中国科学: 地球科学 2021 年 第 51 卷 第 3 期: 411 ~ 425
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

湖泊自生碳酸盐团簇同位素分析与区域古温度定量重建——以内蒙古达里湖为例

岳姣姣[1,2†], 肖举乐[1,2,3*], 王旭[1,2,3†], 范佳伟[4], 秦奔[5]

1. 中国科学院地质与地球物理研究所新生代地质与环境重点实验室, 北京 100029;
2. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049;
3. 中国科学院生物演化与环境卓越创新中心, 北京 100044;
4. 中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室, 北京 100029;
5. 浙江大学地球科学学院, 杭州 310027
* 通讯作者, E-mail: jlxiao@mail.iggcas.ac.cn
† 同等贡献

收稿日期: 2020-08-15; 收修改稿日期: 2020-10-29; 接受日期: 2020-11-03; 网络版发表日期: 2021-01-15
中国科学院战略性先导科技专项项目(编号: XDA19050104, XDB26000000)、国家重点研发计划项目(编号: 2017YFA0603400)、国家自然科学基金项目(批准号: 41931181, 41672166)和中国科学院地质与地球物理研究所重点部署项目(编号: IGGCAS-201905)资助

摘要 碳酸盐团簇同位素(Δ_{47})是一种新型、可靠的地质温度计. 湖泊沉积物中自生碳酸盐是利用团簇同位素手段重建湖泊水温的理想材料. 然而, 由于此类样品含有的有机质、硫化物等杂质会干扰团簇同位素的测定, 从而引起明显的温度测试偏差, 目前, 碳酸盐团簇同位素手段在湖相碳酸盐上的应用仍然较少. 因此, 探究有效去除污染物的方法是将碳酸盐团簇同位素测温法广泛应用于湖泊沉积物的前提之一. 通过控制不同浓度过氧化氢(H_2O_2)溶液与达里湖细颗粒自生碳酸盐进行不同时长的反应, 进行了一系列条件实验, 以寻求用于团簇同位素分析的最佳预处理条件. 采用团簇同位素测试中获得的三个参数(Δ_{47}、Δ_{48}偏移量和49参数)来评估不同前处理条件下污染物的去除效果. 结果显示, 对未经处理的样品("0%-0"), 其49参数呈现显著高值. 经过氧化氢溶液处理后, 49参数显著降低, 而Δ_{48}偏移量出现增加. 对于不同条件下处理的样品, 虽然测得的Δ_{47}温度值变化范围较窄((17.0±1.3)℃~(22.8±1.6)℃), 而Δ_{47}、Δ_{48}偏移量和49参数却呈现了显著的变化. 在所有样品中, 样品"3%-8"具有较小的Δ_{48}偏移量、49参数, 且Δ_{47}温度较低, 为(17.0±1.3)℃. 因此, 对于湖相细颗粒自生碳酸盐团簇同位素分析而言, "与浓度为3%的过氧化氢溶液反应8h"是去除污染物的最佳条件. 当预处理条件过强(即过氧化氢(H_2O_2)溶液浓度>3%和/或反应时间>8h), 封闭反应系统中可能会形成再生污染物, 其最终转化态可能会干扰质量数为47、48的同位素信号. 通过最佳条件预处理达里湖末次冰消期的6个自生碳酸盐样品, 获得了合理的Δ_{47}温度值, 发现我国北方在Younger Dryas (YD)冷期出现了约6℃的降温. 研究表明, 碳酸盐团簇同位素测温法在湖泊沉积物上具有巨大应用潜力, 对古温度、古高度的定量重建工作具有重要意义.

关键词 湖泊自生碳酸盐, 团簇同位素, 古温度定量重建, 过氧化氢前处理, 同质量数干扰

中文引用格式: 岳姣姣, 肖举乐, 王旭, 范佳伟, 秦奔. 2021. 湖泊自生碳酸盐团簇同位素分析与区域古温度定量重建——以内蒙古达里湖为例. 中国科学: 地球科学, 51(3): 411–425, doi: 10.1360/N072020-0272
英文引用格式: Yue J, Xiao J, Wang X, Fan J, Qin B. 2021. Clumped isotope analysis of lacustrine endogenic carbonates and implications for paleo-temperature reconstruction: A case study from Dali Lake. Science China Earth Sciences, 64(2): 294–306, https://doi.org/10.1007/s11430-020-9697-9

© 2021 《中国科学》杂志社

1 引言

近年来, 碳酸盐团簇同位素作为一种新型的地质古温度计(Ghosh等, 2006a), 受到了学界的广泛关注. 其最大的优势在于可实现较精确的温度重建, 这主要是因为碳酸盐团簇同位素组成仅取决于碳酸盐晶体形成时的温度, 而不受母源流体同位素组成的影响(例如, Ghosh等, 2006a; Huntington等, 2009). 由此, 碳酸盐团簇同位素可以解决许多传统氧同位素温度计长期无法解决的难题. 碳酸盐团簇同位素温度计是利用矿物晶格内部^{13}C–^{18}O键的相对丰度与温度之间的关系来获得矿物的生长温度. Eiler和Schauble(2004)、Eiler (2007)定义了Δ_{47}用以定量表示CO_2气体样品中同位素体的丰度偏离随机分布状态的程度, 此偏离程度大小仅受温度调控, 其定义公式为

$$\Delta_{47}=\left[\left(\frac{R^{47}}{R^{47*}}-1\right)-\left(\frac{R^{46}}{R^{46*}}-1\right)-\left(\frac{R^{45}}{R^{45*}}-1\right)\right]\times 1000, \quad (1)$$

其中, 各分数中的分子均表示待测CO_2气体的同位素体比值, R^x值代表质量数为x的二氧化碳丰度与质量数为44的二氧化碳丰度之比(x=45、46、47); R^{47*}、R^{46*}、R^{45*}分别表示与对应分子中$\delta^{13}C$、$\delta^{18}O$值相同的CO_2气体的各同位素处于随机分布时的同位素比值(Eiler, 2007; Wang等, 2004; Huntington等, 2009). Δ_{47}通常通过已建立的经验性方程转换为最终的温度值.

在团簇同位素测试中, 质量数为48、49的同位素体丰度也会被测试出. 它们可用来检验样品是否纯净(例如, John和Bowen, 2016). 与Δ_{47}相类似(Huntington等, 2009), Δ_{48}和Δ_{49}的定义式如下:

$$\Delta_{48}=\left[\left(\frac{R^{48}}{R^{48*}}-1\right)-2\left(\frac{R^{46}}{R^{46*}}-1\right)\right]\times 1000, \quad (2)$$

$$\Delta_{49}=\left[\left(\frac{R^{49}}{R^{49*}}-1\right)-2\left(\frac{R^{46}}{R^{46*}}-1\right)-\left(\frac{R^{45}}{R^{45*}}-1\right)\right]\times 1000. \quad (3)$$

目前, 碳酸盐团簇同位素温度计已被广泛用于古气候、古高度定量重建工作中(Ghosh等, 2006b, 2018; Affek等, 2008; Huntington等, 2010; Snell等, 2013; Huntington等, 2015; Grauel等, 2016; Rodríguez-Sanz等, 2017; Xiong等, 2020). 这种新型的测温方法已被成功地运用于地球科学领域的多种材料, 其中包括多种海洋生物碳酸盐(Ghosh等, 2007; Tripati等, 2010; Finnegan等, 2011; Thiagarajan等, 2011; Saenger等, 2012; Eagle等, 2013a; Henkes等, 2013; Cummins等, 2014; Bajnai等, 2018; Guo等, 2020)、天然的钙华沉积(Kele等, 2015; Parrish等, 2019; Kato等, 2019)、石笋(Affek等, 2008; Daeron等, 2011; Wainer等, 2011; Meckler等, 2015)、陆生蜗牛壳体(Zaarur等, 2011; Eagle等, 2013b; Wang等, 2016a; Zhang等, 2018; Guo等, 2019; Zhai等, 2019; Dong等, 2020)、古土壤碳酸盐(Ghosh等, 2006b; Snell等, 2013; Passey等, 2010; Ji等, 2018)和白云岩沉积(Passey等, 2010; Chang等, 2020b). 然而, 虽然湖泊沉积物中的碳酸盐是陆地环境中古气候研究最重要的气候档案之一, 目前却很少被用来进行团簇同位素古温度重建. 其主要原因之一是由于湖泊沉积形成系统较复杂, 可能含有丰富的污染物(即短链碳氢化合物、卤代烃和含硫化合物), 从而会干扰碳酸盐团簇同位素分析、造成较大测试偏差. 此外, 目前尚无系统性的相关研究来探索适用于湖泊沉积物团簇同位素测试的前处理方法.

