

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

Molecular speciation of Mo (VI) on goethite and its implications for molybdenum and its isotopic cycle in ocean

Wang Xin-yu^{1*}, David M. Sherman²

1. Department of Geochemistry, Chengdu University of Technology, 610059, China;

2. School of Earth Sciences, University of Bristol, BS8 1RJ, United Kingdom

Sorption of Mo to goethite and related iron (hydr)oxides plays an important role in controlling the mobility of Mo in soil and aquatic environments. We first performed ab-initio molecular dynamics (MD) simulations of Mo complexation at the goethite {101}-water interface. We find that molybdenum adsorbed on goethite mainly exists as the inner-sphere tetrahedral bidentate and monodentate corner-sharing complex, instead of the previous argued bidentate edge-sharing or outer-sphere complex. Different from previous literature, we didn't find any distorted octahedral structure of Mo on goethite. The predicted Mo-Fe distances of bidentate and monodentate corner-sharing complex based on ab-initio MD is 3.53 Å and 3.38 Å, respectively, which are consistent with the fitted Mo-Fe distances: 3.40 ± 0.15 Å and 3.41 ± 0.1 Å from EXAFS.

We measured the adsorption of Mo(VI) on goethite (α -FeOOH) at different initial concentration and pH from 3 to 11 under N₂ atmosphere and constructed a surface complexation model that is consistent with the molecular speciation based on ab-initio MD, XANES, EXAFS and reported in-situ ATR-IR analysis (Davantès and Lefèvre, 2015, 2016). Application of SCM for Mo on goethite assuming iron oxides as the principal component of ferromanganese crust (containing average

276 mg/kg Mo) will have ~ 0.3 µg/L Mo in seawater in equilibrium. The observed ~ 10 µg/L Mo in seawater (c. a. 400~800 yr) is between 0.3 (adsorption equilibrium by marine goethite) and 23 µg/L (adsorption equilibrium by marine birnessite, Kashiwabara et al., (2011) suggests that molybdenum in seawater has reached equilibrium with ferromanganese crust, and goethite (57%) probably plays a more important role than birnessite (43%) in regulating molybdenum abundance in the ocean, which has not been fully recognized in past.

Observed molybdenum isotopic fractionation between seawater and ferromanganese crust exceeds the experimental molybdenum isotopic fractionation during adsorption by birnessite and goethite (Goldberg et al., 2009). Based on our SCM prediction, the molybdenum isotopic fractionation $\delta^{98/95}$ Mo value should vary between 1.6‰ and 2.3‰, which is lower than the observed Mo isotopic fractionation range between seawater and ferromanganese crust: 2.7‰~3.2‰ about 1‰, suggesting the disequilibrium of molybdenum isotopic fractionation in ocean. To further clarify this discrepancy, this study highlights the necessity of clarifying the molybdenum source in hydrogenic and hydrothermal ferromanganese crust before we fully understand the molybdenum isotopic fractionation between seawater and ferromanganese crust.

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

锌同位素示踪深部地幔中的再循环碳酸盐组分

张笑宇¹, 陈立辉^{1,2*}, 王小均², Takeshi Hanyu³, Albrecht W. Hofmann⁴,
Tsuyoshi Komiya⁵, Kentaro Nakamura⁶, Yasuhiro Kato⁶, 曾罡¹,
苟文贤¹, 李伟强¹

1. 南京大学地球科学与工程学院, 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023;

2. 西北大学地质学系, 大陆动力学国家重点实验室, 西安 710069;

3. Research Institute for Marine Geodynamics, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Yokosuka 237-0061, Japan;

4. Abteilung Klimageochemie, Max-Planck-Institut für Chemie, D-55128 Mainz, Germany;

5. Department of Earth Science and Astronomy, University of Tokyo, Japan;

6. Department of Systems Innovation, School of Engineering, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

碳循环是研究地球宜居性的重要科学问题。地球表层的碳可以随大洋板片俯冲进入地球内部, 并在地幔中经历溶解, 熔融和变质脱碳过程, 最终通过火山作用以 CO₂ 的形式返回到地球表面。这样的深部碳循环过程控制着全球地壳-地幔-大气的演化, 但目前还不清楚俯冲碳酸盐究竟能够被搬运到地球内部多深处, 以及俯冲的地表碳是否可以在地球内部长期保存。

