



· 青年编委专刊(地球科学) ·

磷灰石结构碳酸盐团簇同位素测温法研究进展

陈延龙, 席海斌, 王珮瑶

(西北大学 地质学系/大陆演化与早期生命全国重点实验室, 陕西省早期生命与环境重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要 古温度重建对于理解地球气候变化及生命演化意义重大, 传统基于 $\delta^{18}\text{O}$ 的测温法因依赖古海水氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O}_w$) 而具有不确定性。近 20 年发展的碳酸盐团簇同位素 (Δ_{47}) 测温法因无需已知 $\delta^{18}\text{O}_w$, 成为研究热点, 但是常用材料碳酸盐极易遭受成岩作用改造而丢失原始温度信息。而磷灰石作为一种含碳酸盐结构且具有较强的抵御成岩作用改造能力的载体, 能够较好的保存原始同位素信息, 因而成为深时古气候研究的理想材料。该文对磷灰石结构碳酸盐的团簇同位素研究进行了系统回顾与综述, 探讨了磷灰石结构碳酸盐的 Δ_{47} 与温度的校准关系式存在问题及可能的动力学效应。另外, 有机质含量、动力学效应及成岩作用(重结晶、固态重排)均可能导致测温偏差。未来需完善校准关系, 并结合多同位素及微量元素分析提升数据可靠性。随着研究深入, 磷灰石结构碳酸盐团簇同位素分析技术有望为深时古气候等方向的研究带来突破。

关键词 生物磷灰石; 碳酸盐; 团簇同位素; 古温度; 动力学效应

中图分类号: P597 **DOI**: 10.16152/j.cnki.xdxbzr.2025-03-014

Research progress in clumped isotope thermometry of apatite structural carbonate

CHEN Yanlong, XI Haibin, WANG Peiyao

(Shaanxi Key Laboratory of Early Life and Environments/State Key Laboratory of

Continental Evolution and Early Life/Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract Reconstructing paleo-temperatures is of great significance for understanding the Earth's climate changes and the evolution of life. Traditional thermometry based on $\delta^{18}\text{O}$ has uncertainties due to its reliance on the oxygen isotope composition of seawater ($\delta^{18}\text{O}_w$). Carbonate clumped isotope (Δ_{47}) thermometry, which was developed over the past 20 years, has become a research hotspot as it does not require prior knowledge of $\delta^{18}\text{O}_w$. However, carbonates, which are the most commonly used material for Δ_{47} thermometry, are highly susceptible to diagenetic alteration, sometimes leading to the loss of original temperature information. Therefore, apatite, which contains structurally bound carbonate and exhibits strong resistance to diagenetic modification, has been an ideal material for studying deep-time paleoclimates. This paper reviews the research on apatite clumped isotopes, discussing the issues in the calibration relationships between apatite Δ_{47} and tem-

收稿日期: 2025-05-12

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFF0803601); 国家自然科学基金(42172013, 41720104002, W2441016); 地球多圈层相互作用的油气富集理论研究项目(THEMSIE04010106)。

第一作者: 陈延龙, 男, 副教授, 博士生导师, 从事寒武纪、二叠纪末和三叠纪磷灰石质化石及生物与古环境协同演化的研究, yanlong.chen@nwu.edu.cn。

perature, as well as potential kinetic effects. Additionally, factors such as organic matter content, kinetic effects, and diagenetic processes (recrystallization and solid-state reordering effects) may all introduce biases in thermometric results. In the future, it will be necessary to refine the calibration relationships, integrate multi-isotope and trace element analyses to enhance data reliability. With further research, apatite clumped isotope technology is expected to bring breakthroughs to studies in deep-time paleoclimatology and related fields.

Keywords biogenic apatite; carbonate; clumped isotope; palaeotemperature; kinetic effects

生物多样性往往与其生活的环境温度之间具有显著的相关性,因此古温度重建对于理解地球过去的生命演化甚至气候变化至关重要。有学者指出,冰室气候条件可能在早古生代的生命大辐射中扮演了重要角色^[1]。但是,当前对于早古生代,特别是寒武纪的古气候知之甚少。长期以来,碳酸盐和磷灰石中的氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}$)一直是使用最广泛的古温度代用指标^[2-9],这是基于温度关联的矿物结晶时的环境水体(如海水)与矿物组成中阴离子(如 CO_3^{2-} 或 PO_4^{3-})中氧同位素的平衡分馏效应。因此,要利用氧同位素温度计重建碳酸盐或者磷酸盐的生长温度,必须知道形成碳酸盐或磷酸盐矿物结晶的水体的氧同位素组成,才可计算出确切的温度^[4]。估计这些水体的氧同位素组成具有不确定性,例如基于 $\delta^{18}\text{O}$ 的计算地质历史时期表层海水绝对温度(sea surface temperature, SST)需要已知海水氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}_w$)^[4],然而地质历史时期的古海水氧同位素组成是否变化一直存在争议^[8,10]。多项研究描述了生物成因碳酸盐和磷灰石中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值随地质年龄增长而下降的趋势,并认为这种趋势只能通过海水氧同位素组成的长期变化来解释^[11,12],而另外一些研究则认为在显生宙期间,海水的 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值未发生显著变化^[13],寒武纪海水的 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值可能接近 -1‰ VSMOW(无冰世界中的海水 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值)^[8,10]。古海水 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值的不确定性,导致运用氧同位素温度计所得到的绝对温度具有很大的不确定性,这使得我们准确地重建古海水温度及古气候变的十分艰难。在这种困境下,近 20 多年以来逐渐发展起来的碳酸盐团簇同位素测温方法得到了学术界的普遍重视,因为该测温方法不需要知道环境水体的氧同位素组成,可以直接获得碳酸盐矿物沉淀时的温度^[14-15]。

磷是地球生物圈中的关键营养元素并主要以 PO_4^{3-} 的形式存在。在自然界中分布最为广泛的磷酸盐矿物是磷灰石,并且通常在磷灰石晶体结

构中存在少量的结构碳酸盐其一般分子式为 $\text{Ca}_{10-a}(\text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4)_{2a}(\text{PO}_4)_{6-y}[(\text{CO}_3)_{2x+(3/2)y}(\text{F}, \text{OH})_{2-2x}]$ (其中 a 表示 Ca^{2+} 位点被其他阳离子替代的数量, x 表示 CO_3^{2-} 对 PO_4^{3-} 位点的替代程度以及与 F、OH 的协同替代关系, y 表示 PO_4^{3-} 位点的缺失数量或被其他基团替代的程度)^[16],这包括由羟基磷灰石或氟磷灰石所构成并且含碳酸盐的动物骨骼及牙齿^[17]。同时,部分生物成因磷灰石十分致密且含极低有机质,例如动物牙齿釉质、牙形石等是所有生物分泌矿物中最致密的矿物。由于这种生物磷灰石矿物结构的致密性,使其相较于碳酸盐矿物具有更强的抵御成岩作用改造的能力,其矿物晶格中含有的碳酸根组分相较于碳酸盐岩中的碳酸根能更较好地保存原始同位素信息,因而磷灰石是运用团簇同位素开展深时古气候研究的理想材料。本文综合回顾团簇同位素测温技术的研究基础及磷灰石结构碳酸盐团簇同位素应用前沿、方法、存在的问题和未来将要解决的难点。