对含有较多杂质的碳酸盐进行团簇同位素分析始终是一项艰巨的工作. 样品中含有的污染物会在气体制备过程中产生与二氧化碳质量数(44~49)相同或长链的气体分子, 其在质谱分析时会干扰质量数为47的二氧化碳分子的同位素体丰度信号, 进而导致所测得的温度出现显著偏差. 此外, 这种同质量数干扰也会降低团簇同位素测试的精度(Tripati等, 2010). 因此, 为了获取更准确的团簇同位素温度数据, 有效去除潜在污染物、消除/减弱同质量数干扰是十分必要的工作. 在以往的研究中, 学者们已做了很多工作来纯化样品(例如, Tripati等, 2010; Eagle等, 2010; Peral等, 2018; Bergmann等, 2018; Guo等, 2019; Zhang等, 2019, 2020). 例如, Tripati等(2010)发现, 岩芯顶部样品的有孔虫和颗石藻的团簇同位素测试精度在用浓度为1%的过氧化氢溶液预处理前后会显示出明显的差异. 数据表明, 用过氧化氢处理过的样品, 具有明显降低的Δ_{47}均方差, 而未进行过氧化氢前处理而直接测试的样品的Δ_{47}标准偏差则很大; Eagle等(2010)报道了过氧化氢处理前后化石牙齿的Δ_{47}之间的明显差异. 在团簇同位素测试误差允许的范围内, 用过氧化氢处理后的样品的Δ_{47}温度($T_{\Delta47}$)与样品形成的真实温度相一致, 而未经过氧化氢处理而直接获得的测试值

与真实温度存在明显偏差; 效仿这个方法, Suarez等(2017)通过采用浓度为3%的过氧化氢溶液对样品进行8h的预处理, 样品包括白垩纪早期的湖相钙质页岩、石灰岩和砂岩, 随后用于碳酸盐团簇同位素测试以重建大陆古温度. 实际上, 湖泊沉积物中的杂质与化石牙齿中常见的污染物相比, 可能存在更复杂的来源(例如, 陆生和水生植物中的碳氢化合物和卤化烃、富含硫化物的湖泊水体系统中的石膏、湖区流域入湖土壤中的有机物和人类活动输入的污染物). 因此, 针对碳酸盐的团簇同位素测试, 系统地探讨适用于湖相碳酸盐的前处理方法以达到有效去除潜在污染物的目的, 对于其团簇同位素分析及应用具有重要意义.

在本次研究中, 我们对典型的湖相细颗粒自生碳酸盐(即粒径小于38μm的内源碳酸盐, 不包括陆源碎屑碳酸盐)进行了系统的条件实验. 通过将我国北方达里湖细颗粒自生碳酸盐与不同浓度的过氧化氢(3%、5%和7%)溶液在室温下反应不同的时间(4、8和12h), 来探究从湖泊自生碳酸盐中去除潜在污染物的最佳方法. 同时, 利用确定的最佳前处理条件, 我们纯化了达里湖岩芯6个自生碳酸盐样品(年龄跨度约13775~10471cal. a BP), 然后对其进行了团簇同位素分析测试, 以重建Younger Dryas (YD)冷期我国北方的温度变化. 适宜的前处理方法有助于获取更准确的团簇同位素温度数据, 显著拓宽碳酸盐团簇同位素温度计在湖泊沉积物中的应用, 对于未来的古气候重建、古高度恢复具有重要意义.

2　材料与方法

2.1　样品的选择

条件实验的样品选自内蒙古达里湖DL04岩芯(Xiao等, 2008; Fan等, 2016). 达里湖位于半干旱-半湿润过渡带的中纬地区. 深度为786~1060cm的DL04岩芯柱(年龄跨度为13775~10471cal. a BP)中的6个样品(DL786、DL787、DL814、DL895、DL981和DL1060)被用于本次研究(表1). 其中, DL786、DL787和DL895被用于进行条件实验, 主要目的是为了找到最佳前处理方法. 随后, 采用最佳预处理方法对所有样品进行纯化, 并测定其团簇同位素组成, 从而实现Younger Dryas (YD)冷期的古温度定量重建. 如表1所示, DL787、DL786具有较高的TIC含量(Xiao等, 2008; Fan等, 2017a), 转换后的碳酸钙含量约为33~35%, 它们的TOC含量接近3% (Xiao等, 2008; Fan等, 2017a)(表1), 处于所选岩芯序列中的最高水平. 相反地, DL895的碳酸钙含量仅为12%, TOC含量约为1%. 对于干旱区、半干旱区湖泊沉积物而言, 这种级别的TOC含量(1~3%)很常见(例如, Xiao等, 2006; Wu等, 2007; Liu等, 2009; An等, 2012).

DL04岩芯样品(DL280、DL608、DL623、DL814、DL817、DL823、DL893、DL895、DL1068、DL1096)的X射线衍射分析表明, <38μm沉积物中的碳酸盐主要是方解石(Fan等, 2019b); 扫描电子显微镜(SEM)图像显示, 碳酸盐晶体是湖泊内源经快速沉积形成的(Fan等, 2019b). 在本次条件实验中, 从DL787岩芯沉积物的原样中筛出了<38μm的组分, 得到约3g的细颗粒自生碳酸盐. 具体地, 在冷冻干燥后的DL787原样中均匀取样, 放置于陶瓷研钵中, 用橡胶杵进行充分研磨, 然后通过400目(38μm孔径)筛网过筛, 得到<38μm粒级组分, 作为细颗粒自生碳酸盐.

为了探究过氧化氢的加入是否会影响湖泊自生碳酸盐的团簇同位素测试结果, 我们选择实验室长期使用的内标NB4 (从北京地质博物馆获取的天然大理石)作为一个“质控样品”, 与所选择的自生碳酸盐样品经历相同的前处理及测试过程.

2.2　过氧化氢氧化前处理

将80mg的样品分别放入10mL的离心管中, 标记编号为3%-4、5%-4、7%-4、3%-8、5%-8、7%-8、3%-12、5%-12、7%-12. “*X*%-*Y*”代表此离心管中的样品与浓度为*X*%的过氧化氢反应*Y*个小时(表3). 配置新鲜的浓度为3%、5%、7%的过氧化氢溶液, 分别按照离心管上对应编号, 加入相应浓度的过氧化氢试剂6mL, 轻轻摇晃均匀后, 立即把所有的离心管放入水浴摇床中, 并且及时记录时间, 水浴摇床的温度为室温20℃, 转速调至65r min^{-1}. 当到达反应时间时, 立即从水浴摇床上拿下相应的离心管, 进行充分离心, 离心机转速调至4000r min^{-1}, 时长为15min. 然后, 加入去离子水清洗3遍. 离心后的样品经冷冻干燥48h后, 倒入研钵中, 轻磨至粉末状后, 装入新的样品袋, 并进行相应样品编号.

表 1　本文所选样品的重要参考信息

样品号	年代[a] (cal. a BP)	TOC[b] (%)	TIC[c] (%)	$CaCO_3$[d] (%)	矿物种类[e]	预估的早全新世湖水温度[f] (℃)
DL786	10471±107	2.7	4.2	34.9	石英、方解石、石膏、微斜长石、伊利石、斜绿泥石、钠长石	19.8±1.5(1s.d.)
DL787	10491±107	2.9	4.0	33.2		
DL814	10931±107	1.8	5.3	43.9		
DL895	11938±109	1.1	1.5	12.2		
DL981	12868±109	1.9	4.3	35.7		
DL1060	13775±77	1.4	4.2	35.3		

a) 引自Fan等(2019a); b)和c) 引自Xiao等(2008)和Fan等(2017a); d) 碳酸钙含量(%)换算自总无机碳(TIC)含量(%); e) 所含矿物种类来源于样品的X射线衍射结果(Fan等, 2019b); f) 据达里湖2011~2018年湖水温度现代监测结果(表2)推算

表 2　近年来监测的达里湖夏季表层水(水深约1m处)温度[a]

时间(月/年)	温度 (℃)	平均温度 (℃)
7/2011	20	19.8±1.5(1s.d.)
8/2011	21.1	
6/2012	15.1	
7/2012	20.8	
8/2012	20	
6/2013	17.6	
7/2013	20.6	
8/2013	21.5	
7/2014	21.9	
8/2014	21.3	
7/2015	22.7	
7/2016	22	
8/2016	22.6	
7/2018	20.2	

a) 每月的监测水温为全月日监测水温的平均值; 每日的监测水温为每日早上9点、晚上7点两次记录的平均值

表 3　本文所用的样品标注及其相对应的前处理条件

样品标注	过氧化氢浓度(%)	处理时长(h)
0%-0	0	0
3%-4	3	4
3%-8	3	8
3%-12	3	12
5%-4	5	4
5%-8	5	8
5%-12	5	12
7%-4	7	4
7%-8	7	8
7%-12	7	12

2.3　二氧化碳的离线制备流程

按照Ghosh等(2006a)的方法, 将样品(经过前处理的、未经过前处理的)与无水磷酸反应生成待测CO_2气体. 具体地, 约50mg样品放置于McCrea型反应容器中(McCrea, 1950), 在70℃下烘干约4h, 加入70℃加热的7mL、浓度为103%的磷酸(密度为(1.90±0.005) g mL^{-1}), 连接在离线装置上进行抽真空, 使反应瓶中真空度降至1.0×10^{-2} Pa, 此过程通常需要1.5~2h. 把抽好真空的装有样品、磷酸的反应瓶放入25℃的水浴锅中, 静置15min后, 将磷酸缓缓倒入放有样品的一侧, 可轻轻摇晃反应瓶底部, 使磷酸完全浸入样品粉末后, 将其放回于水浴锅中, 过夜反应约16h. 所产生的CO_2气体在离线真空装置下, 通过一系列冷阱进行纯化. 这些冷阱包括: 浸入液氮+乙醇浆液(约–85℃)中的水捕集阱、浸入液氮+乙二醇浆液中(约–15℃)的有机吸附阱(Porapak Q^{TM}, 内装有二乙烯苯聚合物)、浸入液氮+乙醇浆液中(约–85℃)中的水捕集阱(Wang等, 2016b). 最后使用液氮将纯化后的CO_2收集到一个小的玻璃样品容器中, 随后进行团簇同位素测定.

2.4　团簇同位素质谱分析

采用MAT 253同位素比值质谱仪(Thermo Scientific)测定纯化后的二氧化碳气体团簇同位素组成. 根据Cui和Wang(2014)报道的方法, 该质谱仪经过参数的适当修改, 可在双路进样模式下同时测试质量数44~49(即m/z为44、45、46、47、48和49)的离子信号. 测试

时, 质量数为44的离子流强度控制在16V左右. 每个样品测试包括8个循环, 而每个循环包括8次样品气体测试、9次参考气体测试, 即总共64个样品气体-标样气体信号对比, 每次信号采集时长为26s. 分析一个样品大约需要2.5h的时间.