基于此, 本研究选择来自南大西洋 St. Helena 火山岛和南太平洋 Cook-Austral 岛链经典的 HIMU (High μ , $\mu=^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) 型 OIB 样品进行了高精度锌 (Zn) 同位素分析。研究发现这些经典的 HIMU 型

OIB 样品的锌同位素数据组成相比正常地幔明显偏重, 是迄今为止在新鲜大洋玄武岩中发现的锌同位素数据组成最重的样品。通过锌同位素与钼同位素 (¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os) 之间的相关性识别出偏重的锌同位素组成是地幔源区 HIMU 组分的固有特征, 且与再循环物质有关。玄武岩源区 HIMU 组分比正常地幔偏重的锌同位素组成, 结合其全岩和橄榄石中较高的 Ca 含量, 指示 HIMU 组分起源于再循环碳酸盐沉积物。这一研究结果表明地表碳酸盐可以通过俯冲作用进入深部地幔, 使得地表碳在地球深部长期保存, 并最终被地幔柱携带至浅部地幔熔融贡献玄武岩浆的组成, 实现地球深部与地球表层之间的碳循环。

基金项目: 国家自然科学基金 (41973001)

第一作者简介: 张笑宇 (1996-), 博士研究生, 研究方向: 地幔地球化学. E-mail: njuzxy@smail.nju.edu.cn

*通信作者简介: 陈立辉 (1972-), 博士生导师, 研究方向: 火成岩岩石学与地幔地球化学. E-mail: chenlh@nwu.edu.cn

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

晚二叠纪生命大灭绝的汞同位素记录

孙若愚, 郑旺*, 刘羿, 陈玖斌

天津大学地球系统科学学院, 天津 300110

地球史上生物大灭绝事件常伴随着全球环境的急剧变化和生物多样性的严重破坏。虽然其诱发原因存在极大的争议, 但通常被认为与同时代的大型火山活动有紧密关联。然而, 现存的许多灭绝事件地层中并没有发现火山作用(如火山灰层)的直接证据。由于自然源汞主要来自于火山作用, 且汞具有 0.5-1.5 年的大气滞留时间, 能够在全局范围进行传输和沉降, 近年来越来越多的研究利用沉积地层中的汞含量异常来判定大型火山活动与生物灭绝事件的关联。尽管大型火山排放的汞排放能够使得表生环境储库中的汞含量显著上升, 但是利用汞含量这单一指标并不能有效排除其它非火山源(如有机岩燃烧、生物质燃烧以及外太空陨石)所释放的汞。此外, 汞的生物地球化学循环也较为复杂, 源-汇之间并不是简单的线性关系。

近几年来, 汞同位素的加入为指示汞异常地层中汞的来源与传输途径提供了一个全新的视角。汞同位

素独特的“三维”示踪体系能够有效地区分不同来源的汞, 并能够在机理上示踪汞在释放-传输-沉积等系列过程中的环境地球化学行为。由于奇数汞同位素的非质量分馏信号(MIF)主要受控于光参与的地球化学过程, 诸多学者利用灭绝事件地层的 MIF 值来示踪汞的不同来源与传输途径。研究发现距离潜在火山源不同距离、不同沉积环境的灭绝事件地层的 MIF 值表现出三类特征: 有的趋向于 0‰; 有的偏正且灭绝事件前后没有明显区别; 有的偏负至-0.2‰左右。

这些 MIF 的偏移是否与火山作用直接相关? 抑或与火山引起的陆地和海洋环境的剧变有关? 本研究将以显生宙最大的生物灭绝事件(晚二叠纪生命大灭绝)为主线, 通过建立全球全耦合汞同位素模型, 讨论火山喷发、热液输入、陆源风化以及透光带硫化等对 MIF 偏移的影响, 为汞同位素在古环境示踪上的应用提供定量约束。

基金项目: 国家自然科学基金: 汞同位素对古海洋透光带硫化的指示作用及其机理研究(41973009)