1 团簇同位素测温法

团簇同位素测试分析方法是一项在 21 世纪初创建和发展的古温度测试技术^[18-21],其原理是基于单相的体系内重同位素之间聚合程度与形成温度的直接关系,研究领域涵盖二氧化碳、甲烷以及氧气等气体。其中在碳酸盐体系中通过高纯度磷酸解碳酸盐矿物的方法将原始团簇同位素信息转移至二氧化碳气体中,进而通过同位素比值质谱设备进行分析^[18,22-26]。同位素团簇程度通过变量 Δ_i 来量化,它表示特定的含有多个重同位素的同位素异构体 i 相对于随机分布的富集程度^[27]: $\Delta_i = (R_i/R_i^* - 1) \times 1\,000$ 。其中, R_i 用于量化所关注的多元取代同位素体 i 的丰度,其计算方式是该异构体的丰度除以不含重同位素的同位素异构体的丰度。 R_i^* 是指该同位素体在同位

素随机分布状态下的丰度值^[28]。对于 CO₂ 气体, 将其加热到 1 000 °C 可以使其达到同位素随机分布状态^[18,29]。

团簇同位素地球化学应用最成熟的领域是碳酸盐团簇同位素测温法, 经过近 20 年的分析技术和理论发展, 这一温度指标已能够估算出 0.5 °C 至 1 100 °C 范围内的碳酸盐形成温度^[29]。碳酸盐团簇同位素是指碳酸根中两个或者两个以上重同位素(例如 ¹³C 和 ¹⁸O)相互聚集、彼此键合在一起形成同位素体, 如 ¹³C¹⁸O¹⁶O₂²⁻ 或 ¹²C¹⁶O¹⁸O₂²⁻^[21]。碳酸盐团簇同位素值 Δ₆₃(即 Δ¹³C¹⁸O¹⁶O₂²⁻)衡量的是重碳(¹³C)和重氧(¹⁸O)同位素之间彼此键合(¹³C-¹⁸O)的现象, 其丰度和化学键的排列受热力学控制^[29]。在平衡状态下, 随着温度升高, 含有两个或更多重同位素的团簇分子的占比会降低, 这是因为高温下熵的增加克服了对特定键序的偏好^[21]。因此, 碳酸盐的 ¹³C-¹⁸O 化学键的丰度(Δ₆₃)由碳酸盐的形成温度所决定^[20,22], 而与其析出母液的氧同位素组成(流体或水的 δ¹⁸O, 即 δ¹⁸O_w)无关^[29]。

在碳酸盐团簇同位素分析中, 由于无法直接测试碳酸根的团簇同位素含量 Δ₆₃(¹³C¹⁸O¹⁶O₂²⁻), 我们转而关注碳酸盐酸解所生成质量数为 47 的 CO₂ 的双取代同位素体过剩丰度 Δ₄₇, 并且 Δ₄₇ 与碳酸根的 Δ₆₃ 成正比, 与酸解温度相关的酸解分馏系数已知, 所以通过 Δ₄₇ 值可以推导出碳酸根的 Δ₆₃^[19,29-30]。由此可见, 碳酸盐的 Δ₄₇ 实际是检查碳酸盐晶格内部 ¹³C 和 ¹⁸O 同位素的团簇丰度^[31], 反映的是碳酸盐矿物内部同位素的分布状态, 可用于计算出碳酸盐的形成温度^[32,33], 再结合矿物本身的 δ¹⁸O 值及 δ¹⁸O 测温法公式^[4], 便可计算出其沉淀析出母液的高精度氧同位素组成^[10,34]。样品中 Δ₄₇ 主要由 ¹³C¹⁸O¹⁶O 的丰度决定, 因为 ¹³C¹⁸O¹⁶O 约占质荷比为 47 的 CO₂ 的 97%, 所以 Δ₄₇ 约等于 Δ¹³C¹⁸O¹⁶O^[19-20]。

2 磷灰石及古温度重建

磷灰石氧同位素在重建深时古气候方面的研究比较丰富且成功, 相对而言, 磷灰石结构碳酸盐的团簇同位素研究还处于起步阶段。在低温环境中, 非生物成因的磷酸盐无法与水体达到氧同位素平衡^[35], 主要是因为磷酸盐中磷酸根的氧原子

很难通过非生物过程与环境水体发生交换^[36-38], 然而低温环境中生物成因磷酸盐, 由于有酶的催化作用, 使其与环境水体可以达到同位素平衡^[39-40], 因此生物成因磷灰石地球化学特征应用十分广泛, 包括揭示古温度、古水体氧同位素组成、生物矿化过程、成岩作用、动物食性偏好等。磷灰石氧同位素地球化学在过去几十年里被广泛应用于古环境研究。磷灰石具有较强的 P-O 键, 其氧同位素可以抵御孔隙水的交换作用, 特别是涉及温度等相关成岩作用的情形^[41], 可以保存原始环境信息, 因此, 生物成因磷灰石提供了一种可靠的, 基于环境水体 δ¹⁸O_w 及其形成温度的关联性来重建显生宙古海水温度的方法^[2-9]。

在自然界中形成的磷灰石, 其晶格中按照质量计算有 2% ~ 10% 的碳酸盐会替代磷酸盐, 形成磷灰石的结构碳酸盐^[42-43]。磷灰石中结构碳酸根中的碳和氧同位素(δ¹³C 和 δ¹⁸O)也是重要的地球化学指标, 可以用于揭示重要的环境及生态信息, 包括古气候、生物矿化过程、脊椎动物的食性偏好及生境等^[44], 但其缺点依然是需要知道环境水体的 δ¹⁸O_w 值才可以计算出绝对温度。磷灰石中结构碳酸盐的团簇同位素(Δ₄₇)也可用于揭示其形成温度, 进而可以揭示动物生活环境温度和体温^[20,45-47]。与传统的磷酸盐氧同位素(δ¹⁸O)-水体氧同位素测温法同时依赖于温度和 δ¹⁸O_w^[2,3,8] 相比较, 团簇同位素 Δ₄₇ 测温法因其不依赖于 δ¹⁸O_w 而具有显著优势。随着近年团簇同位素研究的发展, 磷灰石中结构碳酸盐的团簇同位素有望为古环境中的温度、水体的 δ¹⁸O_w 提供研究材料, 也有望能够揭示具有磷灰石质骨骼的动物生理及生活环境信息。

