

第三届"非传统稳定同位素地球化学"暑期学校

钙硅稳定同位素在高温岩浆过程中的应用

汪在聪 中国地质大学(武汉)地化系

2020-8-16

提纲

- 1. 小序 (5-10')
- 2. 钙同位素在地幔岩浆过程中的应用 (25-30') (起步中)
- 3. 硅同位素在地壳分异演化过程中的应用(20-25') (学习中)



俯冲变质与循环

地质过程引起成分的变化,伴随同位素的分馏! 地球化学家通过元素和同位素去认识这些过程! 不同性质的元素可以指示特定的地质过程 **主量元素(造岩矿物控制)可以反映一级的科学问题** 钙硅同位素为例(钙→地幔;硅→地壳)







和而不同

都是硅酸盐地球储库的主量元素 Ca: 富集于特定矿物相 → 地幔 Si: 几乎存在于所有矿物 → 地壳

高温过程中主量元素的稳定同位素应用特点: 1. 成分变化主要受控于造岩矿物 → 元素的分配

2. 高温过程分馏小(温度控制) → 高精度



Figure 9.6. Oxygen isotope fractionation for several mineral pairs as a function of temperature.

Bill White – Geochemistry2013

(Clark Johnson ,2004)

钙硅稳定同位素需要高分辨率!

MC-ICP-MS测定钙同位素的难点



钙硅稳定同位素需要高分辨率!

Nu1700:大尺寸,高色散率,高分辨 率:保持平顶峰时提供不折不扣的高分辨率能力, 在灵敏度损失最小的情况下实现高精度的测定。



Nu plasma 1700 MC-ICP-MS@武汉



Neptune-Plus

Nu1700





黄士春、黄方、张兆峰、何永胜等系列文章

Chemical Geology 548 (2020) 119651



Calcium isotopes in high-temperature terrestrial processes



Michael A. Antonelli^{a,*}, Justin I. Simon^b

^a Institut de Physique du Globe de Paris, University de Paris, 1 rue Jussieu, 75005 Paris, France Calcium Stable Isotope Geochemistry Center for Isotope Cosmochemistry and Geochronology, Astromaterials Research & Exploration Science, NASA Johnson Space Center, Houston, USA 1st ed. 2016 Edition

> 组会文献阅读:为做Zr-Si同位素做准备,大陆生长演化 Lithos 190-191 (2014



Contents lists available at ScienceDirect

Lithos

journal homepage: www.elsevier.com/locate/lithos

Invited review article

High temperature silicon isotope geochemistry

Paul S. Savage ^{a,b,*}, Rosalind M.G. Armytage ^c, R. Bastian Georg ^d, Alex N. Halliday ^e

^a Department of Earth and Planetary Sciences, Washington University in St. Louis, One Brookings Drive, St. Louis, MO 63130, USA ^b Department of Earth Sciences, Durham University, Science Labs, Durham DH1 3LE, UK

^d Water Quality Centre, Trent University, 1600 West Bank Drive, Peterborough, Ontario K9J 7B8, Canada e Department of Earth Sciences, University of Oxford, South Parks Road, Oxford OX1 3AN, UK

Reviews in Mineralogy & Geochemistry Vol. 82 pp. 289-344, 2017 Copyright © Mineralogical Society of America

Silicon Isotope Geochemistry

Franck Poitrasson

Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse CNRS UMR 5563 – UPS – IRD 14-16, Avenue Edouard Belin 31400 Toulouse France Franck.Poitrasson@get.obs-mip.fr

^c Department of Earth and Atmospheric Sciences, University of Houston, 312 Science and Research 1, Houston, TX 77204, USA

钙硅同位素应用指导思想

同位素基本原理 + 地质过程 → 目标元素在该过程中的行为

→ 前沿的应用

A) 过程控制的稳定同位素变化; B) 由此理解源区性质

- 1. 正常典型岩浆过程 (钙: 地幔; 硅: 地壳)
- 2. 异常情况

(钙: 地幔交代与俯冲物质循环? 硅: 原岩的性质不同?)