依照Dennis等(2011)提出的方法, 通过分析在1060℃下加热3h的CO_2和在25℃下与水平衡交换约72h的CO_2, 来建立Δ_{47}测试的绝对标尺, 从而达到校准样品Δ_{47}值的目的. 在每天的样品测试过程中, 同时会对实验室内标NB4进行测试. 通过标样的校正, 来减小质谱仪状态的日常波动而造成的误差, 从而得到更加准确、易对比的Δ_{47}数据. 与此同时, 我们平均1~2天内测试一个ETH-3标样, 以检查仪器的稳定性. 通过将NBS-19的实测Δ_{47}值标准化至已报道的平均值0.392‰(Dennis等, 2011), 我们对于实验室内标NB4的长期测试Δ_{47}平均值进行了校正. 最终, 通过将样品测试期间NB4的Δ_{47}(相对于绝对标尺)调整为其长期平均值(0.477‰) (Yang等, 2019), 我们对样品的Δ_{47}值进行最终校正, 以获取可对比的数据. 最近, 一些研究强调使用复合标样对Δ_{47}数据进行标准化的重要性(Bernasconi等, 2018; Chang等, 2020a). 据此, 我们同时尝试使用在相同序列中测试的国际标准ETH-3对Δ_{47}数据进行校正, 在分析误差(1s.d.<0.012‰)允许的范围内, 获得的结果与使用NB4标准校正的结果相一致. 为了将校准后的Δ_{47}值转换为碳酸盐形成温度, 我们使用Dennis等(2011)先前报道的温度转换方程: $\Delta_{47}=(0.0636\pm0.0049\times10^6)/T^2-(0.0047\pm0.0520)$ (1~50℃), 其中Δ_{47}以‰为单位, T (温度)以开尔文为单位. 此方程的原始数据发表于Ghosh等(2006a), 而后经Dennis等(2011)进行了绝对标尺的校正. 这是本实验室经常采用的方程式, 并且已经成功应用到许多研究中(Wang等, 2016b; Zhai等, 2019; Yang等, 2019).

经过标定的参考气的碳、氧同位素组成是$\delta^{13}C_{VPDB}=-18.14‰$, $\delta^{18}O_{VPDB}=-29.73‰$. 仪器最终报道的$\delta^{13}C$和$\delta^{18}O$相对于VPDB标准, 并使用NBS-19进行验证. 对于单次的团簇同位素测试, $\delta^{13}C$、$\delta^{18}O$和Δ_{47}的内精度通常分别优于0.01‰、0.02‰和0.01‰(1s.d.). 在样品测试期间, $\delta^{13}C$、$\delta^{18}O$和Δ_{47}的外精度分别为0.013‰、0.041‰和0.012‰(1s.d.) (N=65). 所有的团簇同位素测试于中国科学院地质与地球物理研究所环境同位素地球化学实验室完成.

2.5　污染物的度量

通常通过加热气体曲线(heated gas line, HG)对Δ_{48Raw} (原始的Δ_{48})进行校准, 以消除仪器非线性效应(例如Huntington等, 2009), 记录为Δ_{48HG}. 高温加热后的气体通常被认为是纯净的, 因此, 通常将样品的Δ_{48HG}值与加热气体的δ^{48}-Δ_{48}回归曲线上的Δ_{48HG}进行对比, 两者的偏差可用来检测样品中是否含有污染物(Huntington等, 2009). 此被定义为"Δ_{48}偏移量"(Δ_{48} offset) (John和Bowen, 2016).

$$\Delta_{48}\text{偏移量}=\Delta_{48[HG/PBL]样品}-\frac{\sum_1^n(\Delta_{48[HG/PBL]标样})}{n}, \quad (4)$$

其中n是用于校正的标样总数, 而$\Delta_{48[HG/PBL]}$是对Δ_{48Raw}(原始的Δ_{48})使用加热气体曲线或压力基线(pressure base line, PBL)来进行非线性校正后的样品或参考物质的Δ_{48}值(John和Bowen, 2016).

除了Δ_{48}偏移量之外, 质量数49信号也可用来指示样品污染物的存在, 称为49参数(49 parameter), 该参数根据样品与工作气体之间质量数49的测试丰度差异计算得出:

$$49\text{参数}=[R^{49}_{样品}-R^{49}_{WG}]\times10^4, \quad (5)$$

其中R^{49}代表样品气体或工作气体(WG)的49(mV)/44(mV)比值(John和Bowen, 2016).

我们通常使用Δ_{48}偏移量、49参数来检测样品是否纯净(例如, John和Bowen, 2016; Davies和John, 2017). 较高的Δ_{48}偏移量和/或49参数通常指示碳酸盐样品中含有较多的潜在污染物(即短链碳氢化合物、卤代烃和硫化物). 通常, 对于常见的样品, 那些具有高的Δ_{48}偏移量(>1.5‰)或49参数(手动系统>0.2, 自动系统>0.1)的数据, 应该被剔除掉(John和Bowen, 2016).

3　结果与讨论

3.1　最佳前处理条件的评估

在整个测试期间, ETH-3标样的$\delta^{13}C$、$\delta^{18}O$和Δ_{47}呈现出良好的一致性, 在误差允许的范围内, 并未有明显的波动跳跃(图1). 在本研究的样品测试过程中, 经过校正后的ETH-3的Δ_{47}平均值为0.675±0.012 (N=28). 这与苏黎世理工学院实验室(Bernasconi等,

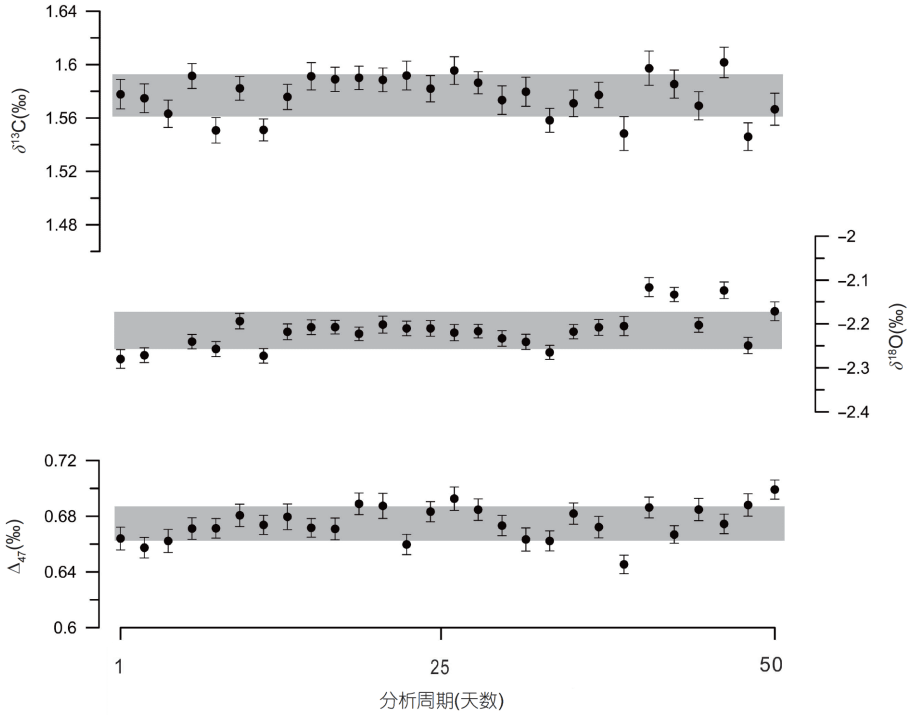

图 1　样品测试期间, ETH-3标样的$\delta^{13}C$、$\delta^{18}O$和$\Delta_{47校正后}$变化

误差棒表示单次测试的内精度. 灰色矩形阴影表示28次独立测试的外精度区间(1s.d.)

2018)的报告值0.691±0.004(*N*=73)、剑桥大学Godwin实验室的报告值0.6930±0.002(*N*=267)呈现出一致性(Breitenbach等, 2018; Bernasconi等, 2018). ETH-3标样测试结果的稳定性, 以及由NB4标样计算出的实验室测试外精度(0.012‰), 均表明仪器在所有样品分析测试期间, 保持了良好的稳定状态.

不同前处理条件下(不同过氧化氢浓度和反应时长)的NB4团簇同位素测试表明, 在测试误差所允许的范围内, 其稳定同位素、团簇同位素结果并未表现出明显的差异, 并且与未经处理的NB4标样结果呈现一致性(图2). 这表明H_2O_2溶液的加入不会改变纯净碳酸盐矿物的Δ_{47}. 同时, 经过前处理后的NB4的Δ_{48}偏移量并未显示明显的变化(即0.7~1.5‰), 与H_2O_2浓度和反应时间没有表现出相关性. 这说明, 在用H_2O_2溶液进行前处理时, 并未发生碳酸盐矿物的部分溶解与再沉淀过程.

经过不同条件预处理的DL787自生碳酸盐, 其$\delta^{13}C$值显示出较好的一致性, 第一批样品的$\delta^{13}C$值介于2.60~2.71‰, 第二批样品变化范围介于2.40~2.58‰(表4). 与之相反, 其$\delta^{18}O$值显示出较大的变化, 第一批样品的$\delta^{18}O$值介于−4.77~−4.24‰, 而第二批样品具有浮动更大的$\delta^{18}O$变化范围: −4.87~−4.19‰. 但是, 两批DL787自生碳酸盐样品具有相同的Δ_{47}值(表4).