第一作者简介: 孙若愚(1986-), 教授, 研究方向: 金属同位素地球化学. E-mail: ruoyu.sun@tju.edu.cn

*通信作者简介: 郑旺(1981-), 教授, 研究方向: 金属同位素地球化学. E-mail: zhengw3@tju.edu.cn

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

第一性原理计算矿物间钙同位素的平衡分馏系数

康晋霆*, 肖子聪, 周陈, 王文忠, 黄方

中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230000

钙是第四周期 IIA 族元素, 属于活泼的碱土金属, 是地幔和地壳等主要地质储库的重要组成元素。钙有六个稳定同位素 (^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 、 ^{46}Ca 、 ^{48}Ca), 是除了 H 和 He 以外具有最大同位素相对质量差异的元素。这预示着钙同位素在自然界中可能存在较大的分馏, 可以用来示踪多种地质过程。同位素平衡分馏系数是稳定同位素地球化学的重要基础参数, 准确估计含钙矿物间平衡分馏系数是我们解读地质样品钙同位素数据的前提。

我们通过基于密度泛函理论、平面波基组和赝势方法的第一性原理计算得到了磷灰石 [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$]、碳酸钾钙 ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$)、钙黄长石 ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$)、榍石 ($\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$)、钾闪石 ($\text{K}[\text{NaCa}](\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)、透闪石 ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$)、镁黄长石 ($\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$)、硬石膏 (CaSO_4)、萤石 (CaF_2)、石灰石 (CaO) 等 11 种矿物的简约配

分函数比 (β 值)。我们的计算结果显示, 热力学平衡时, 矿物富集重钙同位素的顺序为碳酸钾钙>石灰石>萤石>透闪石>磷灰石>硬石膏~榍石>~钙黄长石>钾闪石>镁黄长石。

结合目前已发表的数据, 我们讨论了晶体化学对于钙同位素平衡分馏系数的影响。矿物平均 Ca-O 键长与 $1000\ln\beta$ 有明显的负相关关系, 这与前人重钙同位素一般富集在较短的成键环境中的观点一致; 但配位数与分馏系数未见明显的相关性, 说明通过配位数判断同位素分馏方向可能得到错误结论; 矿物成分对于分馏系数存在显著影响, 透闪石和钾闪石的晶体结构相似但 1000 K 下两者的 $\Delta^{44/40}\text{Ca}$ 可以达到 0.22%; 压力对分馏系数也存在影响, 单斜辉石与斜长石的 $\Delta^{44/40}\text{Ca}$ 随着压力增大而减小并在高压下出现反转。根据计算获得的分馏系数, 结合前人发表的观测数据, 我们探讨了岩浆过程中钙同位素的分馏效应。

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

围岩蚀变对卡林型金矿成矿机制的指示： 来自 Fe-Si 同位素的证据

梁飞虎¹, 赵静¹, 张江苏², 彭秀红¹

1. 成都理工大学地球科学学院, 成都 610059;

2. 甘肃省地矿局第三地质矿产勘查院, 兰州 730050

众所周知, 以碳酸盐化、赤铁矿化、硅化等为主的围岩蚀变是国内外卡林型金矿床的普遍特征之一 (潘彤等, 2003; 谢卓君等, 2019), 它们往往与金成矿具有密切的成因联系, 在很多情况下蚀变带的规模甚至可以作为指示金矿化的范围和强度的重要指标 (如大水金矿)。尽管如此, 目前围岩蚀变对卡林型金矿成矿过程的控制机理仍不清楚。基于此, 本次研究选择西秦岭地区代表性卡林型金矿床——大水金矿为例, 对矿体和围岩进行了系统的 Fe-Si 同位素分析。结果表明, 矿体的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化范围较为较大 ($-0.169\text{‰}\sim+0.257\text{‰}$), 略大于围岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值 ($-0.008\text{‰}\sim+0.167\text{‰}$), 而与地幔的平均 Fe 同位素组成明显不同 ($+0.02\text{‰}\sim+0.03\text{‰}$, 何永胜等, 2015), 指示了矿体中的 Fe 很可能来源

于围岩含铁碳酸盐岩。矿体的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值介于 $-0.051\text{‰}\sim-0.808\text{‰}$, 基本落于花岗岩的同位素组成变化范围内 ($-0.7\text{‰}\sim+0.4\text{‰}$, 郑永飞和陈江峰, 2000), 暗示了矿体中 Si 的富集很可能与区域上发育的酸性侵入体有关。综合分析前人研究结果和本次 Fe-Si 同位素组成后认为由中酸性岩浆活动分泌的富 Si-S-Au 的成矿流体沿着构造薄弱带上升进入地壳浅部, 与区域上广泛分布的含铁碳酸盐岩地层反应, 从而导致围岩发生化学溶解 (即去碳酸盐化)。去碳酸盐化作用会显著提高围岩的孔隙度和渗透率, 这就能为载金黄铁矿的沉淀提供足够的空间。最终在近地表条件下, 伴随着黄铁矿氧化为赤铁矿, 原本呈固溶体形式赋存于载金黄铁矿中的不可见金会重新活化聚集为自然金颗粒。

