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2 \quad (3)$$

由公式(2)、(3)可以得出 Δ_{47} 的计算公式^[32]:

$$\Delta_{47} = \left[\left(\frac{R^{47}}{R^{47*}} - 1 \right) - \left(\frac{R^{46}}{R^{46*}} - 1 \right) - \left(\frac{R^{45}}{R^{45*}} - 1 \right) \right] \times 1\,000 \quad (4)$$

式中: R^{45*} 、 R^{46*} 、 R^{47*} 指随机分布的质量数为 45、46、47 的同位素体分别与质量数为 44 的同位素体的丰度比。根据质量数为 45、46、47、48、49 的同位素组成和 C、O 同位素组成: $^{12}\text{C} = 1/(1+R^{13})$; $^{13}\text{C} = R^{13}/(1+R^{13})$; $^{16}\text{O} = 1/(1+R^{17}+R^{18})$; $^{17}\text{O} = R^{17}/(1+R^{17}+R^{18})$, 可知:

$$R^{45*} = R^{13} + 2R^{17} \quad (5)$$

$$R^{46*} = 2R^{18} + 2R^{13}R^{17} + (R^{17})^2 \quad (6)$$

$$R^{47*} = 2R^{13}R^{18} + 2R^{17}R^{18} + R^{13}(R^{17})^2 \quad (7)$$

式中: R^{13} 、 R^{17} 、 R^{18} 分别是样品的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的丰度比。 R^{13} 和 R^{18} 由测量样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (标准平均海水 ^{18}O 同位素) 得出, R^{17} 通过 ^{18}O 与 ^{17}O 间的质量相关公式 R^{18} 计算得出。则式(4)可转换成:

$$\Delta_{47} = \left[\frac{R^{47}}{2R^{13}R^{18} + 2R^{17}R^{18} + R^{13}(R^{17})^2} - \frac{R^{46}}{2R^{18} + 2R^{13}R^{17} + (R^{17})^2} - \frac{R^{45}}{R^{13} + 2R^{17}} + 1 \right] \times 1\,000 \quad (8)$$

1.3 $T(\Delta_{47})$ 值

$T(\Delta_{47})$ 是由 $\text{mass-}^{47}\text{CO}_2$ 得出的, Δ_{47} 值可用来计算碳酸盐岩成岩时的温度。目前还未能形成一套公认的通过 Δ_{47} 值计算 $T(\Delta_{47})$ 的方法, 主要通过理论计算结合人工合成样品与已明确形成温度的自然样品在实验室中反复加温降温所得到的数值进行回归分析, 得出经验公式。由于不同学科的学者所要求的温度范围有所差异, 实验室中人工升温降温的范围与时间长度也会有所不同。因此, 不同的学者在研究不同的问题时提出了不同的 Δ_{47} —温度(T)公式。通过无机实验和经验推导, GHOSH 等^[11]提出了 Δ_{47} 与 T 的关系式:

$$\Delta_{47} = \frac{0.059\,2 \times 10^6}{T^2} - 0.02 \quad (9)$$

式中: Δ_{47} 单位为 ‰ ; T 单位为 K; 相关系数 $R^2 = 0.94$ 。

对比前人的研究成果,结合理论计算与实验验证,KLUGE 等^[33]提出了 Δ_{47} 与 T 的关系式(适用于 20~250 °C,相关系数 $R^2=0.99$):

$$\Delta_{47} = 0.98 \left(-\frac{3.407 \times 10^9}{T^4} + \frac{2.365 \times 10^7}{T^3} - \frac{2.607 \times 10^3}{T^2} - \frac{5.88}{T} \right) + 0.293 (\pm 0.04) \quad (10)$$

1.4 动力学模型

PASSEY 等^[30]第一次尝试利用实验对团簇同位素重排速率与温度的关系进行定量研究。他们加热具有相对高 Δ_{47} 值的方解石,观测到随着温度的逐步升高, Δ_{47} 值初始变化缓慢,后迅速变化。由此提出了一个缺陷退火模型来描述 Δ_{47} 值的迅速变化,利用实验结果来约束阿伦尼乌斯参数,用以描述在地质时间尺度上温度与团簇同位素重排反应的关系。目前,常用的碳酸盐团簇同位素重排动力学模型包括:一阶近似模型、短暂缺陷/平衡缺陷模型和配对重排/扩散模型^[23,30-31,34]。前面 2 个模型都是基于通过晶体的缺陷(特别是点缺陷)进行固体扩散的假设,而后的晶格缺陷假设仅仅考虑了 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键的反应过程。

1.4.1 一阶近似模型

一阶近似模型(first-order approximation model)假设 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 重排是由“平衡”缺陷造成的。PASSEY 等^[30]通过对二叠系腕足类化石和光性方解石长时间持续加热的实验分析,认为其遵循以下关系式:

$$\ln \left(\frac{\Delta'_{47} - \Delta_{47}^{\text{eq}}}{\Delta_{47}^{\text{init}} - \Delta_{47}^{\text{eq}}} \right) = -t k_0 e^{-\frac{E_a}{R_g T}} \quad (11)$$

式中: Δ'_{47} 是样品在温度 T 、持续时间 t 下的 Δ_{47} 值, Δ_{47}^{eq} 是平衡 Δ_{47} 值, $\Delta_{47}^{\text{init}}$ 是初始温度下的 Δ_{47} 值,频率因子 k_0 和活化能 E_a 是矿物的阿伦尼乌斯参数, R_g 是气体常数。 Δ'_{47} 和 $\Delta_{47}^{\text{init}}$ 由质谱仪测得, Δ_{47}^{eq} 由下式估计得到:

$$\Delta_{47}^{\text{eq}} = \frac{-3.407 \times 10^9}{T^4} + \frac{2.365 \times 10^7}{T^3} - \frac{-2.607 \times 10^3}{T^2} - \frac{5.88}{T} + 0.268 \quad (12)$$

1.4.2 短暂缺陷/平衡缺陷模型

考虑到实验初期反应 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键重排为非一阶反应,HENKES 等^[31]提出了新的模型——短暂缺陷/平衡缺陷模型(transient defect/equilibrium defect model)。该模型认为 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键重排是由“短暂”缺陷和“平衡”缺陷共同造成的。其中“平

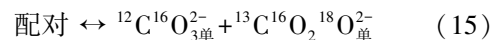
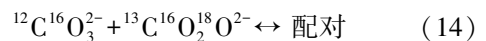
衡”缺陷的定量分析在一阶近似反应模型中已讨论,有着相同的阿伦尼乌斯参数。除去“平衡”缺陷的影响,即“短暂”缺陷的影响。HENKES 等^[31]通过对二叠系腕足类化石和光性方解石长时间持续加热的实验分析,认为其遵循以下关系式:

$$\ln \left(\frac{\Delta'_{47} - \Delta_{47}^{\text{eq}}}{\Delta_{47}^{\text{init}} - \Delta_{47}^{\text{eq}}} \right) = -t K_c e^{-\frac{E_c}{R_g T}} + \left(e^{-\frac{K_d}{R_g T}} - 1 \right) \frac{K_d e^{-\frac{E_d}{R_g T}}}{K_2 e^{-\frac{E_2}{R_g T}}} \quad (13)$$

式中: K_c 和 E_c 分别代表平衡缺陷的频率因子和活化能; K_d 和 E_d 分别代表短暂缺陷的频率因子和活化能; K_2 和 E_2 分别代表短暂缺陷退火速率的频率因子和活化能。确定了阿伦尼乌斯参数(E_a 和 K_0),利用一阶近似模型或短暂缺陷/平衡缺陷模型,便可模拟具体时间、温度时 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键重排率,即 Δ_{47} 值。