Part I: 钙同位素的地幔地球化学及其 示踪壳幔相互作用的探索



地球岩浆岩和变质岩存 在可观Ca同位素分馏

- ・不同火成岩样品的Ca同位素 差异>2‰ vs. 0.15‰(精度)
- ・从超基性到酸性岩之间有偏轻 的变化趋势
- ・Ca同位素有示踪岩浆过程和 源区性质、俯冲循环的潜力



Antonelli et al., 2020 CG

11

基性岩浆过程中的Ca同位素变化



- ・部分熔融
 - 结晶分异
 - 地幔交代: 平衡不平衡?



- **异常情况** ・交代介质: 硅酸盐, 碳酸盐, 流体等
 - 交代介质是否是循环物质?

地幔橄榄岩中Ca元素的分布

- 主要矿物: **单斜辉石、石榴石**; 地幔95%以上的钙受其控制
- 次要矿物:斜方辉石; < 5%的Ca受其控制
- 其他矿物:橄榄石; 0.5%以下的Ca受其控制
- 碳酸盐交代相关岩石?





Срх 20%





Орх 0.5%



OI <0.05%



矿物之间的Ca同位素分馏: 地幔橄榄岩的制约



Opx、OI等Ca含量较低的矿物具有重Ca同位素组成

(Huang et al., 2010 EPSL; Kang et al., 2016 GCA)

石榴石比单斜辉石具有重Ca同位素组成



理论计算与大别榴辉岩数据

(Huang et al., 2019 EPSL; Wang et al., 2019 GCA)

尽管地幔岩石不同矿物间存在显著的钙同位 素差异,但是单斜辉石主导着全岩的钙成分

Mineral mode and CaO content (wt.%)								The proportion of Ca content by: ^b				δ ^{44/40} Ca (‰)		
Ol		Opx	Орх		Срх		Sp		Opx	Срх	Sp	Opx	Срх	Bulk roc
Mode	CaO	Moa	le CaO	Mode	CaO	Mode	CaO							
60%	< 0.03	25%	0.65 ± 0.17 12% 21.8 ± 0.5 3.0% <0.03		0.64%	5.9%	93%	0.03%	橄榄 岩					
63%		24%	0.56 ± 0.17	7 11%	22.4 ± 0.7	2.6%		0.58%	4.5%	95%	0.03%	147	ואטעו	
63%		23%	0.46 ± 0.13	5 11%	23.4 ± 1.1	2.4%		0.71%	3.9%	95%	0.03%	1.91	0.91	0.96
62%		25%	0.44 ± 0.20	0 12%	23.5 ± 0.7	2.0%		0.64%	3.7%	96%	0.02%	1.96	0.88	0.94
0.00%	<0.03	19%		65%	22.4 ± 0.8	16.0%	<0.03	0.00%	1 33%	99%	0.01%			
0.00%	<0.05	17%	0.39 ± 0.08	3 74%	22.4 ± 0.0 22.6 ± 1.1	9.4%	<0.05	0.00%	0.35%	100%	0.01%	光军	石岩	5
20%	< 0.03	22%	0.32 ± 0.00	5 55%	22.5 ± 1.1	3.2%	< 0.03	0.00%	0.68%	99%	0.01%	2.17	0.88	0.85
0.00%		31%	0.48 ± 0.17	7 68%	24.5 ± 0.6	1.0%		0.00%	0.91%	99%	0.00%	1.50	0.78	0.84
Sampl	les		CaO ^a (wt.%)	Mode (%) The prop	ortion o	f Ca ^b δ	^{44/40} Ca (%00)					
DMP4	441 - PY	WR	9.34				0	.90						
		Срх	19.6	39	81%		0	.93						
		Opx	0.54	13	1%		0	.98		يرون محرب				
		Replicate					0	.91	コ榴湃	七石				
		Grt	4.21	41	18%		1	.14						
		Replicate					1	.16						
		Ol&Sp	< 0.03	4	0%									
		1												

(Chen et al., 2019 GCA; Dai et al 2020 GCA)

地幔岩石中绝大多数钙(>90%)在单斜辉石中, 钙同位素在cpx-melt 体系中的分馏非常重要



地幔岩石中绝大多数钙在单斜辉石中 包括富集石榴石的岩石



单斜辉石控制着全岩的钙同位素

部分熔融过程中的Ca同位素分馏: 矿物相控制



• 天然样品表明部分熔融导致富集重Ca同位素的斜方辉石残留, 玄武 质熔体偏轻 0.1 左右

(Kang et al 2017; Zhu et al., 2017)