3 磷灰石团簇实验分析

碳酸盐团簇同位素(Δ₄₇)分析方法建立在传统的碳、氧同位素分析基础之上, 通过酸消解碳酸盐产生二氧化碳(CO₂), 再利用质谱法或激光光谱法进行分析。然而, 团簇同位素测温法对精度的要求比传统的碳、氧同位素研究高一个数量级, 且其分析物的丰度比传统研究低几个数量级, 对变化也更为敏感^[29], 因此为了达到高精度, 相对样品量要增加, 分析时间会加长且样品纯化流程更加严格。生物磷灰石中碳酸盐含量较低, 按质量通常为 2% 到 10% 不等^[17,48], 因此需要 5 ~ 300

mg 粉末样品,通常在恒定 90 ℃ 的温度下与磷酸反应 20 ~ 40 min(见表 1),生成的 CO₂ 经过液氮冷凝纯化方可进入质谱仪分析^[48]。磷灰石结构碳酸盐的团簇同位素分析所需样品量与其中碳酸盐的含量相关,碳酸盐多则需要的样品量少,而碳酸盐少则需要的样品量较多^[49]。但是我们看到,不同实验室所需的样品量相差很大,从 5 mg 到 300 mg 不等(见表 1),磷灰石质化石样品的量往往很有限,比如微体化石牙形石,那么如何做到运用微量样品开展分析将值得各个实验室开展探索。在酸解过程中,磷灰石中 OH⁻ 会与磷酸反应生成水,因为 CO₂ 很容易与水发生同位素交换,进而导致 CO₂ 中原始团簇温度信息丢失,所以必须用高浓度磷酸(≥105%)溶解样品并生成 CO₂ 并且需要在真空环境中连续收集并提纯,避免水分干扰^[29]。另外碳酸盐酸解生成 CO₂ 的过程中,因为失去一个氧原子会出现分馏,因此还必须保持酸解反应温度的恒定(通常为 90 ℃,也可 110 ℃

或 70 ℃;表 1)以便使分馏系数保持不变。酸解过程中的分馏会使生成的 CO₂ 的 δ¹⁸O 和 Δ₄₇ 值比反应物碳酸盐中的相应值更轻^[29]。不同实验室采用了不同的酸解反应时间,但是对比研究发现酸解 25 min 与 90 min 得到的团簇同位素结果没有明显区分^[26]。CO₂ 进入质谱仪之前需要经过一系列的纯化以便排除水分及有机质对分析的干扰,这包括液氮冷阱和装有 Porapak Q 材料的静态捕集器。将制备好的 CO₂ 气体样品和校准后的参考气体 CO₂ 分别引入质谱仪的双路进样系统的波纹管中,稳定同位素比值质谱设备的离子源通过在电势作用下加速电离的 CO₂ 分子流,利用磁场将其分离成不同质荷比(m/z)的离子束,并在一组配置为测量质量数 44、45、46、47、48 和 49 的同位素体的离子收集器法拉第杯上连续交替测量样品和参考 CO₂ 气体所形成的离子束电流,以此分析同位素体的比率。

表 1 不同实验室不同学者磷灰石团簇同位素研究实验方法对比

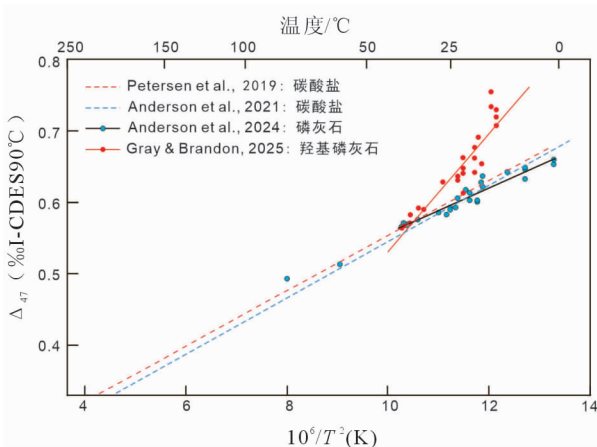
Tab. 1 Comparison of clumped isotope analytical methods for apatite structural carbonate in different laboratories					
	材料	样品量/mg	前处理(剔除有机质)		酸解温度及时间
			氧化	清洗	
Eagle et al. , 2010	牙(象、鳄等)	100 ~ 200	3% H ₂ O ₂ , 4 h	醋酸缓冲液	90 ℃ , 20 min
Wacker et al. , 2016	牙(象、鲨); 鸵鸟骨头	40 ~ 150	3% H ₂ O ₂ , 4 h	去离子水洗	90 ℃ , 30 ~ 120 min
Bergmann et al. , 2018	腕足动物舌形贝	100 ~ 200	3% ~ 30% H ₂ O ₂ , 4 ~ 24 h; 30% H ₂ O ₂ 与 3% NaClO ₄ , 4 ~ 36 h	醋酸缓冲液	90 ℃ , 20 min
Löffler et al. , 2019	牙(非洲象、锥齿鲨)	60 ~ 240	未做氧化处理	\	110 ℃ , 30 min
Griffiths et al. , 2023	牙(鳄、象); 听小骨(鲸)	100 ~ 300; 30 ~ 100	3% H ₂ O ₂ , 4 h	醋酸缓冲液	90 ℃ , 20 ~ 40 min
Anderson, 2024	牙(鳄、鲨、野牛等); 腕足动物舌形贝	5 ~ 20	未做氧化处理	\	70 ℃ , 25 或 90 min
Gray & Brandon, 2025	鳞片(雀鳝)	45 ~ 55	30% H ₂ O ₂ , 2 h	去离子水洗	90 ℃ , 20 ~ 40 min

4 Δ₄₇ 温度校准关系式

碳酸盐岩团簇同位素温度关系式(Δ₄₇ - 1/T²)最早由 Ghosh 等^[19]提出,之后很多实验室都开展研究并提出矫正关系式^[32,50-52]。不同 Δ₄₇ - 1/T² 矫正虽趋于相同,但是微小的差异仍然导致计算出的温度差异达到十甚至几十摄氏度^[32]。牙齿釉质样品在 90 ℃ 下反应的 Δ₄₇ 数据与相同消解温度下碳酸盐的 Δ₄₇ - 1/T² 关系式高度吻