1.4.3 配对重排/扩散模型

配对重排/扩散模型的假设与以上 2 个模型的晶格缺陷假设不尽相同,晶格缺陷假设仅仅考虑了 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键的反应过程。但事实上,2 个单取代稀有同位素分子只有在二者相邻的状况下才可发生反应。可能在某一方解石中 2 个单取代稀有同位素分子相距很远,需要在一定温度下经过自由扩散才能与另一个单取代稀有同位素分子相遇,然后发生配对反应。基于此假设,构建了一套水分子间复杂的扩散反应动力模型,其将稀有同位素之间的扩散行为与反应动力学联合起来^[35]。STOLPER 等^[34]将该模型进行优化,并应用到碳酸盐团簇同位素之上。简言之,该模型假设了 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-}$ 与 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}^{2-}$ 两个单稀有元素取代基反应形成 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键需考虑扩散和配对的 2 个步骤,如公式(14-15)所示。



2 团簇同位素用于热史恢复的进展

国内外众多学者利用古生物化石、灰岩、白云岩中碳酸盐团簇同位素 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键重排程度,应用合适的团簇同位素热史模型来进行 $T(\Delta_{47})$ 的计算并与实测值进行拟合,以此来模拟地层所经历的热演化史^[24-27,36-40]。

2.1 热史恢复基本原理

PASSEY 等^[30]第一次尝试对团簇同位素重排率与温度的关系进行定量研究,研究表明在时间超过百万年、温度超过 100~120 °C 的条件下,方解石将发生 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键的重排及 Δ_{47} 值的变化。对

于不同的方解石, HENKES 等^[31]用阿伦尼乌斯参数确定的数学模型, 根据热史预测沉积盆地中仅受埋藏温度影响的大理石、热液方解石和腕足类化石的 Δ_{47} 值, 与实测 Δ_{47} 值大致相同, 表明 Δ_{47} 和 $T(\Delta_{47})$ 与反应时间和温度有关, 即碳酸盐团簇同位素可作为古温标恢复碳酸盐岩层系的热史。

HENKES 等^[31]假设了一个简单的埋藏—剥蚀的热史路径(图 2a), 点①到④为埋藏过程, 温度增加, 点④处温度达到最高; 点④到⑦为剥蚀抬升过程, 温度降低, 点⑦返回初始温度。在对仅受温度影响的方解石样品应用一阶近似模型预测的 $T(\Delta_{47})$ —埋藏温度图中(图 2b): 点①到②, 早期埋藏过程中未发生 ^{13}C — ^{18}O 键的重排, $T(\Delta_{47})$ 无变化; 点②到③, 样品进一步埋藏, 温度升高, ^{13}C — ^{18}O 键开始重排, $T(\Delta_{47})$ 开始升高; 点③到④, ^{13}C — ^{18}O 键继续重排, $T(\Delta_{47})$ 与埋藏温度达到平衡; 点④到⑤, 剥蚀抬升过程开始, 埋藏温度降低, $T(\Delta_{47})$ 保持与埋藏温度的平衡; 点⑤到⑥, ^{13}C — ^{18}O 键重排仍在进行, 但速率减慢, $T(\Delta_{47})$ 与埋藏温度不再平衡; 点⑥到⑦, 样品抬升至露头, 温度恢复为初始温度, ^{13}C — ^{18}O 键重排在点⑥终止, $T(\Delta_{47})$ 值“封闭”, 不再变化。注意, 若埋藏温度未达到点②处 (^{13}C — ^{18}O 键重排激活临界温度点), 那么该一阶近似模型对于埋藏温度的预测无效。

HUNTINGTON 等^[41]在 HENKES 等^[31]的基础上, 进一步研究了 $T(\Delta_{47})$ —埋藏温度的关系(图 3), 分析认为 ^{13}C — ^{18}O 键重排开始和重排结束(封闭)的临界温度值取决于样品的升温、降温速率(图 3a)。随着升温速率的增大, ^{13}C — ^{18}O 键重排开始的临界温度(点②)增大, 即重排开始曲线(点②至③)向后延迟; 随着降温速率的增大, ^{13}C — ^{18}O 键重排结束的临界温度(点⑤)增大, 即重排封闭

曲线前置(图 3c)。最高埋藏温度小于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, ^{13}C — ^{18}O 键未发生重排, Δ_{47} 值变化可忽略不计。随着最高埋藏温度的升高, Δ_{47} 值对埋藏时间和温度的敏感性增加(图 3f), 表明碳酸盐团簇同位素古温标适用于最高古温度超过 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最高古温度越大 ($100\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$), Δ_{47} 值恢复热历史的准确性越高。

SHENTON 等^[24]首先建立了碳酸盐团簇同位素的热史演化模型 (THRMs 模型)^[24], 他们利用 PASSEY 等^[30]提出的一阶近似模型和 HENKES 等^[31]提出的短暂缺陷/平衡缺陷模型, 将漫长的地质历史时期分为一个个时间区间, 每个小区间设置为 1 Ma , 将每 1 Ma 设置为一个时间步长, 依次计算每个步长 ^{13}C — ^{18}O 的重排演化程度, 将所得到的结果作为下一次计算步长的初始值, 以此来正演 $T(\Delta_{47})$ 在地质历史时间当中的变化规律。徐秋晨等^[26]选取了塔里木盆地与四川盆地多口钻井受后期成岩作用影响较弱的碳酸盐岩样品, 进行团簇同位素古温标 (Δ_{47}) 测试与分析, 探讨了不同岩性的深层自然演化碳酸盐岩样品 Δ_{47} 温度的意义、方解石团簇同位素 ^{13}C — ^{18}O 键固态重排规律以及沉积盆地热历史对不同岩性团簇同位素的影响; 确定了自然演化方解石团簇同位素 ^{13}C — ^{18}O 键固态重排的“封闭温度”不高于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热力学“平衡温度”不低于 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 对高温热历史 ($>120\text{ }^{\circ}\text{C}$) 有较好的敏感性。

2.2 国外研究实例

SHENTON 等^[24]和 HENKES 等^[31]均采集了美国内华达州箭峡的 Bird Spring 组露头腕足类化石样品, 并通过样品的碳酸盐团簇同位素结合一阶近似模型来恢复盆地热历史(图 4)。HENKES 等^[31]通过设置多个碳酸盐团簇同位素重排—埋藏温度

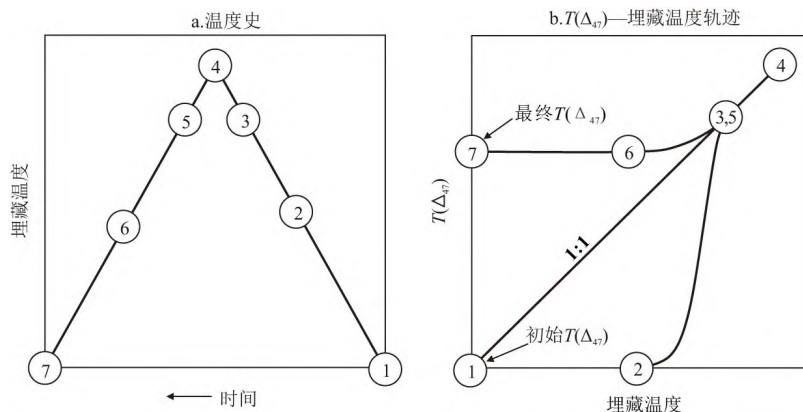


图 2 一阶近似模型预测的 $T(\Delta_{47})$ —埋藏温度图^[31]

Fig.2 Schematic diagram of $T(\Delta_{47})$ -burial T trajectories predicted by first-order approximation model