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

K 同位素示踪地幔过渡带滞留板片前缘中的水循环

邢恺晨¹, 王枫^{1*}, 许文良¹, Teng Fang-Zhen²

1. 吉林大学地球科学学院, 长春 130061;

2. University of Washington, Seattle, Washington, USA

地幔过渡带中的滞留板片是实现地球表层与深部圈层之间水循环的关键载体。滞留板片以何种形式实现地球内部的水循环对理解地球系统演化及其宜居性均具有重要意义。作为关键的流体活动性元素, K 同位素是示踪地球深部水循环的潜在工具。

东北亚广泛分布的新生代板内火山岩记录了丰富的再循环物质, 其形成与地幔过渡带中的滞留板片存在密切关系。本文选取东北亚俄罗斯远东地区的陆内高镁安山岩作为研究对象, 前人通过全岩 Sr-Nd-Pb-Hf 同位素组成和大地电磁测深研究, 揭示高镁安山岩形成于有水参与的古老再循环沉积物部分熔融形成的熔体与上覆亏损地幔橄榄岩的反应。而地幔过渡带中滞留板片前缘控制了高的水含量, 进而控制了高镁安山岩的形成 (Xu et al., 2021)。但这些水是来源于俯冲沉积物还是变质洋壳尚不清楚。针对这一问题, 本文对高镁安山岩开展了系统的 K 同位素研究。

相较于地幔均一的 K 同位素组成 ($\delta^{41}\text{K} = -0.42\% \pm 0.08\%$, Hu et al., 2021), 俄罗斯远东地区新生代

高镁安山岩具有相对宽泛且较轻的 K 同位素组成 ($\delta^{41}\text{K} = -0.36\% \sim -0.83\%$)。虽然这些较轻的 K 同位素组成与源区中俯冲沉积物的加入相吻合, 但对亏损地幔与俯冲沉积物熔体进行二元混合模拟后, 发现简单的二端元混合模型并不能解释 K 同位素和放射性成因同位素的协变关系, 因此推测其源区的 K 同位素组成受俯冲沉积物熔体与富 K 流体的共同控制。综合全岩的 K 同位素与元素和 Sr-Nd-Pb-Hf 同位素的协变关系揭示至少 3 个端元控制了高镁安山岩的 K 同位素变异: 亏损地幔、俯冲沉积物熔体和富 K 流体。前人的研究表明, 脱水后的俯冲洋壳 (榴辉岩) 具有极轻的 K 同位素组成 ($\delta^{41}\text{K} = -1.64\% \sim -0.24\%$, Liu et al., 2020)。综合推测地幔过渡带滞留板片中水主要赋存在变质洋壳中, 其具有极轻的 K 同位素组成, 并对板内火山岩的 K 同位素组成具有重要影响。上述研究表明地幔过渡带滞留板片中的水是造成地幔 K 同位素组成不均一的不可忽略因素, 同时暗示 K 同位素在示踪地球深部水循环的研究领域具有巨大的潜力。

基金项目: 西北太平洋从活动陆缘到沟-弧-盆体系转换的时间与机制: 晚白垩世-古近纪岩浆作用记录 (91858211)