3.1.1　未经前处理的样品具有高的49参数

未经前处理的DL787样品("0%-0")的49参数偏高, 达到0.294; 相应的温度值为(10.6±1.2)℃(表4), 远低于达里湖现代监测表层水温度数据(表2). 通常, 当49参数大于0.2时, 所测定的数据需要被剔除掉(John和Bowen, 2016). 并且, 未经处理的样品的49参数远远超出了实验室标样建立的"纯净基线" (长期测试下, NB4标准的平均49参数为0.119±0.009, ETH-3标准的平均49参数为0.145±0.007)(图3). 除此之外, 我们发现跟随在未处理的样品之后进行分析的标样也往往具有较高的49参数. 这些NB4标样的Δ_{47}测试值有时也显示出超过分析不确定性的偏差. 因此, 每当完成测试未经处理的样品后, 我们会用几天时间来分析标样, 以待标样的Δ_{47}、49参数回归至正常范围内. 通常情况下, 我们会直接更换一个新的吸附阱, 以防吸附阱的记忆效应对接下来的测试产生干扰. 另外, 在所有样品测试时, 样

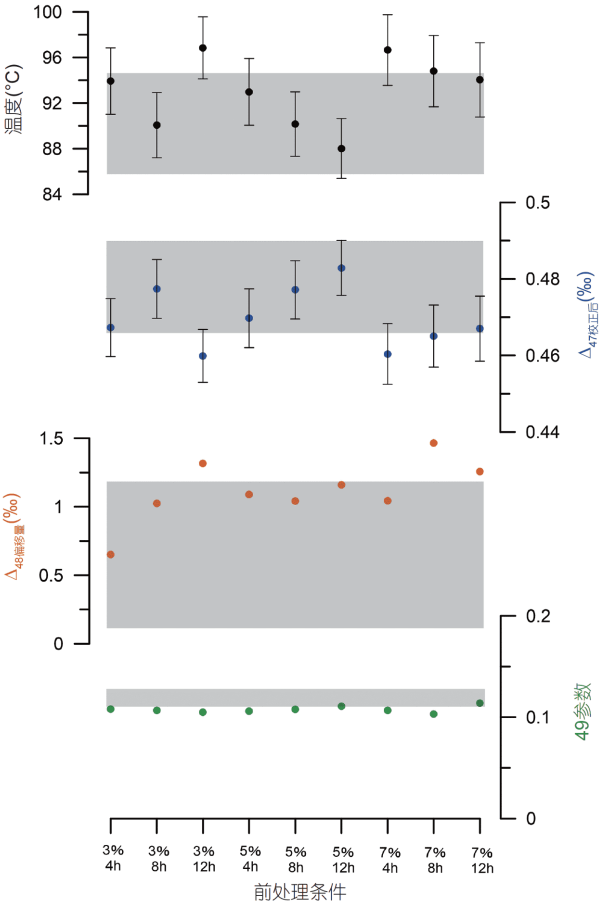

图 2　不同前处理条件下NB4的$\Delta_{47校正后}$、Δ_{48}偏移量、49参数和Δ_{47}温度变化

误差棒表示分析误差，由3个独立重复测试的内精度计算得出(最终误差=$\sqrt{\sum_1^n S_n^2/n}$，其中S_n (n=1, 2, 3)为每次独立测试的内精度，即为单个样品经64次循环测试结果的标准误差(s.e.=s.d./8))．灰色阴影区间代表实验室长期测试获得的NB4标样的平均值(1s.d.)．经过长期测试，未经前处理的NB4标样的$\Delta_{47校正后}$(‰)、Δ_{47}温度(℃)、Δ_{48}偏移量(‰)、49参数的平均值分别是(0.477±0.012)‰、(90.21±4.4)℃、(0.64±0.53)‰和0.119±0.009(1s.d.)

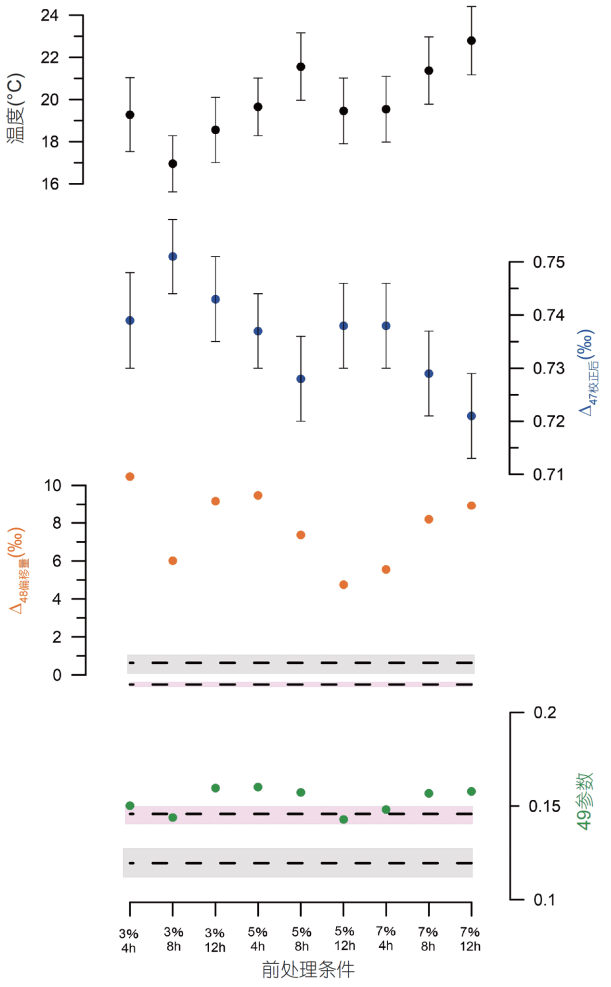

图 3　不同前处理条件下DL787的$\Delta_{47校正后}$、Δ_{48}偏移量、49参数和Δ_{47}温度变化

误差棒表示分析误差，由n个独立重复测试的内精度计算得出(最终误差=$\sqrt{\sum_1^n S_n^2/n}$，其中S_n (n=1, 2, 3,…, n)为每次独立测试的内精度，即为单个样品经内部64次循环测试结果的标准误差(s.e.=s.d./8))．样品测试期间，Δ_{47}的外精度为0.012(‰)．灰色阴影区间代表实验室长期测试获得的NB4标样的Δ_{48}偏移量(‰)、49参数的平均值(1s.d.)：(0.64±0.53)‰和0.119±0.009(1s.d.)．粉红色阴影区间代表实验室长期测试获得的ETH-3标样的Δ_{48}偏移量(‰)、49参数的平均值(1s.d.)：(–0.50±0.14)‰和0.145±0.007(1s.d.)

品气和参考气的质量数44~49信号强度值很接近, 说明两个压舱内的压力差对于49参数的影响(Huntington等, 2009)可忽略不计. 在这种情况下, 未经处理样品的49参数较高应该是由湖相自生碳酸盐样品中的潜在污染物引起的. 因此, 我们认为, 直接对于未处理的湖泊自生碳酸盐进行团簇同位素分析, 是不可行的.

由于岩芯样品数量有限，DL787“0%-0”只有两个重复样. 为了弥补这个不足, 我们对DL786和DL895细颗粒自生碳酸盐进行了相同的测试．DL786为来自同一个岩芯的、与DL787取样间距相隔1cm的相邻样品，且与DL787具有相近的TOC和TIC含量(表1)．结果表明，未经过氧化氢氧化处理的DL786自生碳酸盐也具有较高的49参数, 接近于0.2. 需要强调的是, 前人研究建议对于49参数介于0.15~0.2的样品数据, 应该谨慎予以采用(John和Bowen, 2016)．同样地，未经前处理的DL895自生碳酸盐样品具有非常高的49参数，达到了0.33．综上可知，我们认为，湖泊沉积物中含有的潜在

表 4　不同前处理条件下的DL787样品团簇同位素测试结果

样品标注	样品批次	$\delta^{13}C$[a)] (VPDB)	$\delta^{18}O$[b)] (VPDB)	Δ_{47}校正后[c)] (‰)	重复次数N	Δ_{48}偏移量(‰)	49参数	Δ_{47}温度(℃)
0%-0	1st	2.64	−4.36	0.788		1.00	0.279	10.6±1.2
	1st	2.67	−4.31	0.782		1.35	0.308	
				0.785±0.007	2	1.18	0.294	
3%-4	2nd	2.56	−4.61	0.740		7.29	0.140	19.3±1.8
	2nd	2.49	−4.83	0.738		13.64	0.160	
				0.739±0.009	2	10.47	0.150	
3%-8	1st	2.71	−4.67	0.755		5.09	0.146	17.0±1.3
	1st	2.70	−4.41	0.751		6.28	0.133	
	2nd	2.53	−4.88	0.747		6.65	0.152	
				0.751±0.007	3	6.01	0.144	
3%-12	1st	2.69	−4.34	0.754		8.57	0.150	18.6±1.5
	2nd	2.58	−4.61	0.732		9.77	0.169	
				0.743±0.008	2	9.17	0.160	
5%-4	1st	2.69	−4.53	0.723		5.90	0.153	19.7±1.4
	2nd	2.56	−4.65	0.742		10.66	0.154	
	2nd	2.47	−4.76	0.740		6.85	0.142	
	2nd	2.52	−4.71	0.743		14.51	0.192	
				0.737±0.007	4	9.48	0.160	
5%-8	1st	2.69	−4.24	0.724		7.08	0.159	21.6±1.6
	2nd	2.51	−4.45	0.730		2.93	0.150	
	2nd	2.49	−4.55	0.728		12.10	0.162	
				0.728±0.008	3	7.37	0.157	
5%-12	1st	2.69	−4.26	0.747		5.25	0.157	19.5±1.6
	2nd	2.50	−4.49	0.729		4.26	0.129	
				0.738±0.008	2	4.76	0.143	
7%-4	1st	2.68	−4.25	0.733		6.01	0.160	19.5±1.6
	2nd	2.47	−4.20	0.743		5.10	0.137	
				0.738±0.008	2	5.55	0.148	
7%-8	1st	2.60	−4.28	0.734		10.55	0.164	21.4±1.6
	1st	2.59	−4.17	0.730		4.83	0.145	
	2nd	2.47	−4.42	0.731		5.09	0.156	
	2nd	2.40	−4.66	0.719		12.32	0.161	
				0.729±0.008	4	8.20	0.157	
7%-12	1st	2.63	−4.26	0.712		11.74	0.158	22.8±1.6
	2nd	2.46	−4.41	0.723		10.64	0.173	
	2nd	2.45	−4.67	0.730		4.38	0.143	
				0.721±0.008	3	8.92	0.158	