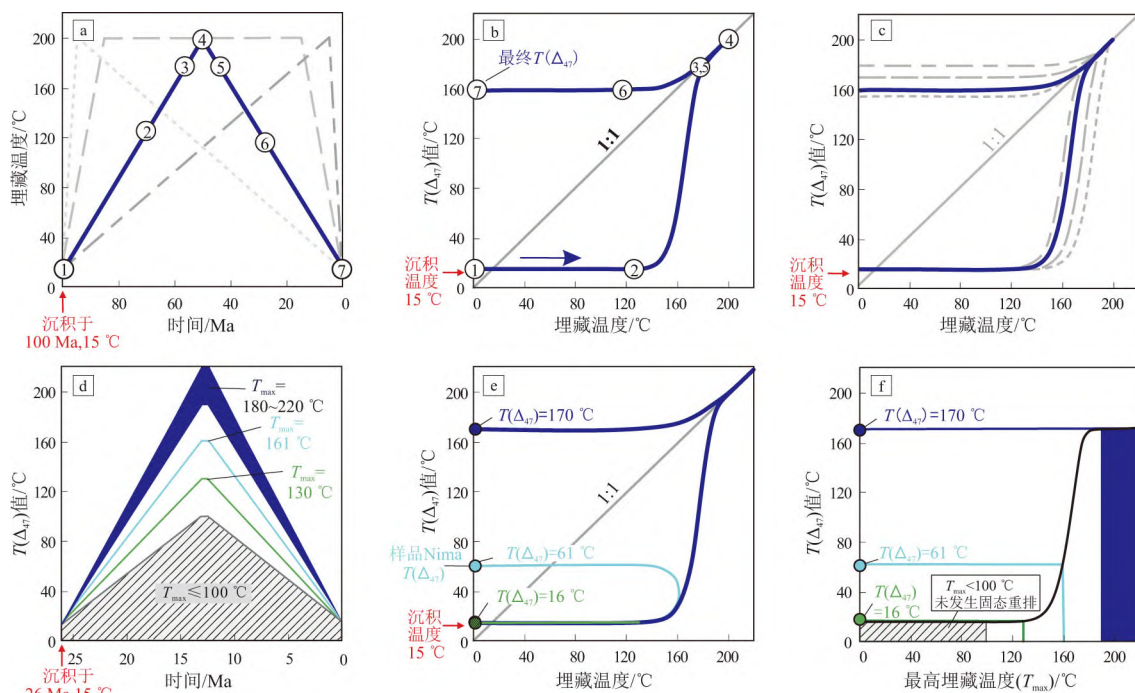


图 3 热史路径和最高古温度对碳酸盐中 ^{13}C - ^{18}O 键重排和 $T(\Delta_{47})$ 值的影响示意^[41]

Fig.3 Impact of thermal history path and maximum paleotemperature on ^{13}C - ^{18}O bond reordering and $T(\Delta_{47})$ in carbonate

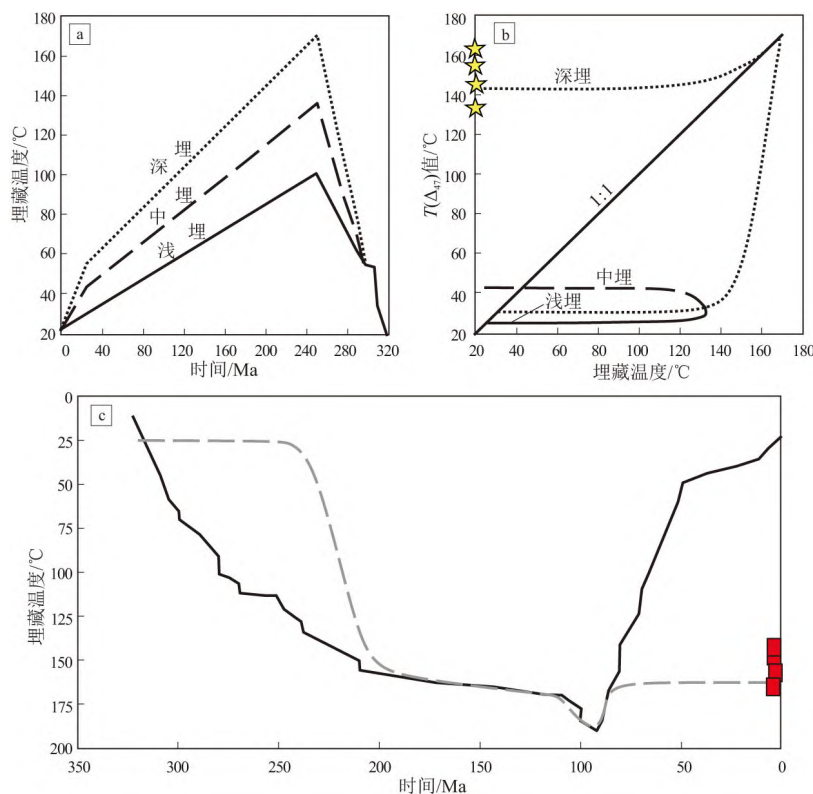


图 4 美国内华达州箭峡 Bird Spring 组腕足化石团簇同位素热史恢复结果
图 4a, 4b 据文献[31], 4c 据文献[24]。

Fig.4 Thermal history reconstructed by clumped isotope of brachiopod fossil
from Bird Spring Formation in Arrow Canyon, Nevada, USA

路径(图 4a), 认为“深”埋藏温度路径在模拟中达到了 $T(\Delta_{47})$ 与埋藏环境的热平衡, 并且团簇同位素温度只与“深”埋藏温度路径预测结果吻合(图

4b)。SHENTON 等^[24]的模拟结果(图 4c)表明, 样品的最大埋藏温度在 175 °C 左右, 根据温度演化史预测的 $T(\Delta_{47})$ 值与埋藏温度达到了平衡, 因为样

品经历了足够高的埋藏温度,且温度持续了一定的时间,使得样品达到了 ^{13}C — ^{18}O 键重排平衡。两者的模拟结果所得到的美国内华达州箭峡样品的最大埋藏温度相近,因此认为碳酸盐团簇同位素可以恢复研究区的最大埋藏温度。

MANGENOT 等^[36]将碳酸盐团簇同位素(约束温度)和U-Pb定年(约束时间)结合,精细揭示了巴黎盆地碳酸盐岩层系的古温度演化史,为沉积盆地热历史恢复提供了新思路。NAYLOR 等^[25]通过联合镜质体反射率与白云岩、方解石团簇同位素研究了特拉华盆地的古温度。由于所有钻井样品的团簇同位素温度都高于现今地层温度,表明样品经历了更高的古温度。在埋藏史的基础上(图5a),依据地温梯度正演不同路径的热历史,直到和实测团簇同位素温度一致时,代表样品经历的真实热史,在最佳拟合地温梯度 $32\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$ 下的 $T(\Delta_{47})$ 演化路径与实测数据一致(图5b),且利用团簇同位素得到的地温梯度与镜质体反射率得到的结果基本一致。

2.3 国内研究实例

2.3.1 塔里木盆地

塔里木盆地的热史近期已有重要的研究进展,基本明确了盆地各构造单元尤其是台盆区寒武纪以来的热流演化过程^[44-47]。现有的研究表明,二叠纪的岩浆活动对盆地的热史会产生影响,导致该