第一作者简介: 邢恺晨 (1994-), 博士研究生, 研究方向: 地球化学. E-mail: xingkc17@mails.jlu.edu.cn

*通信作者简介: 王枫 (1984-), 教授, 研究方向: 岩石地球化学. E-mail: jlu_wangfeng@jlu.edu.cn

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

Mo 同位素揭示俯冲板块脱水/熔融的机制与过程

李洪颜^{1,2*}, 赵瑞鹏^{1,2}, 徐义刚^{1,2}

1. 中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广州 510640

俯冲板块的脱水与熔融对整个固体地球的物质与能量循环至关重要, 其机制、过程与控制因素一直是固体地球科学界关注的焦点。本研究分析了西太平洋马里亚纳岛弧弧前 (forearc) 蛇纹岩泥火山、前弧 (volcanic front) 和后弧 (rear arc) 火山岩的 Mo 同位素, 结合 Sr-Nd-Pb-Hf 放射成因同位素和主微量元素, 为俯冲板块的脱水/熔融机制与过程提供了新的制约。Mo 在板块脱水/熔融过程中表现出明显的流体活动性, 类似于 Cs-Pb-Ba 等元素, 在残留板块中 Mo 主要进入金红石, 板块的脱水/熔融会导致 Mo 同位素 ($\delta^{98/95}\text{Mo}$) 的分馏, 重 Mo 进入流体/熔体相, 轻 Mo 进入金红石。弧前蛇纹岩泥火山相对亏损地幔具有高 $\delta^{98/95}\text{Mo}$, 轻度富集 Mo-Cs-Ba; 前弧火山岩伴随俯冲板块深度增加 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 降低, Mo-Cs-Ba 富集程度降低, Hf-Nd 同位素和 Hf/Nd 比值同步降低, 但是 Sr-Pb 同位素无明显变化; 后弧火山岩总体具有较轻的 Mo 同位素, $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 的升高伴随 Cs-Ba 富集程度增加, Mo 富集程度的降低,

Hf/Nd 比值降低, Sr-Pb 同位素变重。这些现象说明, 马里亚纳岛弧火山岩含有俯冲板块的流体和熔体两种组分, 但是并不能用传统的蚀变玄武岩脱水+沉积物熔融来解释。本研究发现马里亚纳俯冲板块的脱水/熔融受控于地幔楔蛇纹岩和俯冲板块蛇纹岩的形成-俯冲-脱水过程。浅部 (<80km) 蛇纹岩可以被俯冲板块刮削进入深部俯冲隧道, 同时这些蛇纹岩还会进一步被俯冲板块的流体/熔体交代, 俯冲板块的脱水/熔融受控于岩石圈地幔中蛇纹岩的分解。在 165km 以浅, 俯冲隧道蛇纹岩的多期次分解诱发了前弧火山作用, 165km 以深俯冲隧道蛇纹岩消耗殆尽, 岩石圈地幔蛇纹岩的分解诱发俯冲板块熔融, 导致后弧火山作用。本研究发现被俯冲的弧前地幔楔蛇纹岩扮演了板块流体和溶体的中转站角色, 俯冲板块岩石圈地幔蛇纹岩是板块脱水/熔融的操纵者, 它释放的流体可以提取整个洋壳的流体活动性元素, 因此板块流体/熔体的 Pb-Sr 同位素在很大程度上反映的是未蚀变辉长岩-玄武岩的特征。

*第一及通信作者简介: 李洪颜 (1981-), 研究员, 研究方向: 板块俯冲与物质循环研究。E-mail: hongyanli@gig.ac.cn

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

碱性岩浆分异过程中锆同位素分馏行为研究

袁禹, 郭京梁, 宗克清, 汪在聪, 冯兰平

中国地质大学(武汉), 武汉 430074

岩浆体系中 Zr 同位素的分馏可达 5‰, 这使其在示踪岩浆分异及大陆地壳演化方面具有巨大潜力。然而, 目前仅对拉斑质岩浆体系中 Zr 同位素的分馏行为进行了系统研究 (Inglis et al., 2019), 其它岩浆体系中 Zr 同位素的分馏行为是否与之一致尚待研究。本文准确测定了苏鲁造山带内一套由同源岩浆经过不同程度结晶分异形成的碱性岩浆序列 (石岛碱性杂岩体) 的 Zr 同位素组成, 发现当这些岩石的 $\text{SiO}_2 < 72 \text{ wt}\%$ 时, 其 Zr 同位素几乎没有变化 ($\delta^{94}\text{Zr} = -0.06\text{‰} \sim 0.11\text{‰}$); 但当 SiO_2 含量高于 72 wt% 时, 其 Zr 同位素明显变重 ($\delta^{94}\text{Zr} = 0.23\text{‰} \sim 0.63\text{‰}$)。另外, 这些岩石的 Zr 含量和 Zr/Hf 比值经历了先缓慢升高再迅速降低的转变, 其转折点发生在 $\sim 65 \text{ wt}\% \text{ SiO}_2$ 。这些数据表明石岛碱性杂岩体指示经历了三个岩浆分异阶段: ① $\text{SiO}_2 < 65 \text{ wt}\%$, 一些贫 Zr 矿物的分离结晶使得岩石的 Zr 含量