合,这些初步结果表明,在 90 ℃ 反应温度下建立的碳酸盐 Δ₄₇ - 1/T² 校准公式可直接用于磷灰石样品^[46]。现代鲨鱼牙齿氟磷灰石 Δ₄₇ - 1/T² 关系与无机碳酸盐的关系式难以区分^[47],因此 Griffiths 运用 Anderson 等的碳酸盐 Δ₄₇ - 1/T² 关系式来计算温度: Δ₄₇ = (0.039 1 ± 0.000 4) × 10⁶ × T⁻² - (0.157 ± 0.004), 其中 Δ₄₇ 单位为‰, T 单位为 K。体温比较明确的哺乳动物、爬行动物以及鲨鱼牙齿中碳酸盐岩团簇同位素分析结果显示, CO₂ 的 Δ₄₇ 测量值都落在无机碳酸盐温度

校准线的一个标准误差范围之内,因此生物成因磷灰石中结构碳酸盐的团簇同位素与碳酸盐岩的团簇-温度关系式没有明显区别,同时基于热力学平衡模型的理论计算也支持这一结果^[48]。碳酸盐岩和磷灰石结构碳酸盐岩团簇同位素的酸解平衡系数($\alpha_{\text{CO}_2-\text{apatite}}$ 和 $\alpha_{\text{CO}_2-\text{calcite}}$)也无明显区别^[26,48]。



注:I-CDES = Intercarb-carbon dioxide equilibrium, 碳间-二氧化碳平衡。

图 1 主流碳酸盐岩团簇同位素与温度的线性关系($\Delta_{47} - 1/T^2$)及羟基磷灰石团簇同位素与温度线性关系

Fig. 1 Linear relationships between clumped isotopes of carbonates and temperature ($\Delta_{47} - 1/T^2$), and between clumped isotopes of hydroxylapatite and temperature

但是,最新基于磷灰石的研究却提出了不同于碳酸盐岩的 $\Delta_{47} - 1/T^2$ 关系式。雀鳝鳞片中的羟基磷灰石所含碳酸盐的 $\Delta_{47} - 1/T^2$ 数据显示, Δ_{47} 值与 $1/T^2$ 之间存在明确的线性关系,但该直线的斜率比碳酸盐、人工合成羟基磷灰石和氟磷灰石的斜率陡得多^[53]。并且雀鳝鳞片羟基磷灰石的 $\Delta_{47} - 1/T^2$ 关系与已发表的哺乳动物和鳄类的羟基磷灰石数据一致。因此 Gray 和 Brandon 提出生物磷灰石 Δ_{47} 值与 $1/T^2$ 存在两种不同的校准关系式(见图 1)。他们认为,氟磷灰石的校准直线与通用碳酸盐校准相符,而羟基磷灰石的校准斜率明显比通用碳酸盐校准直线的斜率更陡,并且将羟基磷灰石校准斜率更陡的原因归结于生物合成磷灰石过程中的动力学同位素效应^[53]。我们也注意到 Anderson 等分析的样品,除了腕足动物舌形贝以及鲨鱼是氟磷灰石,其余也都是羟基磷灰石(鳄和野牛),但是其 $\Delta_{47} - 1/T^2$ 关系式

基本与碳酸盐相同,因此,磷灰石的 $\Delta_{47} - 1/T^2$ 关系式还有待进一步地研究完善,特别是氟磷灰石的团簇同位素的研究还极为欠缺,需要后续分析更多不同形成温度条件下的样品。

5 造成磷灰石团簇同位素测温法产生偏差的因素

5.1 有机质对团簇分析的影响

动物骨骼和牙本质有大约按质量计算为 7.8% ~ 23% 的有机质,而牙釉质则只含有大约 0.1% ~ 8.2% 的有机质^[17,46,49],但是现代无铰类腕足动物舌形贝分泌的由层状有机物质和含氟羟基磷灰石交替构成两片壳瓣,壳体有机质含量按照质量计算为 40% 左右^[54]。传统磷灰石结构碳酸盐碳氧同位素测温法通常会用不同浓度的双氧水(H_2O_2)、次氯酸钠(NaClO)或二者的混合液作为氧化剂进行预处理以剔除磷灰石样品中的有机质,否则这些有机质可能在酸解过程中被氧化为 CO_2 ,从而对测量的 CO_2 产生干扰^[55]。而另外一些研究认为剔除有机物方法会导致骨骼和牙本质中的氧同位素发生显著的同位素偏移并且与预期值不一致,可能是样品中部分碳酸盐溶解导致的,因此其结果不可靠,相对而言牙釉质羟基磷灰石氧化处理后能产生可靠的氧同位素结果^[55]。由于剔除有机质的预处理可能对分析测试产生积极影响,也可能引入不确定因素,再加上有研究认为有机物质对碳和氧同位素比值没有显著影响^[56],因此有学者建议不需要预处理^[46,49,56]。

对于团簇同位素分析而言,质量数为 47 的有机质是潜在污染源。Eagle 等提出的运用质量比为 3% 的 H_2O_2 进行 4 h 的氧化处理,有机质被氧化后,再加有醋酸盐缓冲的醋酸溶液对有机质包裹的或者由有机质氧化形成的碳酸盐进行剔除,该方法具有较为高的接受度(见表 1)^[47-49,56]。同时,Eagle 等通过对比研究发现同一样品未处理和经过处理所得到的 Δ_{47} 不一致,未处理的值低于真实值,存在误差,因此对磷灰石开展剔除有机质的预处理是必要的^[46,48]。另外一些研究者认为有机质对团簇同位素测试的影响较小,例如 Löffler 等发现,尽管牙齿釉质和牙本质在有机质含量上相差一个数量级,未经有机质剔除的分析显示其结构碳酸盐团簇同位素数值(Δ_{47})相同,因此认为有机质对团簇同位素测试的影响较小。

动物骨骼、牙本质以及磷灰石质腕足动物壳体的特征是具有较高的孔隙度^[46,50]。与牙釉质不同,骨骼、牙本质等在动物的整个生命周期中会进行重塑,导致其生物磷灰石发生部分溶解和再沉淀^[46,57],这也可能是导致 Koch 等认为骨骼和牙本质是不可靠的磷灰石结构碳酸盐同位素分析原材料的原因。对于致密生物磷灰石的认识, Löffler 等的结论认为处理过和未处理过的牙齿釉质样品 Δ_{47} 和 $\delta^{18}\text{O}$ 温度值是一致的,表明无需开展剔除有机质前处理程序。Bergmann 等分析一些具有很高的有机质的生物成因磷灰石,例如腕足动物舌形贝壳体,发现结构碳酸盐的团簇同位素给出的温度超出其实际生长环境温度高达 40 °C, Bergmann 等将其解释为有机质污染,并认为是在酸解磷灰石样品的过程中有机物中羧基发生水解产生了污染;而经过有机质剔除的样品,其给出的团簇温度接近其生长水体温度^[54],因此作者提出剔除有机质是必要的。总之,含极少有机质的致密生物磷灰石,包括牙釉质以及牙形石等样品,可能不需要开展剔除有机质的前处理,而疏松且含有机质多的生物磷灰石,包括无角钢腕足动物壳体及脊椎动物骨骼等,可能需要前处理,未来更多的研究有望验证这一结论。