时期热流值的增高^[44-51]。根据常规古温标有时很难反映出这种较小的热异常。利用团簇同位素古温标则可以较好地解决这一问题。

我们利用碳酸盐团簇同位素一阶近似模型模拟了塔中北部斜坡带TZ35井上奥陶统(5 619 m)和下奥陶统(5 997 m)灰岩的 $T(\Delta_{47})$ 演化路径(图6)^[52]。从模拟结果来看,TZ35井中下奥陶统碳酸盐岩的碳酸盐团簇同位素 $T(\Delta_{47})$ 在二叠纪开始发生显著变化, $T(\Delta_{47})$ 开始显著变化的时间与二叠纪火成岩入侵时间基本重合,说明碳酸盐团簇同位素的大量重排是在火成岩入侵持续经历高温的影响下发生的。下奥陶统5 997 m处灰岩二叠纪峰值温度达到约 $160\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$,使得碳酸盐团簇同位素迅速进入大量重排阶段。上奥陶统5 619 m处灰岩在二叠纪初期 $T(\Delta_{47})$ 也有细微变化,但二叠纪的峰值温度对碳酸盐团簇同位素重排影响不大。

图7是利用碳酸盐团簇同位素古温标的交换/扩散模型,模拟塔北顺托果勒地区ST1井的奥陶系热史路径,揭示出顺托果勒地区二叠纪岩浆活动热事件的效应,奥陶系最高温度的上限可达 $170\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[27,53]。ST1井的泥晶基质和胶结物的表现 $T(\Delta_{47})$ 分别为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $177\text{ }^{\circ}\text{C}$,对应于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 模拟结果之间的范围。此外,通过多期次碳酸盐胶结物的碳酸盐矿物U-Pb和团簇同位素数

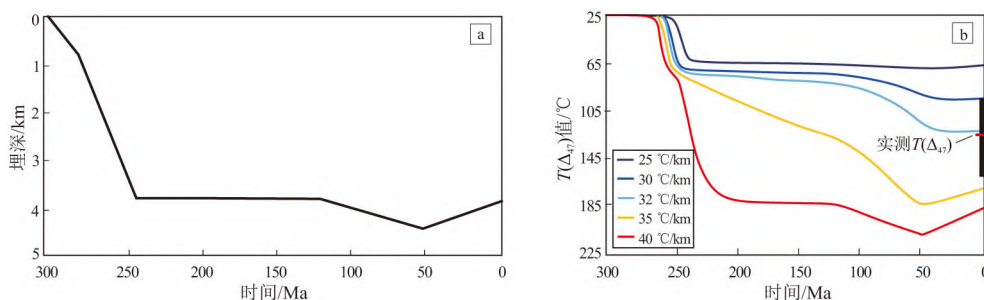


图5 美国特拉华盆地不同地温梯度最佳拟合路径模拟^[25]

a 图为埋藏史; b 图为不同地温梯度下 $T(\Delta_{47})$ 演化曲线,黑带表示95%可信度。

Fig.5 Best fitting path of different geothermal gradients in Delaware Basin, USA

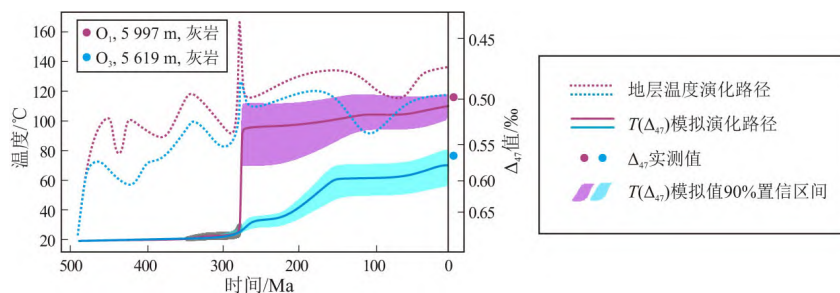


图6 塔中北部斜坡构造带TZ35井碳酸盐团簇同位素温度模拟^[52]

Fig.6 Modeling results of carbonate clumped isotope temperature in well TZ35 on the northern slope of Tazhong Uplift

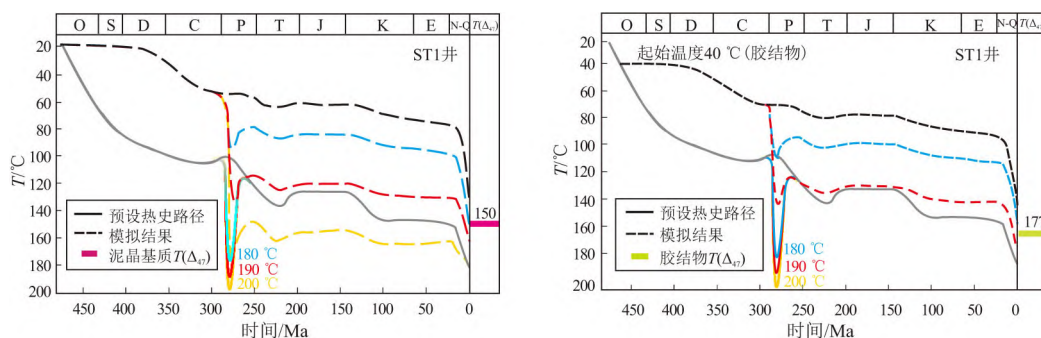


图 7 利用交换/扩散模型模拟的塔里木盆地顺托果勒地区团簇同位素温度热模拟结果^[27]

Fig.7 Thermal modeling results of clumped isotope temperature in Shuntuoguole area, Tarim Basin using exchange-diffusion model

据,可以恢复盆地古老层系奇格布拉克组基于同位素年龄和团簇同位素温度约束的构造—埋藏史曲线^[54],为理解区域构造地质背景控制下孔隙改造事件、成孔效应提供了基础。

2.3.2 四川盆地

四川盆地的热史与塔里木盆地差异较大^[44],由于盆地整体在早白垩世末期开始抬升,盆地在此次构造抬升前达到了最高的温度。同时,对于古老层系(震旦系—寒武系)的沉积埋藏史重建是恢复盆地整体热史的基础。

我们利用交换/扩散模型进行模拟计算结果表明,川东地区二叠系茅口组经历中三叠世、晚三叠世和晚白垩世 3 次抬升降温,地层温度在晚白垩世抬升前达到最大。在早三叠世,茅口组达到 100~120 °C,开始固态重排作用,之后由于地层温度的不断升高, $T(\Delta_{47})$ 亦呈阶梯式上升,并于晚白垩世时地层温度最大,样品的最高古温度在 213~225 °C;此时, $T(\Delta_{47})$ 也相应达到最大值,之后由于地层大规模抬升降温, $T(\Delta_{47})$ 不断降低,并最终稳定在现今实测团簇同位素温度附近(图 8)。

选取四川盆地普光气田二叠系和三叠系灰岩

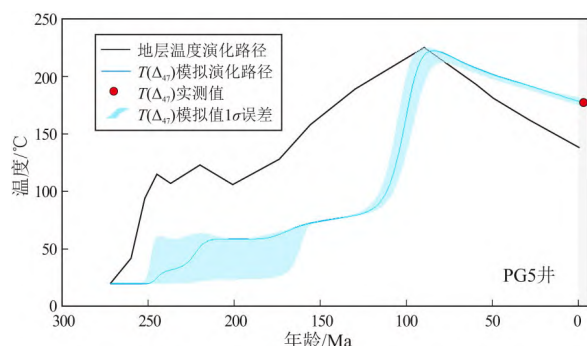


图 8 川东二叠系茅口组钻井样品团簇同位素对地层温度的热模拟结果

Fig.8 Thermal modeling results of clumped isotope of drilling sample from Permian Maokou Formation in eastern Sichuan Basin on strata temperature