a)~c) 内精度通常分别优于0.01‰、0.02‰和0.01‰; c) 分析误差由n个独立重复测试的内精度计算得出(最终误差= $\sqrt{\sum_{1}^{n} S_n^2 / n}$, 其中$S_n$ (n=1, 2, 3, …, n)为每次独立测试的内精度, 即为单个样品经64次循环测试结果的标准误差(s.e.=s.d./8))

污染物造成了团簇同位素测试中出现较高的49参数值.

3.1.2　最佳前处理条件的确定

我们使用DL787的相邻样品DL786测试了一些在其他条件(3%-4、3%-8、3%-12、5%-12和7%-4) (表5)下进行前处理的样品, 以便与DL787共同地来指示最佳的前处理条件.

对于不同条件下前处理的DL786、DL787样品, 其Δ_{47}、Δ_{48}偏移量、49参数存在较显著的差异(表4、表5和图3). 相较于DL786样品, DL787样品具有更系统的、9个条件下的测试数据(表4和图3), 因此, 我们主要以DL787的Δ_{48}偏移量和49参数为准进行讨论. DL786样品数据的主要作用是与DL787共同地来协助我们观察参数的变化趋势(例如, 当前处理条件过强烈时团簇同位素温度值会升高)(表4、表5和图3).

我们认为, “最佳条件”应该主要具备两个条件: 较低的Δ_{48}偏移量和49参数; 测试温度符合预估值.

在干旱与半干旱地区, 湖泊细颗粒自生碳酸盐通常在夏季于湖泊表层水中析出沉淀(Leng和Marshall, 2004). 近些年, 现代监测的达里湖夏季表层水温接近20℃ (表2). DL787的AMS C^{14}定年结果为(10491±107) cal. a BP, 接近于北半球太阳辐射强度达到最大的时期(Berger和Loutre, 1991). 因此, 可合理地推测出全新世时的湖水温度应该处于与现代温度(19.8±1.5)℃相接近的水平. 仅从测试温度值上来考虑的话, 由于每个前处理条件下获得的温度值均与预估值(19.8±1.5)℃ (1s.d.)相差不大, 我们很难准确地进行判断. 因此, 我们主要根据Δ_{47}、Δ_{48}偏移量和49参数的变化以及它们之间的相互关系, 来寻求变化原因, 从而确定最佳前处理条件.

与未处理的DL787(“0%-0”)相比, 处理后的样品显示出显著降低的49参数, 变化范围为0.143~0.160. 未处理样品与处理后样品之间的49参数差异, 明显超出了实验室标样建立的长期分析不确定性(即NB4标准为0.009; ETH-3标准为0.007(1s.d.)) (图3). 同时, Δ_{48}偏移量明显升高, 变化浮动为4.76~10.47‰ (表4). 样品在不同前处理条件下测得的Δ_{48}偏移量变化超过了标样建立的分析不确定性(即NB4标准为0.53‰; ETH-3标准为0.14‰ (1s.d.)) (图3). 对于处理过的样品中, 仅有DL787 “3%-8”、“5%-12”和“7%-4”样品具有较小的Δ_{48}偏移量和49参数.

对于样品DL787和DL786而言, “5%-12”和“7%-4”的Δ_{47}温度比“3%-8”的偏高(图3, 表5). 具体来说, DL787和DL786的“3%-8”样品均比其他条件下处理过的样品测试温度值低了几摄氏度(例如, 对于DL787, 这个温差幅度为5.8±1.2℃) (表4、表5). 这个温度差别

表 5　不同前处理条件下的DL786和DL895样品团簇同位素测试结果

样品号	样品标注	$\delta^{13}C$[a)] (VPDB)	$\delta^{18}O$[b)] (VPDB)	$\Delta_{47校正后}$[c)] (‰)	重复次数N	Δ_{48}偏移量 (‰)	49参数	Δ_{47}温度(℃)
DL786	0%-0	2.92	−4.27	0.728	1	0.199	0.194	21.5±1.4
	3%-4	2.87	−4.13	0.728	1	6.58	0.157	21.4±1.5
	3%-8	2.87	−3.98	0.745		5.06	0.144	
		2.87	−4.10	0.742		5.63	0.155	
				0.744±0.008	2	5.35	0.150	18.4±1.5
	3%-12	2.88	−4.00	0.721		4.58	0.157	
		2.87	−3.82	0.723		5.70	0.141	
				0.722±0.008	2	5.14	0.149	22.6±1.6
	5%-12	2.81	−4.20	0.709	1	5.87	0.137	25.3±1.6
	7%-4	2.84	−3.84	0.704	1	4.43	0.168	26.5±1.4
DL895	0%-0	0.74	−4.67	0.741	1	4.88	0.335	19.0±1.3
	3%-8	0.89	−4.69	0.758	1	2.84	0.167	14.1±1.3

a)~c) 内精度通常分别优于0.01‰、0.02‰和0.01‰; c) 分析误差由n个独立重复测试的内精度计算得出(最终误差= $\sqrt{\sum_1^n S_n^2/n}$, 其中S_n (n=1, 2, 3, …, n)为每次独立测试的内精度, 即为单个样品经64次循环测试结果的标准误差(s.e.=s.d./8))

已经超出了测试误差范围, 应该反映的是在其他前处理条件下的样品测试中可能出现了同质量数干扰效应. 此外, 在“3%-8”相对应的前处理条件下, DL787的测试温度值(17.0±1.3)℃和DL786的测试温度值(18.4±1.5)℃都接近于全新世温度预测值(19.8±1.5)℃. 因此, “3%-8”被认为是在最佳条件下预处理的目标样品(即“与3%的H_2O_2溶液反应8h”为去除潜在污染物的最佳选择条件).

此外, 根据Δ_{48}偏移量和49参数的变化及其关系, 我们可以进一步推断出“3%-8”前处理(用3%H_2O_2溶液处理8h)为最佳条件. 图4显示出, 除“3%-4”和“3%-8”外, 其他不同条件下处理的DL787样品的Δ_{48}偏移量和49参数显示出非常强的线性相关性(图4). 尽管并未发现Δ_{47}与Δ_{48}偏移量或49参数之间存在明显的相关性, 但显而易见的是, 具有较高的Δ_{48}偏移量、49参数的样品通常也具有较高的Δ_{47}温度值((18.6±1.5)~(22.8±1.6)℃) (图3). 我们认为, 这可能是由于这些样品(除“3%-4”、“3%-8”之外)的Δ_{47}受到了同质量数干扰效应的影响. 原因可能是这些样品相应的前处理条件过于强烈, 溶解了一些潜在污染物具有的对于浓磷酸反应有抵抗力的保护结壳, 致使在后续的样品CO_2制备过程中, 这些潜在污染物会被浓磷酸进一步氧化, 新产生的污染气体在质谱测试过程中, 对于二氧化碳团簇同位素组成的分析产生了干扰. 例如, 样品中含有的一些含硫碳氢化合物、卤代烃, 它们首先可能会被氧化成SO_2型的同位素体, 进入质谱仪后很容易产生质量数为48的同质素体($^{32}S^{16}O$), 这与本研究中这些样品具有很高的Δ_{48}偏移量相对应. 不同前处理条件下样品的Δ_{48}偏移量之间的差异远大于NB4标准和ETH-3标准所显示的误差分布(图3), 表明这些样品中较高的Δ_{48}偏移量不是由于仪器的测试误差所致, 而可能是反映了样品体系中新生成的污染物.

除去那些可能受同质量数干扰效应影响的样品(“3%-12”、“5%-4”、“5%-8”、“5%-12”、“7%-4”、“7%-8”和“7%-12”), 剩下的“3%-4”具有很高的Δ_{48}偏置(10.47‰); 同样, 其49参数也不在理想范围内(<0.15) (表4, 图3). 这可能是由于“3%-4”相对应的前处理条件比较弱, 不足以有效去除样品中的污染物. 综上所述, 我们认为, 对于达里湖细颗粒自生碳酸盐团簇同位素分析而言, “3%浓度的过氧化氢溶液反应8h”是去除潜在污染物的最佳条件.