5.2 团簇同位素的动力学效应

由于团簇同位素温度计是基于热力学平衡原理,因此对于在非平衡条件下形成的碳酸盐来说存在非平衡效应问题。关于团簇同位素的动力学效应的研究主要集中于碳酸根同位素体与周围环境水的非平衡,并且这种非平衡可能导致 20 °C 的温度误差^[33,53,58]。理论上在平衡状态下团簇同位素 Δ_{47} 值应与流体的 $\delta^{18}\text{O}_w$ 无关,但是实际研究显示碳酸盐团簇同位素温度与其析出流体 $\delta^{18}\text{O}_w$ 之间有时存在正相关性^[31,59-61],例如洞穴沉积物(如石笋)。洞穴碳酸盐岩团簇同位素与流体成分之间的这种正相关性则是脱气过程中的动力学分馏导致的,从溶液薄膜中逸出的 CO_2 会导致沉淀速率加快,剩余溶解无机碳出现同位素不平衡,最终使剩余溶液中的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 偏正,而 Δ_{47} 相对平衡状态偏负^[62-64]。

团簇同位素的动力学效应在生物体内也是一种常见现象,也称为生命效应^[28]。雀鳝鳞片的团簇同位素-温度($\Delta_{47} - 1/T^2$)关系直线略陡于方解石的 $\Delta_{47} - 1/T^2$ 关系直线^[32](见图 1),这主要是由于其羟基磷灰石合成过程中存在同位素动力学

效应。磷灰石合成细胞转运到矿化空间中的且未参与磷灰石沉淀的部分碳酸氢根是通过合成细胞之间的间隙离开矿化空间的,在这个离开过程中,质量数较低的碳酸盐同位素体通过细胞之间的间隙的速度会比质量数较高的更快,因此,矿化空间中的碳酸盐 Δ_{47} 组成相对于生物磷灰石生成细胞中的会更富集^[53]。陆地淡水脊椎动物以及哺乳动物的骨骼与雀鳝在羟基磷灰石合途径相同,因此其动力学效应以及其团簇同位素与温度关系($T^{-2} - \Delta_{47}$)也相同^[53]。海洋脊椎动物以及无铰类腕足动物(如舌形贝)合成氟磷灰石,这与陆地脊椎动物合成羟基磷灰石不同,主要区别是由细胞转运到矿化空间中的未参与磷灰石沉淀的部分碳酸氢根会通过细胞的吞吐作用转运至矿化空间之外,而非通过合成细胞之间的狭窄通道离开矿化空间,因此结合到氟磷灰石中的碳酸根的 Δ_{47} 值接近同位素平衡状态^[53]。双团簇同位素分析(Δ_{47} 和 Δ_{48})以及微量元素和团簇同位素的结合分析有助于识别自然系统中的动力学效应,并为揭示团簇同位素存在的动力学效应提供直接证据^[59],因此关于氟磷灰石和羟基磷灰石的不同 $T^{-2} - \Delta_{47}$ 关系式有待运用双团簇同位素分析来厘清。

5.3 成岩作用

含碳酸盐矿物的重结晶和固态重排效应是成岩作用中影响团簇同位素丰度的主要因素,前者在溶解和再结晶的过程中发生了晶格中 $^{13}\text{C} - ^{18}\text{O}$ 键的断裂和重组^[14],而后者以固态交换的形式在矿物晶体内部发生 $^{13}\text{C} - ^{18}\text{O}$ 键的断裂与重排^[65]。其中重结晶效应对碳酸盐团簇同位素的影响主要由初始碳酸盐溶解过程中形成的无机碳的同位素平衡状态控制^[66]。

5.3.1 重结晶

对于化石磷灰石样品,其成岩过程中发生的重结晶可能对结构碳酸盐的团簇同位素分析结果造成偏差,特别是结构疏松的生物磷灰石。有研究显示同一地点同一层位产出的化石的团簇同位素 Δ_{47} 与化石的重结晶程度显著相关^[54]。由于牙本质相对釉质疏松的结构导致其容易发生重结晶,在埋藏过程中伴随升温情况下发生的重结晶作用可能导致牙本质记录温度相比生物磷灰石实际生长温度偏高,而沉积后在海底沉积物表面发生的重结晶作用可能导致牙本质记录温度偏低^[47]。因此在开展团簇同位素研究之前必须排

除成岩作用破坏原始地球化学信息的可能性,涉及方法包括微量元素以及磷酸盐岩与碳酸盐中氧同位素的线性相关性。牙釉质和牙形石因其致密的微晶结构对成岩作用抵抗力更强,对于疏松的生物磷灰石(如脊椎动物骨骼和腕足动物舌形贝壳等),重结晶往往伴随着 Mn 和 Fe 等元素富集现象,且在成岩作用过程中化石壳体微量元素的富集往往会导致团簇同位素测温结果偏高^[54],因此在排除重结晶作用等成岩作用中,微量元素分析是一个很好的选择。如利用阴极发光显微镜观察岩石薄片可以最直观地判断样品是否受明显的成岩作用改造影响,通过在镜下观察岩石薄片的发光状态,可以简单了解其受改造的情况,发光亮度与样品中 Mn/Fe 比值成正比,若在镜下完全不发光或呈现微弱亮光,则表明样品受成岩改造作用不明显,反之则表明样品可能受到严重的成岩作用改造影响^[67]。此外,一些其他元素如 S、Na、Sr 等,由于成岩改造作用往往会使这些元素流失,也可以利用这些元素的含量变化来判断成岩作用的影响^[68]。

另外,生物成因磷灰石在形成过程中,磷酸盐和碳酸盐中的氧都与环境水体存在同位素交换,并且磷酸盐岩与碳酸盐中氧同位素($\delta^{18}\text{O}_p$ 和 $\delta^{18}\text{O}_c$)呈线性相关^[69-70],这种关系也可以用来判定是否存在成岩作用的改造,即磷酸盐岩与碳酸盐中氧同位素呈线性相关则可能未受成岩作用改造,反之则可能存在成岩作用改造。