和白云岩,利用团簇同位素固态重排模型和镜质组反射率 $EasyR_o$ 模型进行对比约束,恢复了地层的最高埋藏温度^[38]。图 9 是利用固态重排模型模拟的普光气田白云岩团簇同位素温度 $T(\Delta_{47})$ 演化过程^[55]。图 9 中假定白云石结晶温度在 250 Ma 为 30 °C 和 40 °C,最大埋藏温度分别达到 180、200、220、240 °C,在随后的抬升事件中降至 110 °C。

另有学者通过四川盆地震旦系灯影组镜下多次碳酸盐胶结物,进行碳酸盐岩原位 U-Pb 测年和团簇同位素测温,建立了四川盆地震旦系灯影组基于 U-Pb 年龄和团簇同位素温度约束的构造—埋藏史曲线(图 10)^[56-57]。同时基于得到的构造—埋藏史曲线,认为灯影组气藏经历了志留纪石油聚集、二叠纪石油聚集、燕山—喜马拉雅期天然气持续聚集和调整 3 个阶段。程开虎等^[58]对川中地区灯影组碳酸盐岩地层不同产状白云岩进行团簇同位素测试和碳酸盐岩原位 U-Pb 定年,通过固态重排模型恢复不同产状白云岩的成岩温度,利用得到的成岩时间和温度对前人恢复出的热演化史进行限定,量化研究区的热演化史。LU 等^[39]通过对川中地区侏罗系—震旦系碳酸盐岩地层进行团簇同位素测试,联合镜质组反射率重建了侏罗系—震旦系的热历史,认为震旦系受到震旦纪—寒武纪和志留纪—泥盆纪两期独立的热液活动影响。PAN 等^[59]利用 U-Pb 年代学、团簇同位素测温法和常规同位素和元素地球化学,在绝对时间框架内揭示四川盆地西北部中二叠统碳酸盐岩成岩作用和孔隙度演化与盆地尺度构造/流体流动事件的相关性,并认为川西北中二叠统白云岩的成因与峨眉山火山事件无关。

3 存在问题

碳酸盐团簇同位素作为一种新兴的古温标,在碳酸盐岩地层热史恢复中展现出了巨大的潜力。目

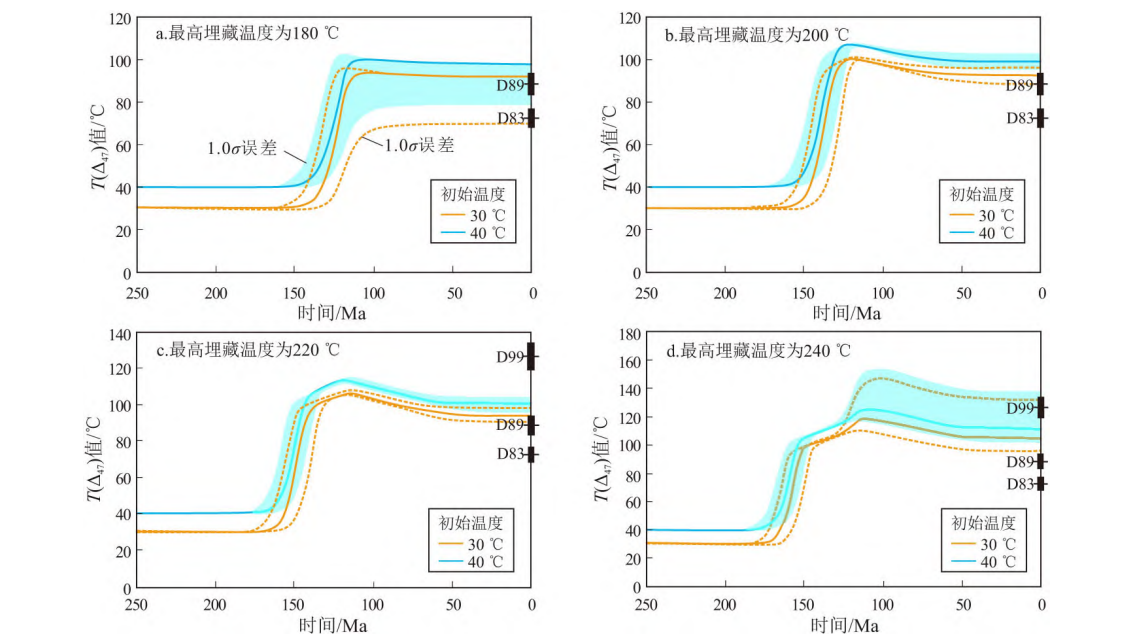


图 9 四川盆地普光气田白云岩团簇同位素温度演化过程^[55]
D83、D89 和 D99 分别代表白云石样品的 $T(\Delta_{47})$ 及其误差。

Fig.9 Evolution of clumped isotope temperature of dolostone from Puguang Gas Field, Sichuan Basin

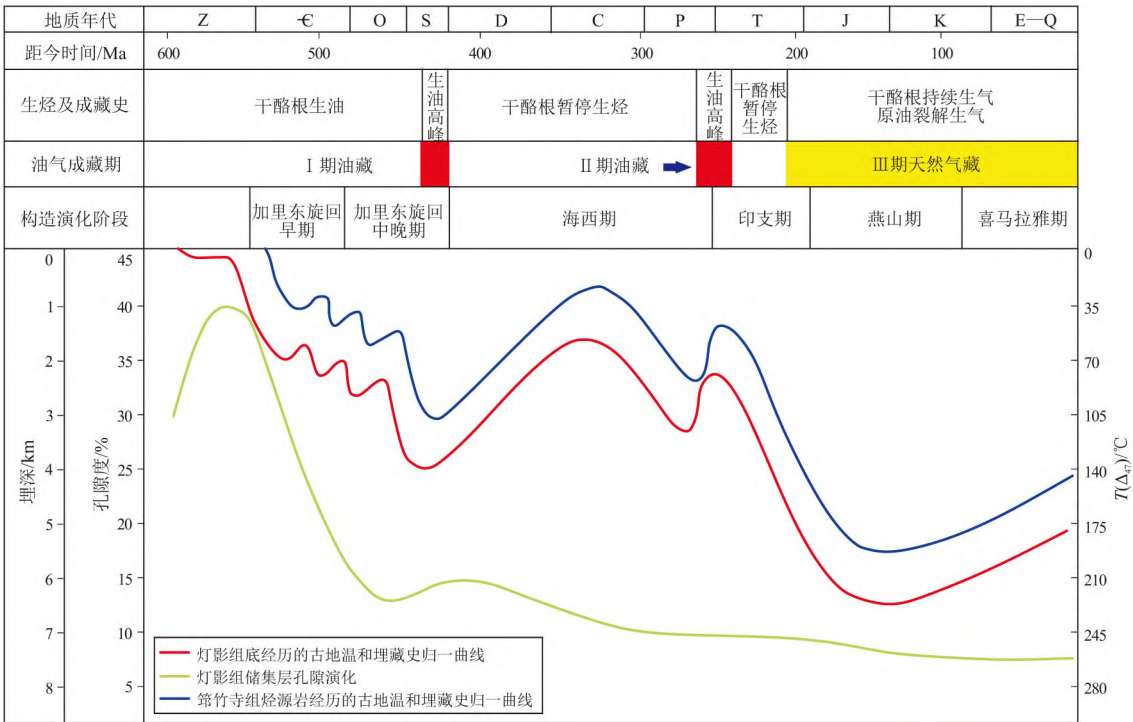


图 10 基于包裹体宿主矿物年龄、团簇同位素温度约束的川中古隆起震旦系灯影组温度演化^[57]
Fig.10 Temperature evolution of Sinian Dengying Formation in paleo-uplift in central Sichuan Basin based on the constraints of the age of the host mineral of the inclusion and the clumped isotope temperature