Ca同位素在上地幔岩浆过程中的分馏行为

岩浆过程中的Ca同位素分馏:

- 部分熔融
- 熔体-橄榄岩反应
- 辉石的分离结晶





意大利造山带橄榄岩和辉石岩

- ・橄榄岩经历复杂的部分熔融和多期次熔体-橄榄岩反应的过程
- ・辉石岩主要为玄武质熔体堆晶产物

部分熔融和熔体-橄榄岩反应过程中δ⁴⁴Ca分馏不显著(<0.1‰) 辉石岩脉演化指示Cpx-melt间无钙同位素分馏



(Chen et al., 2019 GCA)₂₂

模拟计算尖晶石相橄榄岩部分熔融过程中Ca同位素分馏





Olivine Clinopyroxene Orthopyroxene Spinel

1. Partial melting





Chen et al 2019



(Zhao et al 2017 GCA)

洋壳形成与演化:洋中脊玄武岩与辉长岩



西南印度洋多期次的岩浆分异演化无显著Ca同位素变化



岩浆结晶分异过程中Ca同位素的分馏



· 玄武质岩浆分离结晶过程中几乎没有分馏
· 全球不同洋脊样品具有均一的Ca同位素组成

Chen et al 2019 GCA 28

钙同位素在Cpx-PI-basaltic melt 体系中 几乎不发生显著分馏 (< 0.1 permil)



Chen et al 2019 GCA 29

Crystallization of Kilauea lki Lava Lake



30



正常地幔岩浆过程(部分熔融、 硅酸盐熔体-橄榄岩反应)和洋 壳形成演化不会造成显著的Ca 同位素分馏 (< 0.1 permil)

(Chen et al., 2019, GCA)

基性岩浆过程中的Ca同位素变化



正常地幔岩浆过程无法解释幔源岩浆Ca同位素异常



- 1. 大多数玄武岩具有较为一致的 Ca同位素组成 (MORB,OIB)
- 2. 一些幔源岩石的Ca同位素组成
 较低 → 源区性质的异常

可能的原因:

再循环物质加入(循环洋壳、碳酸 盐等)以及有关岩浆过程?



(Litasov and Ohtani, 2007)

交代成因地幔辉石岩: 地幔不均一的重要组分,玄武岩的优先贡献者 <mark>源区有无异常? 交代源区熔融是否会分馏?</mark>







汉诺坝地幔包体中的辉石岩



软流圈熔体堆晶

熔体-橄榄岩反应 含水熔体交代⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.70391-0.70715⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.7142-0.7149

Recycled components show no contribution to mantle Ca isotope variation



辉石岩及橄榄岩围岩的Ca同位素特征



- 硅酸盐熔体-橄榄岩反应和再循环的硅酸盐物质加入没有造成Ca同 位素的显著变化
- 地幔辉石岩具有与地幔一致的Ca同位素组成 (r
 - (Dai et al GCA 2020)
- 辉石岩有多种成因,还需要更多的详细研究

石榴石富集重钙同位素 地幔源区残余石榴石是否会影响玄武岩Ca同位素?



石榴石效应能解释熔体比橄榄岩低0.2-0.3‰,即0.6-0.7‰及以上的玄武岩。

Wang et al 2019; Kang et al 2019; Dai et al 2020

再循环碳酸盐对地幔及幔源岩石Ca同位素组成的影响 地幔含Ca矿物简单;沉积碳酸盐富Ca;主量元素



40

蚀变大洋岩石圈 (洋壳和橄榄岩) 存在广泛的碳酸盐



(Schwarzenbach et al., 2013 $\underset{A1}{CG}$)

循环碳酸盐的Ca同位素不均一,存在很大争议



(John et al., 2012 NG; Blättler et al., 2017 EPSL; Zhu et al., 2020 GCA)

循环碳酸盐加入影响地幔源区的Ca同位素组成



• 早期研究认为循环碳酸盐富集轻Ca同位素(~0.2-0.3‰), 会显 著影响地幔源区及玄武岩的Ca同位素组成

(Huang et al., 2011 GCA; Liu et al., 2017 JGR)