5.3.2 固态重排

碳酸盐如果经历了长期埋藏过程,则极易受到后期成岩作用造成固态重排,导致其原始团簇同位素组成被部分破坏,以至于最终获得的温度结果在一定程度上并不能真实代表碳酸盐的初始形成温度^[71]。固态重排效应对碳酸盐团簇同位素的影响机理则较为复杂,此效应与初始碳酸盐的形成温度、埋藏深度、埋藏时间以及矿物学特征等因素息息相关^[72-73]。固态重排效应的反应速率在地表温度范围内较低,通常难以检测到显著的 Δ_{47} 值变化,即室温及较低的碳酸盐温度条件下,固态重排效应对不同碳酸盐矿物团簇同位素丰度的改变影响不敏感^[72]。在一些研究中通过高温(200 °C 以上)反应条件下不同碳酸盐矿物(如方解石、文石、白云石)的加热实验建立相关的动力学反应模型,根据阿伦尼乌斯定理(Arrhenius law)对低温时相应碳酸盐矿物的反应速率进

行推导,计算不同碳酸盐矿物在特定的环境温度及时间条件下的 Δ_{47} 分馏结果^[74]。基于晶格缺陷理论建立的碳酸盐岩固态重排动力学反应模型(如一阶近似模型、瞬时缺陷模型、配对反应扩散模型等)已广泛应用于方解石、白云石以及文石等碳酸盐矿物的古温度计算与校正^[45,72,75]。

而涉及磷灰石中结构碳酸盐的固态重排效应对团簇同位素影响的研究尚处于起步阶段,由于磷灰石相比碳酸盐岩而言结构更加稳定,初步的高温反应实验表明磷灰石结构碳酸盐的固态重排效应可能起始于较高的反应温度(200 ~ 250 °C),显著高于碳酸盐岩的重排温度约 100 °C^[73,76]。在方解石、白云石和磷灰石三种矿物的实验室加热实验中观察到的 Δ_{47} 信号的早期快速变化是由同位素通过矿物晶格的随机扩散引起的,Hemingway 和 Henkes 推导了一个无序动力学反应模型来描述这些结果。这一模型可以扩展到其他碳酸盐矿物的 Δ_{47} 变化,包括非单调文石的变化^[77]。无序动力学反应模型的推导从理论上证明了瞬时缺陷模型和配对反应扩散模型的具体情况,在低温(< 150 °C)反应条件下,磷灰石中碳酸盐固态重排的反应速率极低,磷灰石中结构碳酸盐中的 Δ_{47} 信号可能在大于 100 Ma 的时间范围内得以保存;而在中温(150 ~ 200 °C)反应条件下,磷灰石中结构碳酸盐中的 Δ_{47} 信号可能在 10 ~ 100 Ma 的时间范围内缓慢发生固态重排,导致团簇温度大于初始形成温度;但若经历 200 ~ 300 °C 的热反应事件,重排则可能在 1 ~ 10 Ma 尺度内发生^[45,76]。由于当前磷灰石结构碳酸盐中 Δ_{47} 信号的重排动力学研究仅限于理论层面,因此尚需系统性实验标定结合高温淬火实验建立适用于磷灰石矿物的环境温度时间演变条件下 Δ_{47} 值的校正研究。

6 问题与展望

在自然界形成的磷灰石晶格中,约 36% (质量占比)的碳酸盐会取代磷酸盐,从而形成磷灰石结构碳酸盐,这一现象广泛存在于由羟基磷灰石或氟磷灰石构成的动物骨骼中。当前,团簇同位素测温法应用最为成熟的领域是碳酸盐(Δ_{47})温度计,而磷灰石结构碳酸盐团簇温度计作为新兴研究方向,正是建立在碳酸盐团簇温度研究基础之上。动物牙齿釉质和牙形石等生物分泌矿物,以极高的矿物致密性和极低的有机质含量,展

现出强大的抗成岩改造能力,相比极易受成岩作用影响的碳酸盐岩,磷灰石中结构碳酸盐有望凭借团簇同位素技术,为深时古气候及动物生理等研究带来突破性进展。不过,磷灰石中结构碳酸盐测温法目前仍面临诸多挑战,例如如何实现 5~10 mg 微量磷灰石样品的精准分析,另外,有机质含量、同位素动力学效应以及成岩作用等因素,均可能会导致磷灰石中结构碳酸盐团簇同位素测温法出现偏差。

前人基于磷灰石的研究探索提出了与碳酸盐岩不同的羟基磷灰石 $\Delta_{47} - 1/T^2$ 关系式,而氟磷灰石结构碳酸盐的 $\Delta_{47} - 1/T^2$ 关系与通用碳酸盐 $\Delta_{47} - 1/T^2$ 关系存在一致性。氟磷灰石的团簇同位素研究尚处于起步阶段,仅有少量腕足动物舌形贝及鲨鱼牙齿的数据,其团簇同位素值温度关系式至今未得到有效验证。鉴于这些不确定因素,在分析和解释生物成因磷灰石的结构碳酸盐的团簇同位素数据时,必须保持高度谨慎,但是随着研究的持续深入和技术革新持续推进,磷灰石结构碳酸盐同位素温度计所面临的问题与难点终将逐步解决。