前,认为碳酸盐团簇同位素(Δ_{47})的影响因素包括以下几方面:(1)碳酸盐矿物本身,包括碳酸盐形成的 pH、矿物学性质(阳离子组成、晶体结构)和沉淀速率;(2)成岩作用,主要为重结晶作用;(3)碳酸盐团簇同位素实验分析方法,例如酸溶温

度、样品分量、磷酸制备方法及 CO_2 净化方法, Δ_{47} 数据处理,包括酸溶温度校正因子的选择、对 $\delta^{13}\text{C}$ 数据测定中 ^{17}O 校正参数的选择、MAT253 质谱仪中非线性和断键/重组对校正公式的影响等;(4)沉积埋藏过程中升温、降温速率的影响。

碳酸盐阳离子的排序反映了晶格结构中 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 交替层与 CO_3^{2-} 团的分散程度。具有不同阳离子排序的碳酸盐具有不同的晶体结构。国外学者的大量研究表明,相比温度、成岩作用和实验分析误差,碳酸盐岩形成的 pH、矿物学性质(形成机理、阳离子顺序、 Mg/Ca 比、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$)、沉淀速率似乎不显著影响矿物晶格中的 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键,即不影响碳酸盐岩的 Δ_{47} 值^[22,24,60-63]。

3.1 碳酸盐团簇同位素古温标缺少演化定量模式

目前碳酸盐团簇同位素主要用于古气候和古海水温度的研究^[2-3,13,64]。在恢复碳酸盐岩层系热史方面的研究刚刚起步,研究薄弱。国外学者大多利用露头的生物化石与实验室合成碳酸盐岩进行碳酸盐团簇同位素分析和盆地热史恢复研究,埋藏模式单一(埋藏—抬升至露头),未经过大量实验数据和地质数据的积累、检测和修正,建立的碳酸盐团簇同位素热史恢复模型对于相对高温($>180\text{ }^{\circ}\text{C}$)的热史恢复还存在着问题。尤其是演化模式研究较弱,对于 Δ_{47} 和 $T(\Delta_{47})$ 与埋藏温度的关系尚不明晰。仍需针对团簇同位素固态重排理论进行深入研究,并结合大量的地质数据不断优化理论模型。通过与其他古温标,如镜质体反射率、沥青反射率等联合使用,从而弥补碳酸盐团簇同位素在热史恢复方面的不足^[25,52-53,65-66]。

3.2 重结晶作用

目前国内外许多学者研究成岩作用对于碳酸盐团簇同位素的影响,其中影响最大的是重结晶作用。相比于传统碳氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$,碳酸盐团簇同位素对重结晶的作用更为敏感,导致 Δ_{47} 值不断变化,但是目前对于发生改变的条件还不太明确。重结晶会导致矿物当中不同离子、同位素成分进行交换,伴随着矿物结构、构造以及微量元素发生变化。重结晶对于沉积盆地热历史的恢复有着消极的影响,因为一旦发生重结晶,岩石之前所经历的热历史信息将会被抹去,只保留重结晶之后的温度信息^[8,20]。大量国外学者通过化学反应理论和实验分析认为成岩作用和水岩反应对碳酸盐团簇同位素影响较大,也利用这一影响研究了碳酸盐重结晶作用事件和重结晶温度。但碳酸盐岩在地质过程中经历了复杂的成岩作用,很多化学反应过程特别是重结晶作用对 Δ_{47} 的影响尚不明晰。虽然已有研究分析了碳酸盐重结晶作用与 Δ_{47} 之间的关系^[67-68],但是不同成岩环境体系对碳酸盐重结晶作用仍具有十分重要的影响,因此需要将精确的碳酸盐岩 U-Pb 定年结合元素、同位素分析来判

断碳酸盐岩样品的重结晶程度^[36-37,42-43,54,56-58],从而排除重结晶作用对热史恢复的影响。

3.3 沉积埋藏温度变化速率

沉积埋藏以及抬升过程中地层的温度变化快慢,也对碳酸盐团簇同位素的热演化造成了非常大的影响。HUNTINGTON 等^[12,41]通过对碳酸盐岩进行加热实验和动力学理论分析,认为升温、降温速率将影响碳酸盐 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键的重排。LLOYD 等^[69]通过加热实验研究了加热以及冷却速率对碳酸盐团簇同位素重排的影响,他们发现温度变化的速率越快, $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键越不易于重排,从而导致重排开始的门限温度以及结束时的完全重排的温度相应增大。这是由于碳酸盐团簇同位素的重排一方面需要足够高的温度,目前研究表明方解石重排的门限温度大约为 $100\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$,白云石开始重排的温度约为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$;另一方面也需要足够的时间,在微观化学反应动力学层面下, $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键中同位素的置换为可逆反应,而且反应的效率极低,虽然足够高的温度对其影响较大,但是时间效应也是其重要的决定因素。升温或者冷却过快会导致碳酸盐团簇同位素没有足够的时间来进行重排,从而在热史恢复时需要更高的温度来进行补偿,因此,加深对于沉积盆地基础地质情况的认识,是利用团簇同位素进行热史研究的重要基础。

4 结论与讨论

团簇同位素是指自然出现的、包含一个以上稀有同位素原子的同位素体,团簇同位素是近十年来兴起的一种稳定同位素测温手段,已经在古气候变化、浅层地壳成岩和低变质作用、古海拔、古海水温度、生物温度计和灭绝的脊椎动物体温等方面得到了应用。碳酸盐团簇同位素作为一种新兴的古温标,在碳酸盐岩地层热历史恢复中展现出了巨大的潜力。国内外众多学者利用古生物化石、灰岩、白云岩中碳酸盐团簇同位素 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 键重排程度,应用合适的团簇同位素热史模型来进行 $T(\Delta_{47})$ 的计算并与实测值进行拟合,以此来模拟地层所经历的热演化史。

国内学者已将该方法较好地应用于塔里木和四川海相盆地的热史和古老层系构造—埋藏史重建。但由于演化模式的不成熟、重结晶作用以及沉积埋藏过程中升温、降温速率等因素的影响,限制了团簇同位素在热史恢复方面的发展。不过随着碳酸盐岩 U-Pb 定年的发展,以及其他古温标的不断完善,碳酸盐团簇同位素和 U-Pb 定年以及其他

古温标的相互联合来精确重建海相盆地热史将会是下一步的发展方向。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

作者贡献/Authors' Contributions

邱楠生和刘鑫负责论文撰写和修改及图件清绘,徐秋晨、常青参与论文写作;刘鑫、熊昱杰、刘雨晨负责塔里木和四川盆地团簇同位素热史恢复的研究;所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。

QIU Nansheng and LIU Xin drafted and revised the manuscript and drew the diagrams. XU Qiuchen and CHANG Qing participated in drafting the manuscript. The thermal history of the Tarim and Sichuan basins were modelled by LIU Xin, XIONG Yujie and LIU Yuchen, using clumped-isotope thermal indicators. All the authors have read the last version of paper and consented for submission.