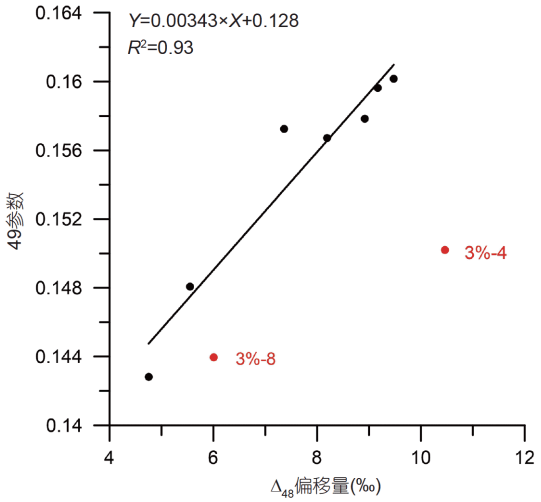

图 4　不同处理条件下DL787样品的Δ_{48}偏移量与49参数的相关性

红色标注点代表偏离线性关系的样品点“3%-4”和“3%-8”

此外, 本文通过团簇同位素组成重建的早全新世夏季湖水温度((17.0±1.3)℃和(18.4±1.5)℃)与据达里湖相近的巴彦查干湖泊的孢粉指标记载的温度(~20℃) (Jiang等, 2010)呈现一致性, 这进一步证实了“3%浓度的过氧化氢溶液反应8h”对湖泊沉积物的适用性.

我们的研究强调了对于含有较多杂质的碳酸盐团簇同位素测试而言, 选择最佳前处理条件的重要性. 然而, Eagle等(2010)得出了与我们不同的结论, 在他们设置的三种不同的预处理条件下, 生物磷酸盐显示了一致的Δ_{47}. 我们认为两者研究结果的差异可能有两个原因: 首先, 我们的湖泊细颗粒自生碳酸盐和Eagle等(2010)的脊椎动物牙齿具有不同的潜在污染物; 其次, Eagle等(2010)设置的对照条件非常有限, 仅仅包括一种浓度的过氧化氢(3%)和3种不同的反应时间长度(15min、4h和24h), 并且所有团簇同位素测试不含有重复样分析, 可能误差较大.

3.2　末次冰消期区域古温度定量重建

为了进一步验证该最佳处理条件(“3%-8”)的普遍适用性, 我们另外选取了DL04岩芯中不同时间段的4个样品, 对其进行了相同的前处理过程, 结果如表6、图5所示. 首先, 我们发现这些样品具有较低的Δ_{48}偏移量和49参数值, 在前人报道的可接受范围内(John和Bowen, 2016). 值得注意的是, 它们的Δ_{48}偏移量低于

表 6　最佳前处理条件下的DL04岩芯样品团簇同位素测试结果

样品号	年代 (cal. a BP)	TOC (%)	$\delta^{13}C$ a) (VPDB)	$\delta^{18}O$ b) (VPDB)	Δ_{47}校正后 c) (‰)	重复次数N	Δ_{48} 偏移量(‰)	49参数	Δ_{47}温度(℃)
DL786	10471±107	2.7	2.87±0.004	−4.04±0.083	0.744±0.008	2	5.35	0.150	18.4±1.5
DL787	10491±107	2.9	2.71±0.009	−4.54±0.182	0.751±0.007	3	6.01	0.144	17.0±1.3
DL814	10931±107	1.8	1.54±0.021	−3.35±0.011	0.746±0.007	3	0.65	0.162	17.9±1.3
DL895	11938±109	1.1	0.89±0.013	−4.69±0.022	0.765±0.007	1	2.80	0.160	14.1±1.3
DL981	12868±109	1.9	2.28±0.002	−3.38±0.008	0.764±0.007	3	1.71	0.166	14.6±1.3
DL1060	13775±77	1.4	2.10±0.001	−2.86±0.020	0.731±0.008	3	1.20	0.164	20.9±1.6

a)~c) 内精度通常分别优于0.01‰、0.02‰和0.01‰; c) 分析误差由n个独立重复测试的内精度计算得出(最终误差= $\sqrt{\sum_1^n S_n^2/n}$, 其中S_n (n=1, 2, 3, …, n)为每次独立测试的内精度, 即为单个样品经64次循环测试结果的标准误差(s.e.=s.d./8)); a)、b) 最终分析误差取于n次独立重复测试数据的均方差(样品DL787以来源于同一样品批次的测试结果为准)

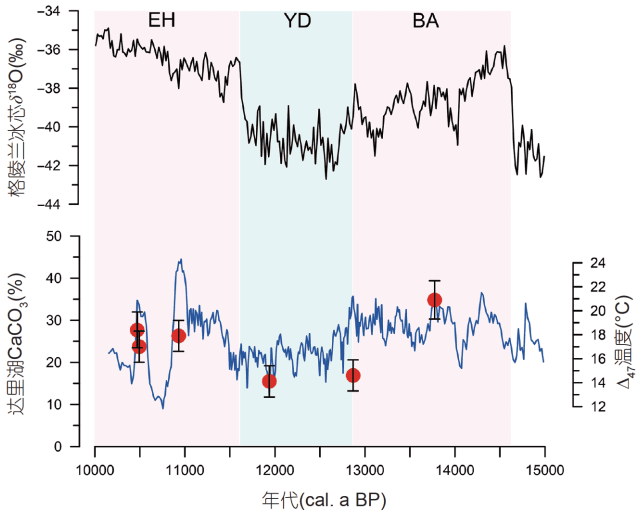

图 5　达里湖碳酸盐团簇同位素古温度、$CaCO_3$含量与格陵兰冰芯NGRIP氧同位素记录对比

格陵兰冰芯$\delta^{18}O$数据引自Rasmussen等(2006); 达里湖$CaCO_3$含量引自Xiao等(2008)和Fan等(2017a)

DL787, 我们推测这可能是由于它们的TOC含量低于DL787所致(表6). 同时这也表明了使用“最佳前处理条件”, 不会引入高的Δ_{48}偏移量, 更加说明了它的可适用性.

如表6和图5所示, 来自Bølling-Allerød (BA)暖期的样品DL1060的Δ_{47}温度为(20.9±1.6)℃, 这表明BA期间的湖泊表层水温度较高, 接近于现代监测的夏季湖水温度; 相反地, 来自Younger Dryas (YD)冷期的DL981、DL895, 呈现的Δ_{47}温度分别为(14.6±1.3)℃、14.1℃, 这表明此时湖水温度大幅下降; DL814 (全新世早期)的Δ_{47}温度为17.9±1.3℃, 接近于同样来自于早全新世的DL787、DL786重建的团簇同位素温度(表6). 因此, 从BA暖期至YD冷期, 湖水出现约有6℃的降温; 从YD冷期至早全新世(EH), 湖水呈现约有4℃的升温(图5). 我们发现, 全新世早期的湖水温度并未实现完全回升, 这可能反映了此时由于太阳辐射强度显著增强, 湖水受到了大兴安岭冰雪融水的补给(Xiao等, 2008; Fan等, 2017b, 2019b), 湖水温度进而受之影响.

达里湖位于东亚季风区西北边缘带, 湖区气候变化主要受东亚季风控制(An, 2000). 以往的许多研究工作中均报道了东亚季风区地质记录记载的YD冷事件(例如, Shen等, 2010; Chu等, 2017; Zheng等, 2017; Sun等, 2018). 例如, 湖光岩玛珥湖的支链甘油四醚膜类脂化合物(brGDGTs)记录(Chu等, 2017)、日本水月湖的孢粉记录(Nakagawa等, 2006; Shen等, 2010)、哈尼泥炭的brGDGTs记录(Zheng等, 2017)和四海龙湾湖的长链烯酮记录(Sun等, 2018)均显示YD冷期东亚季风区出现了超过4℃的降温. 这与本研究中通过达里湖自生碳酸盐团簇同位素组成重建的6℃的降温(图5)共同表明, YD降温是东亚季风区普遍的气候突变现象.

4　结论

在本研究中, 我们进行了系统的条件实验, 以探究适用于湖相自生碳酸盐团簇同位素分析的最佳前处理方法. 我们发现, “与浓度为3%的过氧化氢溶液反应8h”至少为去除TOC含量为2~3%的湖泊沉积物中潜在

污染物的最佳前处理方法, 即使其对于其他不同TOC含量的湖相自生碳酸盐的可适用性有待进一步验证. 当前处理条件过于强烈(过氧化氢浓度超过3%)时, 可能会诱发体系中再生污染物的形成. 此外, 研究表明, 49参数可作为指示湖泊沉积物中潜在污染物的有效指标. 我们利用最佳前处理条件纯化的6个末次冰消期的样品, 均显示了合理的Δ_{47}温度数据, 同时发现BA暖期至YD冷期6℃的降温; YD冷期至早全新世4℃的升温. 本文成功地运用湖泊碳酸盐团簇同位素定量重建东亚季风区末次冰消期温度变化. 这表明将碳酸盐团簇同位素手段应用于湖相碳酸盐进行古温度和古高度重建具有广阔前景.

致谢 我们衷心感谢两位匿名审稿人的宝贵意见. 感谢李文宝副教授、柳玉海提供的一些现代监测湖水温度数据.