参考文献

- [1] RASMUSSEN C M Ø, ULLMANN C V, JAKOBSEN K G, et al. Onset of main Phanerozoic marine radiation sparked by emerging Mid Ordovician icehouse [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 18884.
- [2] JOACHIMSKI M M, BUGGISCH W. Conodont apatite $\delta^{18}\text{O}$ signatures indicate climatic cooling as a trigger of the Late Devonian mass extinction [J]. *Geology*, 2002, 30(8): 711-714.
- [3] PUCÉAT E, LÉCUYER C, SHEPPARD S M F, et al. Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels [J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2003, 18(2): 1029.
- [4] PUCÉAT E, JOACHIMSKI M M, BOUILLLOUX A, et al. Revised phosphate-water fractionation equation re-assessing paleotemperatures derived from biogenic apatite [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 298(1/2): 135-142.
- [5] DAUX V, LÉCUYER C, ADAM F, et al. Oxygen isotope composition of human teeth and the record of climate changes in France (Lorraine) during the last 1700 years [J]. *Climatic Change*, 2005, 70: 445-464.
- [6] KOCIS L, VENNEMANN T W, FONTIGNIE D. Migration of sharks into freshwater systems during the Miocene and implications for Alpine paleoelevation [J]. *Geology*, 2007, 35(5): 451-454.
- [7] TROTTER J A, WILLIAMS I S, BARNES C R, et al. Did cooling oceans trigger Ordovician biodiversification? Evidence from conodont thermometry [J]. *Science*, 2008, 321(5888): 550-554.
- [8] ELRICK M, RIEBOLDT S, SALTZMAN M, et al. Oxygen-isotope trends and seawater temperature changes across the Late Cambrian Steptoean positive carbon-isotope excursion (SPICE event) [J]. *Geology*, 2011, 39(10): 987-990.
- [9] SUN Y, FARNSWORTH A, JOACHIMSKI M M, et al. Mega El Niño instigated the end-Permian mass extinction [J]. *Science*, 2024, 385(6714): 1189-1195.
- [10] HENKES G A, PASSEY B H, GROSSMAN E L, et al. Temperature evolution and the oxygen isotope composition of Phanerozoic oceans from carbonate clumped isotope thermometry [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 490: 40-50.
- [11] VEIZER J, PROKOPH A. Temperatures and oxygen isotopic composition of Phanerozoic oceans [J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 146: 92-104.
- [12] VEIZER J, ALA D, AZMY K, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1/3): 59-88.
- [13] GROSSMAN E L, JOACHIMSKI M M. Ocean temperatures through the Phanerozoic reassessed [J]. *Scientific Reports*, 2022, 12: 8938.
- [14] EILER J M. Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2011, 30(25/26): 3575-3588.
- [15] HUNTINGTON K W, EILER J M, AFFEK H P, et al. Methods and limitations of 'clumped' CO_2 isotope (Δ_{47}) analysis by gas-source isotope ratio mass spectrometry [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2009, 44(9): 1318-1329.
- [16] FLEET M E. Infrared spectra of carbonate apatites: ν_2 -region bands [J]. *Biomaterials*, 2009, 30(8): 1473-1481.
- [17] ELLIOTT J C. Calcium phosphate biominerals [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 48(1): 427-453.
- [18] EILER J M, SCHAUBLE E. $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ in Earth's atmosphere [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(23): 4767-4777.

- [19] GHOSH P, ADKINS J, AFFEK H, et al. $^{13}\text{C} - ^{18}\text{O}$ bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(6): 1439-1456.
- [20] SCHAUBLE E A, GHOSH P, EILER J M. Preferential formation of $^{13}\text{C} - ^{18}\text{O}$ bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(10): 2510-2529.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] YEUNG L Y, YOUNG E D, SCHAUBLE E A. Measurements of $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ in the atmosphere and the role of isotope-exchange reactions [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2012, 117(D18): D18306.
- [24] STOLPER D A, SESSIONS A L, FERREIRA A A, et al. Combined $^{13}\text{C} - \text{D}$ and $\text{D} - \text{D}$ clumping in methane: Methods and preliminary results [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 126: 169-191.
- [25] WANG D T, GRUEN D S, LOLLAR B S, et al. Non-equilibrium clumped isotope signals in microbial methane [J]. *Science*, 2015, 348(6233): 428-431.
- [26] ANDERSON N T, BONIFACIE M, JOST A B, et al. Re-assessing the need for apatite-and dolomite-specific calibrations of the carbonate clumped isotope thermometer [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2024, 25(1): e2023GC011049.
- [27] WANG Z, SCHAUBLE E A, EILER J M. Equilibrium thermodynamics of multiply substituted isotopologues of molecular gases [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(23): 4779-4797.
- [28] 郭扬锐, 邓文峰, 韦刚健. 珊瑚碳酸盐团簇同位素研究进展 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2019, 38(4): 855-866.
- GUO Y R, DENG W F, WEI G J. A review of recent advances on coral carbonate clumped isotope signatures [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2019, 38(4): 855-866.
- [29] HUNTINGTON K W, PETERSEN S V. Frontiers of carbonate clumped isotope thermometry [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2023, 51: 611-641.
- [30] GUO W F, 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 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(24): 7203-7225.
- [31] BAJNAI D, GUO W, SPÖTL C, et al. Dual clumped isotope thermometry resolves kinetic biases in carbonate formation temperatures [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4005.
- [32] ANDERSON N T, KELSON J R, KELE S, et al. A unified clumped isotope thermometer calibration (0.5 ~ 1,100 °C) using carbonate-based standardization [J]. *Geophysical Research Letters*, 2021, 48: e2020GL092069.
- [33] GUO W. Kinetic clumped isotope fractionation in the $\text{DIC-H}_2\text{O-CO}_2$ system: Patterns, controls, and implications [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 268: 230-257.
- [34] GUO Y, DENG W, LIU X, et al. Clumped isotope geochemistry of island carbonates in the south china sea: Implications for early diagenesis and dolomitization [J]. *Marine Geology*, 2021, 437: 106513.
- [35] LÉCUYER C, BALTER V, MARTINEAU F, et al. Oxygen isotope fractionation between apatite-bound carbonate and water determined from controlled experiments with synthetic apatites precipitated at 1 037°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 2072-2081.
- [36] LONGINELLI A. Oxygen isotopic composition of orthophosphate from shells of living marine organisms [J]. *Nature (London)*, 1965, 207: 716-719.
- [37] LONGINELLI A, NUTI S. Revised phosphate-water isotopic temperature scale [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1973a, 19: 373-376.
- [38] LONGINELLI A, NUTI S. Oxygen isotope measurements of phosphate from fish teeth and bones [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1973b, 20: 337-340.
- [39] BLAKE R E, ÓNEIL J R, SURKOV A V. Biogeochemical cycling of phosphorus: Insights from oxygen isotope effects of phosphoenzymes [J]. *American Journal of Science*, 2005, 305: 596-620.
- [40] CHANG S J, BLAKE R E. Precise calibration of equilibrium oxygen isotope fractionations between dissolved phosphate and water from 3 to 37 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 150: 314-329.
- [41] SHEMESH A, KOLODNY Y, LUZ B. Oxygen isotope