其他观点:碳酸盐交代不会导致显著Ca同位素分馏



• 循环碳酸盐流体可能具有与BSE相近甚至偏重的Ca同位素组成

(Chen et al., 2018 GCA; Ionov et al., 2019 (GCA)

火成碳酸盐的Ca同位素组成及其对碳酸盐循环的启示



- 火成碳酸盐整体具有极轻的Ca同位素组成,不能由残余石榴石解释
- 火成碳酸盐在岩浆演化过程中可能发生显著分馏
- 循环碳酸盐起着关键作用!

(Amsellem et al., 2020 Sci.Adv)

小结: 地幔岩浆过程中的Ca同位素变化



Part II 硅同位素在地壳分异演化过程中的应用



(Poitrasson, F. 2017)

Si元素的地球化学行为







单一价态(Si⁴⁺),不受氧化还原影响 无挥发性、亲石性和中等不相容性

SiO₂为基本单元 (Ding et al.,1996) 水溶液中以H₄SiO₄为主,但受pH影 响

(Poitrasson, 2017)



不同地质端元储库的 δ^{30} Si值



岩浆端元中δ³⁰Si变化范围较为一致,部分熔融对δ³⁰Si影响小 大陆地壳沉积物整体富集轻的δ³⁰Si,海水河水等流体整体富集重的δ³⁰Si

(Kleine et al.,2018GPL) 50



天然样品的Si同位素组成及演化趋势



Savage et al., 2014, Lithos

天然样品的Si同位素组成及演化趋势



Igneous array: δ³⁰Si和SiO₂呈现线性关系,且岩浆越酸性,δ³⁰Si越重

Savage et al., 2014, Lithos

Si元素的地球化学性质



一般价态为+4,与O形成Si-O四面体

Si同位素在岩浆分异演化过程中的影响因素



矿物的Si-O四面体聚合程度越高(Si-O键越短),其矿物越富重 δ^{30} Si



有一部分样品具有较为异常的Si同位素组成

S型花岗岩低 δ^{30} Si的成因及其启示



S型花岗岩源区:可能含有风化作用形 成的次生沉积矿物,具有较低的δ³⁰Si



(Liu et al.,2018 SciBull)

应用:指示花岗岩的源区性质

Si同位素应用:太古代TTG成因 (早期大陆地壳形成和板块运动)



太古代TTG的成因争议由来已久!

(Laurent et al., 2020 NG)

两个独立课题组结果一致: 4.0-2.6Ga 不同大陆来源TTG富集重的硅同位素 (异常结果) δ³⁰Si=-0.01±0.02‰ vs. -0.2 to -0.1‰



GMS: granite-monzonite-syenite



(Andre et al., 2019 NG; Deng et al., 2019 NG)

1. 硅饱和的海水传递重同位素到硅化的蚀变洋壳及沉积物 2. 富集重硅同位素的板片重熔,形成TTG



(Poitrasson, F. 2019 NG)

。高δ³⁰Si的TTG指示其成因和<mark>俯冲关系密切</mark>

正常规律(lgneous array): Si-O四面体聚合度越高, 越富集重Si同位素; δ^{30} Si和SiO₂总体呈现线性关系, 岩浆越酸性, δ^{30} Si越重

异常情况:

1) S型花岗岩成因: 源区次生沉积物矿物富集 2) TTG 成因: 海水硅化及俯冲重熔



稳定同位素应用

同位素基本原理 + 地质过程 → 目标元素在该过程中的行为 → 前沿的应用(独立提出,不用跟风)



目前以Nu1700为平台,建立了Ca、Fe、Cu、 Zn同位素分析方法,并成功测试了大量数据!

向众多兄弟单位和实验室 的大力帮助表示感谢!

- ・地大(北京) 李曙光院士研究团队
- ・ 地科院 朱祥坤研究员研究团队
- ・ 中科大 黄方教授研究团队
- ・ 西北大学 袁洪林教授研究团队
- ・ 广州地化所 张兆峰研究员研究团队

感谢您的聆听! 欢迎批评指正!