参考文献

Affek H P, Bar-Matthews M, Ayalon A, Matthews A, Eiler J M. 2008. Glacial/interglacial temperature variations in Soreq cave speleothems as recorded by "clumped isotope" thermometry. Geochim Cosmochim Acta, 72: 5351–5360

An Z. 2000. The history and variability of the East Asian paleomonsoon climate. Quat Sci Rev, 19: 171–187

An Z, Colman S M, Zhou W, Li X, Brown E T, Jull A J T, Cai Y, Huang Y, Lu X, Chang H, Song Y, Sun Y, Xu H, Liu W, Jin Z, Liu X, Cheng P, Liu Y, Ai L, Li X, Liu X, Yan L, Shi Z, Wang X, Wu F, Qiang X, Dong J, Lu F, Xu X. 2012. Interplay between the Westerlies and Asian monsoon recorded in Lake Qinghai sediments since 32 ka. Sci Rep, 2: 619

Bajnai D, Fiebig J, Tomašových A, Milner Garcia S, Rollion-Bard C, Raddatz J, Löffler N, Primo-Ramos C, Brand U. 2018. Assessing kinetic fractionation in brachiopod calcite using clumped isotopes. Sci Rep, 8: 533

Bergmann K D, Finnegan S, Creel R, Eiler J M, Hughes N C, Popov L E, Fischer W W. 2018. A paired apatite and calcite clumped isotope thermometry approach to estimating Cambro-Ordovician seawater temperatures and isotopic composition. Geochim Cosmochim Acta, 224: 18–41

Bernasconi S M, Müller I A, Bergmann K D, Breitenbach S F M, Fernandez A, Hodell D A, Jaggi M, Meckler A N, Millan I, Ziegler M. 2018. Reducing uncertainties in carbonate clumped isotope analysis through consistent carbonate-based standardization. Geochem Geophys Geosyst, 19: 2895–2914

Breitenbach S F M, Mleneck-Vautravers M J, Grauel A L, Lo L, Bernasconi S M, Müller I A, Rolfe J, Gázquez F, Greaves M, Hodell D A. 2018. Coupled Mg/Ca and clumped isotope analyses of foraminifera provide consistent water temperatures. Geochim Cosmochim Acta, 236: 283–296

Berger A, Loutre M F. 1991. Insolation values for the climate of the last 10 million years. Quat Sci Rev, 10: 297–317

Chang B, Defliese W F, Li C, Huang J, Tripati A, Algeo T J. 2020a. Effects of different constants and standards on the reproducibility of carbonate clumped isotope (Δ_{47}) measurements: Insights from a long-term dataset. Rapid Commun Mass Spectr, 34: e8678

Chang B, Li C, Liu D, Foster I, Tripati A, Lloyd M K, Maradiaga I, Luo G, An Z, She Z, Xie S, Tong J, Huang J, Algeo T J, Lyons T W, Immenhauser A. 2020b. Massive formation of early diagenetic dolomite in the Ediacaran ocean: Constraints on the "dolomite problem". Proc Natl Acad Sci USA, 117: 14005–14014

Chu G, Sun Q, Zhu Q, Shan Y, Shang W, Ling Y, Su Y, Xie M, Wang X, Liu J. 2017. The role of the Asian winter monsoon in the rapid propagation of abrupt climate changes during the last deglaciation. Quat Sci Rev, 177: 120–129

Cui L, Wang X. 2014. Determination of clumped isotopes in carbonate using isotope ratio mass spectrometer: Effects of extraction potential and long-term stability. Int J Mass Spectr, 372: 46–50

Cummins R C, Finnegan S, Fike D A, Eiler J M, Fischer W W. 2014. Carbonate clumped isotope constraints on Silurian ocean temperature and seawater $\delta^{18}O$. Geochim Cosmochim Acta, 140: 241–258

Daeron M, Guo W, Eiler J M, Genty D, Blamart D, Boch R, Drysdale R, Maire R, Wainer K, Zanchetta G. 2011. $^{13}C^{18}O$ clumping in speleothems: Observations from natural caves and precipitation experiments. Geochim Cosmochim Acta, 75: 3303–3317

Davies A J, John C M. 2017. Reducing contamination parameters for clumped isotope analysis: The effect of lowering Porapak™ Q trap temperature to below –50°C. Rapid Commun Mass Spectrom, 31: 1313–1323

Dennis K J, Affek H P, Passey B H, Schrag D P, Eiler J M. 2011. Defining an absolute reference frame for "clumped" isotope studies of CO_2. Geochim Cosmochim Acta, 75: 7117–7131

Dong J, Eiler J M, An Z, Wu N, Liu W, Li X, Kitchen N, Lu F. 2020. Clumped and stable isotopes of land snail shells on the Chinese Loess Plateau and their climatic implications. Chem Geol, 533: 119414

Eiler J M, Schauble E. 2004. $^{18}O^{13}C^{16}O$ in Earth's atmosphere. Geochim Cosmochim Acta, 68: 4767–4777

Eiler J M. 2007. "Clumped-isotope" geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. Earth Pla-

net Sci Lett, 262: 309–327

Eagle R A, Eiler J M, Tripati A K, Ries J B, Freitas P S, Hiebenthal C, Wanamaker A D Jr., Taviani M, Elliot M, Marenssi S, Nakamura K, Ramirez P, Roy K. 2013a. The influence of temperature and seawater carbonate saturation state on ^{13}C–^{18}O bond ordering in bivalve mollusks. Biogeosciences, 10: 4591–4606

Eagle R A, Risi C, Mitchell J L, Eiler J M, Seibt U, Neelin J D, Li G, Tripati A K. 2013b. High regional climate sensitivity over continental China constrained by glacial-recent changes in temperature and the hydrological cycle. Proc Natl Acad Sci USA, 110: 8813–8818

Eagle R A, Schauble E A, Tripati A K, Tutken T, Hulbert R C, Eiler J M. 2010. Body temperatures of modern and extinct vertebrates from ^{13}C–^{18}O bond abundances in bioapatite. Proc Natl Acad Sci USA, 107: 10377–10382

Fan J, Xiao J, Qin X. 2019a. Millennial- and centennial-scale droughts at the northern margin of the East Asian summer monsoon during the last deglaciation: Sedimentological evidence from Dali Lake. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 514: 361–372

Fan J, Xiao J, Wen R, Zhang S, Huang Y, Yue J, Wang X, Cui L, Li H, Xue D, Liu Y. 2019b. Mineralogy and carbonate geochemistry of the Dali Lake sediments: Implications for paleohydrological changes in the East Asian summer monsoon margin during the Holocene. Quat Int, 527: 103–112

Fan J, Xiao J, Wen R, Zhang S, Wang X, Cui L, Li H, Xue D, Yamagata H. 2016. Droughts in the East Asian summer monsoon margin during the last 6 kyrs: Link to the North Atlantic cooling events. Quat Sci Rev, 151: 88–99

Fan J, Xiao J, Wen R, Zhang S, Wang X, Cui L, Yamagata H. 2017a. Organic geochemical investigations of the Dali Lake sediments in northern China: Implications for environment and climate changes of the last deglaciation in the East Asian summer monsoon margin. J Asian Earth Sci, 140: 135–146

Fan J, Xiao J, Wen R, Zhang S, Wang X, Cui L, Yamagata H. 2017b. Carbon and nitrogen signatures of sedimentary organic matter from Dali Lake in Inner Mongolia: Implications for Holocene hydrological and ecological variations in the East Asian summer monsoon margin. Quat Int, 452: 65–78

Finnegan S, Bergmann K, Eiler J M, Jones D S, Fike D A, Eisenman I, Hughes N C, Tripati A K, Fischer W W. 2011. The magnitude and duration of Late Ordovician-Early Silurian Glaciation. Science, 331: 903–906

Ghosh P, Adkins J, Affek H, Balta B, Guo W, Schauble E A, Schrag D, Eiler J M. 2006a. ^{13}C–^{18}O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. Geochim Cosmochim Acta, 70: 1439–1456

Ghosh P, Garzione C N, Eiler J M. 2006b. Rapid uplift of the altiplano revealed through ^{13}C–^{18}O bonds in paleosol carbonates. Science, 311: 511–515

Ghosh P, Eiler J M, Campana S E, Feeney R F. 2007. Calibration of the carbonate "clumped isotope" paleothermometer for otoliths. Geochim Cosmochim Acta, 71: 2736–2744

Ghosh P, Prasanna K, Banerjee Y, Williams I S, Gagan M K, Chaudhuri A, Suwas S. 2018. Rainfall seasonality on the Indian subcontinent during the Cretaceous greenhouse. Sci Rep, 8: 8482

Grauel A L, Hodell D A, Bernasconi S M. 2016. Quantitative estimates of tropical temperature change in lowland Central America during the last 42 ka. Earth Planet Sci Lett, 438: 37–46

Guo Y, Deng W, Wei G, Chen X, Liu X, Wang X, Lo L, Cai G, Zeng T. 2020. Exploring the temperature dependence of clumped isotopes in modern *Porites* corals. J Geophys Res Biogeosci, 125: e05402

Guo Y, Deng W, Wei G, Lo L, Wang N. 2019. Clumped isotopic signatures in land-snail shells revisited: Possible palaeoenvironmental implications. Chem Geol, 519: 83–94

Huntington K W, Eiler J M, Affek H P, Guo W, Bonifacie M, Yeung L Y, Thiagarajan N, Passey B, Tripati A, Daeron M, Came R. 2009. Methods and limitations of "clumped" CO_2 isotope (Δ_{47}) analysis by gas-source isotope ratio mass spectrometry. J Mass Spectrom, 44: 1318–1329

Henkes G A, Passey B H, Wanamaker A D Jr., Grossman E L, Ambrose Jr. W G, Carroll M L. 2013. Carbonate clumped isotope compositions of modern marine mollusk and brachiopod shells. Geochim Cosmochim Acta, 106: 307–325

Huntington K W, Wernicke B P, Eiler J M. 2010. Influence of climate change and uplift on Colorado Plateau paleotemperatures from carbonate clumped isotope thermometry. Tectonics, 29: TC3005

Huntington K W, Saylor J, Quade J, Hudson A M. 2015. High late Miocene-Pliocene elevation of the Zhada Basin, southwestern Tibetan Plateau, from carbonate clumped isotope thermometry. Geol Soc Am Bull, 127: 181–199

John C M, Bowen D. 2016. Community software for challenging isotope analysis: First applications of "Easotope" to clumped isotopes. Rapid Commun Mass Spectrom, 30: 2285–2300