参考文献:

- [1] EILER J M. "Clumped-isotope" geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 262(3/4): 309–327.
- [2] CAME R E, EILER J M, VEIZER J, et al. Coupling of surface temperatures and atmospheric CO₂ concentrations during the Palaeozoic era[J]. *Nature*, 2007, 449(7159): 198–201.
- [3] FINNEGAN S, BERGMANN K, EILER J M, et al. The magnitude and duration of Late Ordovician–Early Silurian glaciation[J]. *Science*, 2011, 331(6019): 903–906.
- [4] GARZIONE C N, HOKE G D, LIBARKIN J C, et al. Rise of the Andes[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1304–1307.
- [5] VANDEVELDE J H, BOWEN G J, PASSEY B H, et al. Climatic and diagenetic signals in the stable isotope geochemistry of dolomitic paleosols spanning the Paleocene–Eocene boundary[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 109: 254–267.
- [6] WANG Yang, PASSEY B, ROY R, et al. Clumped isotope thermometry of modern and fossil snail shells from the Himalayan–Tibetan Plateau: implications for paleoclimate and paleoelevation reconstructions[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2021, 133(7/8): 1370–1380.
- [7] LOPEZ-MALDONADO R, BATEMAN J B, ELLIS A, et al. Paleoclimate changes in the Pacific northwest over the past 36,000 years from clumped isotope measurements and model analysis[J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2023, 38(2): e2021PA004266.
- [8] HUNTINGTON K W, BUDD D A, WERNICKE B P, et al. Use of clumped-isotope thermometry to constrain the crystallization temperature of diagenetic calcite[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2011, 81(9): 656–669.
- [9] BRENNER D C, PASSEY B H, HOLDER R M, et al. Clumped-isotope geothermometry and carbonate U–Pb geochronology of the Alta stock metamorphic aureole, Utah, USA: insights on the kinetics of metamorphism in carbonates[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2021, 22(4): e2020GC009238.
- [10] TEMOVSKI M, RINYU L, FUTÓ I, et al. Combined use of conventional and clumped carbonate stable isotopes to identify hydrothermal isotopic alteration in cave walls[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 9202.
- [11] GHOSH P, ADKINS J, AFEEK H, et al. ¹³C–¹⁸O bonds in carbonate minerals: a new kind of paleothermometer[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(6): 1439–1456.
- [12] HUNTINGTON K W, SAYLOR J, QUADE J, et al. High late Miocene–Pliocene elevation of the Zhadabasin, southwestern Tibetan plateau, from carbonate clumped isotope thermometry[J]. *GSA Bulletin*, 2015, 127(1/2): 181–199.
- [13] QUADE J, EILER J, DAËRON M, et al. The clumped isotope geothermometer in soil and paleosol carbonate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 105: 92–107.
- [14] NING Zijie, ZHANG Laiming, HUNTINGTON K W, et al. The burial and exhumation history of the Liuqu Conglomerate in the Yarlung Zangbo suture zone, southern Tibet: insights from clumped isotope thermometry[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, 174: 205–217.
- [15] XIONG Zhongyu, DING Lin, SPICER R A, et al. The early Eocene rise of the Gonjo Basin, SE Tibet: from low desert to high forest[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 543: 116312.
- [16] CUMMINS R C, FINNEGAN S, FIKE D A, et al. Carbonate clumped isotope constraints on Silurian ocean temperature and seawater δ¹⁸O[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 140: 241–258.
- [17] THIAGARAJAN N, ADKINS J, EILER J. Carbonate clumped isotope thermometry of deep-sea corals and implications for vital effects[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(16): 4416–4425.
- [18] PRICE G D, BAJNAI D, FIEBIG J. Carbonate clumped isotope evidence for latitudinal seawater temperature gradients and the oxygen isotope composition of Early Cretaceous seas[J]. *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2020, 552: 109777.
- [19] MECKLER A N, SEXTON P F, PIASECKI A M, et al. Cenozoic evolution of deep ocean temperature from clumped isotope thermometry[J]. *Science*, 2022, 377(6601): 86–90.
- [20] SUAREZ M B, PASSEY B H. Assessment of the clumped isotope composition of fossil bone carbonate as a recorder of subsurface temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 140: 142–159.
- [21] EAGLE R A, SCHAUBLE E A, TRIPATI A K, et al. Body temperatures of modern and extinct vertebrates from ¹³C–¹⁸O bond abundances in bioapatite[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, 107(23): 10377–10382.
- [22] EAGLE R A, TÜTKEN T, MARTIN T S, et al. Dinosaur body temperatures determined from isotopic (¹³C–¹⁸O) ordering in fossil biominerals[J]. *Science*, 2011, 333(6041): 443–445.
- [23] HENKES G A, PASSEY B H, WANAMAKER JR A D, et al. Carbonate clumped isotope compositions of modern marine mollusk and brachiopod shells[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 106: 307–325.
- [24] SHENTON B J, GROSSMAN E L, PASSEY B H, et al. Clumped

- isotope thermometry in deeply buried sedimentary carbonates; the effects of bond reordering and recrystallization [J]. *GSA Bulletin*, 2015, 127(7/8): 1036–1051.
- [25] NAYLOR H N, DEFLIESE W F, GROSSMAN E L, et al. Investigation of the thermal history of the Delaware Basin (West Texas, USA) using carbonate clumped isotope thermometry [J]. *Basin Research*, 2020, 32(5): 1140–1155.
- [26] 徐秋晨, 邱楠生, 刘雯, 等. 利用团簇同位素恢复沉积盆地热历史的探索[J]. *科学通报*, 2019, 64(5/6): 566–578.
- XU Qiuchen, QIU Nansheng, LIU Wen, et al. Reconstructing the basin thermal history with clumped isotope [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2019, 64(5/6): 566–578.
- [27] 刘雨晨, 邱楠生, 常健, 等. 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[J]. *地球物理学报*, 2020, 63(2): 597–611.
- LIU Yuchen, QIU Nansheng, CHANG Jian, et al. Application of clumped isotope thermometry to thermal evolution of sedimentary basins: a case study of Shuntuoguole area in Tarim Basin [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2020, 63(2): 597–611.
- [28] EILER J M. ‘Clumped’ isotope geochemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(18): A156.
- [29] SCHAUBLE E A, GHOSH P, EILER J M. Preferential formation of ^{13}C – ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(10): 2510–2529.
- [30] PASSEY B H, HENKES G A. Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 351–352: 223–236.
- [31] HENKES G A, PASSEY B H, GROSSMAN E L, et al. Temperature limits for preservation of primary calcite clumped isotope paleotemperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 139: 362–382.
- [32] AFFEK H P, EILER J M. Abundance of mass 47 CO_2 in urban air, car exhaust, and human breath [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(1): 1–12.
- [33] 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 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 157: 213–227.
- [34] STOLPER D A, EILER J M. The kinetics of solid-state isotope-exchange reactions for clumped isotopes: a study of inorganic calcites and apatites from natural and experimental samples [J]. *American Journal of Science*, 2015, 315(5): 363–411.
- [35] ZHANG Youxue. Diffusion in minerals and melts: theoretical background [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2010, 72(1): 5–59.
- [36] MANGENOT X, GASPARRINI M, GERDES A, et al. An emerging thermochronometer for carbonate-bearing rocks: $\Delta_{47}/(\text{U}-\text{Pb})$ [J]. *Geology*, 2018, 46(12): 1067–1070.
- [37] PAGEL M, BONIFACIE M, SCHNEIDER D A, et al. Improving-paleohydrological and diagenetic reconstructions in calcite veins and breccia of a sedimentary basin by combining Δ_{47} temperature, $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and U–Pb age [J]. *Chemical Geology*, 2018, 481: 1–17.
- [38] LI Pingping, ZOU Huayao, HAO Fang, et al. Using clumped isotopes to determine the origin of the Middle Permian Qixia Formation dolostone, NW Sichuan Basin, China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 122: 104660.
- [39] LU Chaojin, ZOU Huayao, WANG Guangwei, et al. Clumped isotopes of paired dolomite and calcite constraining alteration histories of ancient carbonate successions [J]. *Chemical Geology*, 2023, 617: 121264.
- [40] 柏雪. 湖泊中萝卜螺属壳体团簇同位素特征与温度重建[D]. 福州: 福建师范大学, 2021.
- BAI Xue. Clumped isotopic characteristics in the modern aquatic gastropod *Radix* and temperature reconstruction [D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2021.
- [41] HUNTINGTON K W, LECHLER A R. Carbonate clumped isotope thermometry in continental tectonics [J]. *Tectonophysics*, 2015, 647–648: 1–20.
- [42] MACDONALD J M, FAITHFULL J W, ROBERTS N M W, et al. Clumped-isotope palaeothermometry and LA–ICP–MS U–Pb dating of lava-pile hydrothermal calcite veins [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2019, 174(7): 63.
- [43] BRIGAUD B, BONIFACIE M, PAGEL M, et al. Past hot fluid flows in limestones detected by $\Delta_{47}-(\text{U}-\text{Pb})$ and not recorded by other geothermometers [J]. *Geology*, 2020, 48(9): 851–856.
- [44] QIU Nansheng, CHANG Jian, ZHU Chuanqing, et al. Thermal regime of sedimentary basins in the Tarim, Upper Yangtze and North China Cratons, China [J]. *Earth-Science Reviews*, 2022, 224: 103884.
- [45] LI Dan, CHANG Jian, QIU Nansheng, et al. The thermal history in sedimentary basins: a case study of the central Tarim Basin, Western China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2022, 229: 105149.
- [46] CHANG Jian, YANG Xin, QIU Nansheng, et al. Zircon (U–Th)/He thermochronology and thermal evolution of the Tarim Basin, Western China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2022, 230: 105210.
- [47] CHANG Jian, LI Dan, QIU Nansheng, et al. Differential thermal regimes of the Tarim and Sichuan Basins in China: implications for hydrocarbon generation and conservation [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2022, 96(4): 1308–1322.
- [48] LI Meijun, WANG Tieguan, CHEN Jianfa, et al. Paleo-heat flow evolution of the Tabei uplift in Tarim Basin, northwest China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2010, 37(1): 52–66.
- [49] QIU Nansheng, CHANG Jian, ZUO Yinhui, et al. Thermal evolution and maturation of Lower Paleozoic source rocks in the Tarim Basin, Northwest China [J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(5): 789–821.
- [50] CHANG Jian, QIU Nansheng, XU Wei. Thermal regime of the Tarim Basin, Northwest China: a review [J]. *International Geology Review*, 2017, 59(1): 45–61.
- [51] 李慧莉, 邱楠生, 金之钧, 等. 塔里木盆地的热史[J]. *石油与天然气地质*, 2005, 26(5): 613–617.
- LI Huili, QIU Nansheng, JIN Zhijun, et al. Geothermal history of Tarim Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2005, 26(5): 613–617.
- [52] 熊昱杰, 邱楠生, 李丹, 等. 碳酸盐团簇同位素约束下塔中隆