- variations in phosphate of biogenic apatites, II. Phosphorite rocks [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1983, 64(3): 405-416.
- [42] SCHUFFERT J D, KASTNER M, EMANUELE G, et al. Carbonate-ion substitution in francolite: A new equation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(8): 2323-2328.
- [43] LEGEROS R Z, SAKAE T, BAUTISTA C, et al. Magnesium and carbonate in enamel and synthetic apatites [J]. *Advances in Dental Research*, 1996, 10(2): 225-231.
- [44] AUFORT J, SEGALEN L, GERVAIS C, et al. Site-specific equilibrium isotopic fractionation of oxygen, carbon and calcium in apatite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 219: 57-73.
- [45] 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: 363-411.
- [46] WACKER U, RUTZ T, LÖFFLER N, et al. Clumped isotope thermometry of carbonate-bearing apatite: Revised sample pre-treatment, acid digestion, and temperature calibration [J]. *Chemical Geology*, 2016, 443: 97-110.
- [47] GRIFFITHS M L, EAGLE R A, KIM S L, et al. Endothermic physiology of extinct megatooth sharks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2023, 120(27): e2218153120.
- [48] EAGLE R A, SCHAUBLE E A, TRIPATI A K, et al. Body temperatures of modern and extinct vertebrates from ^{13}C - ^{18}O bond abundances in bioapatite [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(23): 10377-10382.
- [49] LÖFFLER N, FIEBIG J, MULCH A, et al. Refining the temperature dependence of the oxygen and clumped isotopic compositions of structurally bound carbonate in apatite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 253: 19-38.
- [50] BERNASCONI S M, MÜLLER I A, BERGMANN K D, et al. Reducing uncertainties in carbonate clumped isotope analysis through consistent carbonate-based standardization [J]. *Geochemistry, Geophysics and Geosystems*, 2018, 19(9): 2895-2914.
- [51] JAUTZY J J, SAVARD M M, DHILLON R S, et al. Clumped isotope temperature calibration for calcite: Bridging theory and experimentation [J]. *Geochemical Perspective Letters*, 2020, 14: 36-41.
- [52] BONIFACIE M, CALMELS D, EILER J M, et al. Calibration of the dolomite clumped isotope thermometer from 25 to 350°C, and implications for a universal calibration for all (Ca, Mg, Fe)CO₃ carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 200: 255-279.
- [53] GRAY K E, BRANDON M T. A terrestrial thermometer using carbonate clumped isotopes from gar scales [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2025, 26: e2024GC011714.
- [54] BERGMANN K D, FINNEGAN S, CREEL R, et al. A paired apatite and calcite clumped isotope thermometry approach to estimating Cambro-Ordovician seawater temperatures and isotopic composition [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 224: 18-41.
- [55] KOCH P L, TUROSS N, FOGEL M L. The effects of sample treatment and diagenesis on the isotopic integrity of carbonate in biogenic hydroxylapatite [J]. *Journal of Archaeological Science*, 1997, 24(5): 417-429.
- [56] KEY M M, SMITH A M, PHILLIPS N J, et al. Effect of removal of organic material on stable isotope ratios in skeletal carbonate from taxonomic groups with complex mineralogies [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2020, 34(20): 1-19.
- [57] BOSKEY A. Mineralization of bones and teeth [J]. *Elements*, 2007, 3: 385-391.
- [58] FIEBIG J, DAËRON M, BERNECKER M, et al. Calibration of the dual clumped isotope thermometer for carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 312: 235-256.
- [59] HERLAMBANG A, CÉDRIC M J. Combining clumped isotope and trace element analysis to constrain potential kinetic effects in calcite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 296: 117-130.
- [60] HUNTINGTON K W, LECHLER A R. Carbonate clumped isotope thermometry in continental tectonics [J]. *Tectonophysics*, 2015, 647: 1-20.
- [61] JOHN C M. Burial estimates constrained by clumped isotope thermometry: Example of the Lower Cretaceous Qishn Formation (Haushi-Huqf High, Oman) [M]. London: Geological Society, Special Publications, 2015, 435: 107-121.
- [62] MICKLER P J, STERN L A, BANNER J L. Large kinetic isotope effects in modern speleothems [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2006, 118: 65-81.
- [63] GUO W, EILER J M. Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent

- bodies of the CM chondrites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71: 5565-5575.
- [64] DAËRON M, GUO W, EILER J, et al. $^{13}\text{C} - 18\text{O}$ clumping in speleothems: Observations from natural caves and precipitation experiments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75: 3303-3317.
- [65] DENNIS K J, SCHRAG D P. Clumped isotope thermometry of carbonatites as an indicator of diagenetic alteration[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(14): 4110-4122.
- [66] 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.
- [67] GROSSMAN E L, MII H S, YANCEY T E. Stable isotopes in Late Pennsylvanian brachiopods from the United States: Implications for Carboniferous paleoceanography[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1993, 105: 1284-1296.
- [68] MII H, GROSSMAN E L, YANCEY T E. Carboniferous isotope stratigraphies of North America: Implications for Carboniferous paleoceanography and Mississippian glaciation[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1999, 111: 960-973.
- [69] BRYANT J D, KOCH P L, FROELICH P N, et al. Oxygen isotope partitioning between phosphate and carbonate in mammalian apatite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 5145-5148.
- [70] IACUMIN P, COMINOTTO D, LONGINELLI A. A stable isotope study of mammal skeletal remains of mid-Pleistocene age, Arago cave, eastern Pyrenees, France. Evidence of taphonomic and diagenetic effects[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1996, 126(1/2): 151-160.
- [71] AFEEK H P. Clumped isotope paleothermometry: principles, applications, and challenges[J]. *The Paleontological Society Papers*, 2012, 18: 101-114.
- [72] PASSEY B H, HENKES G A. Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 351/352: 223-236.
- [73] 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]. *Geological Society of America Bulletin*, 2015, 127(7/8): 1036-1051.
- [74] 郭尧锐, 邓文峰, 韦刚健. 碳酸盐成岩作用中的团簇同位素地球化学进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2022, 41(1): 166-184.
- GUO Y R, DENG W F, WEI G J. A review of advances in clumped isotope geochemistry in carbonate diagenesis[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2022, 41(1): 166-184.
- [75] 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.
- [76] HEMINGWAY J D, HENKES G A. A disordered kinetic model for clumped isotope bond reordering in carbonates[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 566: 116962.
- [77] CHEN S, RYB U, PIASECKI A M, et al. Mechanism of solid-state clumped isotope reordering in carbonate minerals from aragonite heating experiments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 258: 156-173.

(编辑 亢小玉)

作者简介



陈延龙,西北大学副教授,主要从事早古生代以及古生代与中生代之交磷灰石质化石及生物与古环境协同演化的研究。主持国家自然科学基金面上及青年基金、国家重点研发计划二级子课题等多项科研项目。现任中国古生物学会新技术新方法专业委员会委员、陕西省古生物学会副秘书长。主持 2023 年国家级一流本科课程 1 项(虚拟仿真实验教学一流本科课程),该课程入选虚拟仿真实验教学创新联盟 2022 年度实验教学应用示范课程及陕西省一流本科课程。曾获 2023 年第十四届陕西青年科技奖等。在 *Science*、*Geology*、*Earth-Science Reviews* 等国内外学术期刊累计发表学术论文 30 余篇,成果曾入选 2021 年“全国地质古生物科普十大进展”。