Ji S, Nie J, Lechler A, Huntington K W, Heitmann E O, Breecker D O. 2018. A symmetrical CO_2 peak and asymmetrical climate change during the middle Miocene. Earth Planet Sci Lett, 499: 134–144

Jiang W, Guiot J L, Chu G, Wu H, Yuan B, Hattã C, Guo Z. 2010. An improved methodology of the modern analogues technique for palaeoclimate reconstruction in arid and semi-arid regions. Boreas, 39: 145–153

Kato H, Amekawa S, Kano A, Mori T, Kuwahara Y, Quade J. 2019. Seasonal temperature changes obtained from carbonate clumped isotopes of annually laminated tufas from Japan: Discrepancy

between natural and synthetic calcites. Geochim Cosmochim Acta, 244: 548–564

Kele S, Breitenbach S F M, Capezzuoli E, Meckler A N, Ziegler M, Millan I M, Kluge T, Deák J, Hanselmann K, John C M, Yan H, Liu Z, Bernasconi S M. 2015. Temperature dependence of oxygen- and clumped isotope fractionation in carbonates: A study of travertines and tufas in the 6–95℃ temperature range. Geochim Cosmochim Acta, 168: 172–192

Leng M J, Marshall J D. 2004. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. Quat Sci Rev, 23: 811–831

Liu X, Dong H, Yang X, Herzschuh U, Zhang E, Stuut J B W, Wang Y. 2009. Late Holocene forcing of the Asian winter and summer monsoon as evidenced by proxy records from the northern Qinghai-Tibetan Plateau. Earth Planet Sci Lett, 280: 276–284

McCrea J M. 1950. On the isotopic chemistry of Carbonates and a paleotemperature scale. J Chem Phys, 18: 849–857

Meckler A N, Affolter S, Dublyansky Y V, Krüger Y, Vogel N, Bernasconi S M, Frenz M, Kipfer R, Leuenberger M, Spötl C, Carolin S, Cobb K M, Moerman J, Adkins J F, Fleitmann D. 2015. Glacial-interglacial temperature change in the tropical West Pacific: A comparison of stalagmite-based paleo-thermometers. Quat Sci Rev, 127: 90–116

Nakagawa T, Tarasov P E, Kitagawa H, Yasuda Y, Gotanda K. 2006. Seasonally specific responses of the East Asian monsoon to deglacial climate changes. Geology, 34: 521–524

Parrish J T, Hyland E G, Chan M A, Hasiotis S T. 2019. Stable and clumped isotopes in desert carbonate spring and lake deposits reveal palaeohydrology: A case study of the Lower Jurassic Navajo Sandstone, south-western USA. Sedimentology, 66: 32–52

Passey B H, Levin N E, Cerling T E, Brown F H, Eiler J M. 2010. High-temperature environments of human evolution in East Africa based on bond ordering in paleosol carbonates. Proc Natl Acad Sci USA, 107: 11245–11249

Peral M, Daeron M, Blamart D, Bassinot F, Dewilde F, Smialkowski N, Isguder G, Bonnin J, Jorissen F, Kissel C, Michel E, Vázquez Riveiros N, Waelbroeck C. 2018. Updated calibration of the clumped isotope thermometer in planktonic and benthic foraminifera. Geochim Cosmochim Acta, 239: 1–16

Rasmussen S O, Andersen K K, Svensson A M, Steffensen J P, Vinther B M, Clausen H B, Siggaard-Andersen M L, Johnsen S J, Larsen L B, Dahl-Jensen D, Bigler M, Röthlisberger R, Fischer H, Goto-Azuma K, Hansson M E, Ruth U. 2006. A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination. J Geophys Res, 111: D06102

Rodríguez-Sanz L, Bernasconi S M, Marino G, Heslop D, Müller I A, Fernandez A, Grant K M, Rohling E J. 2017. Penultimate deglacial warming across the Mediterranean Sea revealed by clumped isotopes in foraminifera. Sci Rep, 7: 16572

Saenger C, Affek H P, Felis T, Thiagarajan N, Lough J M, Holcomb M. 2012. Carbonate clumped isotope variability in shallow water corals: Temperature dependence and growth-related vital effects. Geochim Cosmochim Acta, 99: 224–242

Shen C C, Kano A, Hori M, Lin K, Chiu T C, Burr G S. 2010. East Asian monsoon evolution and reconciliation of climate records from Japan and Greenland during the last deglaciation. Quat Sci Rev, 29: 3327–3335

Snell K E, Thrasher B L, Eiler J M, Koch P L, Sloan L C, Tabor N J. 2013. Hot summers in the Bighorn Basin during the early Paleogene. Geology, 41: 55–58

Suarez M B, Ludvigson G A, González L A, You H L. 2017. Continental paleotemperatures from an early Cretaceous Dolomitic Lake, Gansu Province, China. J Sedim Res, 87: 486–499

Sun Q, Chu G, Xie M, Ling Y, Su Y, Zhu Q, Shan Y, Liu J. 2018. Long-chain alkenone-inferred temperatures from the last deglaciation to the early Holocene recorded by annually laminated sediments of the maar lake Sihailongwan, northeastern China. Holocene, 28: 1173–1180

Thiagarajan N, Adkins J, Eiler J M. 2011. Carbonate clumped isotope thermometry of deep-sea corals and implications for vital effects. Geochim Cosmochim Acta, 75: 4416–4425

Tripati A K, Eagle R A, Thiagarajan N, Gagnon A C, Bauch H, Halloran P R, Eiler J M. 2010. ^{13}C–^{18}O isotope signatures and “clumped isotope” thermometry in foraminifera and coccoliths. Geochim Cosmochim Acta, 74: 5697–5717

Wang Z, Schauble E A, Eiler J M. 2004. Equilibrium thermodynamics of multiply substituted isotopologues of molecular gases. Geochim Cosmochim Acta, 68: 4779–4797

Wainer K, Genty D, Blamart D, Daeron M, Bar-Matthews M, Vonhof H, Dublyansky Y, Pons-Branchu E, Thomas L, van Calsteren P, Quinif Y, Caillon N. 2011. Speleothem record of the last 180 ka in Villars cave (SW France): Investigation of a large $\delta^{18}O$ shift between MIS6 and MIS5. Quat Sci Rev, 30: 130–146

Wang X, Cui L, Zhai J, Ding Z. 2016a. Stable and clumped isotopes in shell carbonates of land snails *Cathaica* sp. and *Bradybaena* sp. in north China and implications for ecophysiological characteristics and paleoclimate studies. Geochem Geophys Geosyst, 17: 219–231

Wang X, Cui L, Li Y, Huang X, Zhai J, Ding Z. 2016b. Determination of clumped isotopes in carbonate using isotope ratio mass spectrometry: Toward a systematic evaluation of a sample extraction method using a static Porapak™ Q absorbent trap. Int J Mass Spectr, 403: 8–14

Wu J, Huang C, Zeng H, Schleser G H, Battarbee R. 2007. Sedimentary evidence for recent eutrophication in the northern basin of Lake Taihu, China: Human impacts on a large shallow lake. J Paleolimnol, 38: 13–23

Xiao J, Si B, Zhai D, Itoh S, Lomtatidze Z. 2008. Hydrology of Dali lake in central-eastern Inner Mongolia and Holocene East Asian monsoon variability. J Paleolimnol, 40: 519–528

Xiao J, Wu J, Si B, Liang W, Nakamura T, Liu B, Inouchi Y. 2006. Holocene climate changes in the monsoon/arid transition reflected by carbon concentration in Daihai Lake of Inner Mongolia. Holocene, 16: 551–560

Xiong Z, Ding L, Spicer R A, Farnsworth A, Wang X, Valdes P J, Su T, Zhang Q, Zhang L, Cai F, Wang H, Li Z, Song P, Guo X, Yue Y. 2020. The early Eocene rise of the Gonjo Basin, SE Tibet: From low desert to high forest. Earth Planet Sci Lett, 543: 116312

Yang W, Zuo R, Wang X, Song Y, Jiang Z, Luo Q, Zhai J, Wang Q, Zhang C, Zhang Z. 2019. Sensitivity of lacustrine stromatolites to Cenozoic tectonic and climatic forcing in the southern Junggar Basin, NW China: New insights from mineralogical, stable and clumped isotope compositions. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 514: 109–123

Zaarur S, Olack G, Affek H P. 2011. Paleo-environmental implication of clumped isotopes in land snail shells. Geochim Cosmochim Acta, 75: 6859–6869

Zhai J, Wang X, Qin B, Cui L, Zhang S, Ding Z. 2019. Clumped isotopes in land snail shells over China: Towards establishing a biogenic carbonate paleothermometer. Geochim Cosmochim Acta, 257: 68–79

Zhang N, Lin M, Snyder G T, Kakizaki Y, Yamada K, Yoshida N, Matsumoto R. 2019. Clumped isotope signatures of methane-derived authigenic carbonate presenting equilibrium values of their formation temperatures. Earth Planet Sci Lett, 512: 207–213

Zhang N, Lin M, Yamada K, Kano A, Liu Q, Yoshida N, Matsumoto R. 2020. The effect of H_2O_2 treatment on stable isotope analysis ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ and Δ_{47}) of various carbonate minerals. Chem Geol, 532: 119352

Zhang N, Yamada K, Kano A, Matsumoto R, Yoshida N. 2018. Equilibrated clumped isotope signatures of land-snail shells observed from laboratory culturing experiments and its environmental implications. Chem Geol, 488: 189–199

Zheng Y, Pancost R D, Liu X, Wang Z, Naafs B D A, Xie X, Liu Z, Yu X, Yang H. 2017. Atmospheric connections with the North Atlantic enhanced the deglacial warming in Northeast China. Geology, 45: 1031–1034

(责任编委: 谢树成)