- 起奥陶系热历史[J]. 地球物理学报, 2023. doi: 10.6038/cjg2022Q0498.
- XIONG Yujie, QIU Nansheng, LI Dan, et al. Thermal history of the Ordovician in the Tazhong uplift under the constraint of carbonate clumped isotope [J]. Chinese Journal of Geophysics, 2023. doi: 10.6038/cjg2022Q0498.
- [53] CONG Fuyun, TIAN Jinqiang, HAO Fang, et al. A thermal pulse induced by a Permian mantle plume in the Tarim Basin, northwest China: constraints from clumped isotope thermometry and in situ calcite U-Pb dating [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2021, 126(4): e2020JB020636.
- [54] 沈安江, 胡安平, 郑剑锋, 等. 基于 U-Pb 同位素年龄和团簇同位素 (Δ_{47}) 温度约束的构造—埋藏史重建: 以塔里木盆地阿克苏地区震旦系奇格布拉克组为例 [J]. 海相油气地质, 2021, 26(3): 200–210.
- SHEN Anjiang, HU Anping, ZHENG Jianfeng, et al. Reconstruction of tectonic-burial evolution based on the constraints of laser in situ U-Pb date and clumped isotopic temperature: a case study from Sinian Qigebulak Formation in Akesu area, Tarim Basin [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2021, 26(3): 200–210.
- [55] LI Pingping, DUAN Jinbao, CHENG Zhongzhen, et al. Using clumped isotopes to reconstruct the maximum burial temperature: a case study in the Sichuan Basin [J]. Frontiers in Earth Science, 2021, 9: 759372.
- [56] 胡安平, 沈安江, 陈亚娜, 等. 基于 U-Pb 同位素年龄和团簇同位素 (Δ_{47}) 温度约束的四川盆地震旦系灯影组构造—埋藏史重建 [J]. 石油实验地质, 2021, 43(5): 896–905.
- HU Anping, SHEN Anjiang, CHEN Yana, et al. Reconstruction of tectonic-burial evolution history of Sinian Dengying Formation in Sichuan Basin based on the constraints of in-situ laser ablation U-Pb date and clumped isotopic thermometer (Δ_{47}) [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2021, 43(5): 896–905.
- [57] 沈安江, 赵文智, 胡安平, 等. 碳酸盐矿物定年和定温技术及其在川中古隆起油气成藏研究中的应用 [J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(3): 476–487.
- SHEN Anjiang, ZHAO Wenzhi, HU Anping, et al. The dating and temperature measurement technologies for carbonate minerals and their application in hydrocarbon accumulation research in the paleo-uplift in central Sichuan Basin, SW China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(3): 476–487.
- [58] 程开虎, 肖晖. 基于 U-Pb 定年和团簇同位素测定的古老碳酸盐岩地层热演化史恢复及成藏过程重建 [J]. 天然气地球科学, 2023, 34(1): 111–121.
- CHENG Kaihu, XIAO Hui. Recovery of thermal evolution history and reconstruction of accumulation process of ancient carbonate strata based on U-Pb dating and cluster isotope measurement [J]. Natural Gas Geoscience, 2023, 34(1): 111–121.
- [59] PAN Liyin, SHEN Anjiang, ZHAO Jianxin, et al. LA-ICP-MS U-Pb geochronology and clumped isotope constraints on the formation and evolution of an ancient dolomite reservoir: the Middle Permian of northwest Sichuan Basin (SW China) [J]. Sedimentary Geology, 2020, 407: 105728.
- [60] EILER J M. Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry [J]. Quaternary Science Reviews, 2011, 30(25/26): 3575–3588.
- [61] FERNANDEZ A, TANG Jianwu, ROSENHEIM B E. Siderite ‘clumped’ isotope thermometry: a new paleoclimate proxy for humid continental environments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 126: 411–421.
- [62] 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 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 168: 172–192.
- [63] TRIPATI 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 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 166: 344–371.
- [64] TRIPATI A K, EAGLE R A, THIAGARAJAN N, et al. ^{13}C – ^{18}O isotope signatures and ‘clumped isotope’ thermometry in foraminifera and coccoliths [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(20): 5697–5717.
- [65] GALLAGHER T M, SHELDON N D, MAUK J L, et al. Constraining the thermal history of the North American Midcontinent Rift System using carbonate clumped isotopes and organic thermal maturity indices [J]. Precambrian Research, 2017, 294: 53–66.
- [66] MANGENOT X, DEÇONINCK J F, BONIFACIE M, et al. 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 [J]. Basin Research, 2019, 31(2): 361–379.
- [67] WATKINS J M, HUNT J D. A process-based model for non-equilibrium clumped isotope effects in carbonates [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2015, 432: 152–165.
- [68] HERLAMBANG A, JOHN C M. Combining clumped isotope and trace element analysis to constrain potential kinetic effects in calcite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2021, 296: 117–130.
- [69] LLOYD M K, RYB U, EILER J M. Experimental calibration of clumped isotope reordering in dolomite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 242: 1–20.

(编辑 黄娟)