和 Zr/Hf 比值缓慢升高, 但没有改变其 Zr 同位素组成; ② $\text{SiO}_2 = 65 \text{ wt}\% \sim 72 \text{ wt}\%$, 一些富 Zr 矿物 (如榍石) 的分离结晶导致岩石的 Zr 含量和 Zr/Hf 比值降低, 但 Zr 同位素组成也未发生明显变化; ③ $\text{SiO}_2 > 72 \text{ wt}\%$, 大量锆石分离结晶导致 Zr 含量和 Zr/Hf 比值显著降低, 且 Zr 同位素组成明显变重。与拉斑质岩浆中 Zr 同位素分馏行为不同的是, 碱性岩浆中 Zr 同位素分馏和锆石饱和结晶并不同步, 这可能是因为富 Zr 矿物的分异不会引起 Zr 同位素分馏或者早期分异的锆石具有与残余熔体相似的 Zr 同位素组成。本研究认为 Zr 同位素分馏主要发生在岩浆演化晚期阶段, 涉及锆石-熔体的分离过程。这些认识不仅验证了 Zr 同位素在揭示岩浆分异中的潜力, 也很好的解释了大陆上地壳 (平均 $\text{SiO}_2 = 67 \text{ wt}\%$, $\delta^{94}\text{Zr} = 0.077\text{‰} \pm 0.058\text{‰}$) Zr 同位素偏轻的原因 (Tian et al., 2021)。

· 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 ·

熔体-流体-矿物之间的金属稳定同位素平衡分馏系数

黄方*, 戚玉菡, 王文忠, 郭海浩, 肖子聪

中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026

岩浆和热液作用在地球形成和演化过程中起着关键作用, 许多地质过程都有熔体和热液的参与, 熔体是连接流体和矿物相互作用的中介。为应用金属稳定同位素来研究岩浆和热液作用, 同位素平衡分馏系数是解读这些新稳定同位素数据所必需的关键参数。我们探索高温高压实验和量子化学计算两种研究手段, 获得了矿物-熔体-流体之间的多个金属稳定同位素体系的平衡分馏系数。

我们利用带有快速淬火装置的冷封式高压釜进行高温高压实验模拟热液流体和岩浆平衡体系, 成功实现了熔体-流体之间同位素交换反应。实验初始物料的流体相使用不同浓度的 HCl 溶液和不同成分的硅酸盐玻璃, 研究成分效应对同位素平衡分馏系数的影响。经“时间序列实验”或“正反向实验”验证同位素交换平衡后, 采用一定的方法精确分离出流体相和岩石相, 然后对不同相进行高精度的金属稳定同位素组成分析。例如, 测量结果显示在 700~900°C 和 200MPa 条件下, 热液流体和硅酸盐岩浆两相之间平衡分馏值 Zn 同位素变化范围为 0.05‰~1.24‰, Ba 同位素分馏值变化范围为 -0.62‰~-0.14‰, Cu 同位素分馏值变化范围为 0.08‰~0.69‰。为了理解核幔分异以及陨石和行星体间的同位素差异, 我们研究了金属熔体和硅酸盐熔体间的 V 同位素分馏系数。通过高温高压实验室

岩石学, 我们精确测定了硅酸盐熔体和金属熔体间的 Cu 和 Zn 同位素平衡分馏系数, 制约了月核的成分和形成过程。

对于实验难以测量的体系, 第一性原理计算提供了新的研究方法。根据 Urey 公式, 同位素平衡分馏系数受同位素替换前后的振动频率控制。该频率可以利用基于周期性边界条件的密度泛函理论计算得到, 从而得到矿物间的同位素平衡分馏值。我们采用了基于密度泛函的第一性原理分子动力学模拟来预测流体和熔体的动态结构, 并模拟得到的分子动力学轨迹中选取大量的瞬时流体或者熔体结构进行振动频率的计算。对这些结构计算所得到的 β 值进行统计平均, 便得到了流体和熔体的 β 值。利用此方法, 我们得到了可靠的矿物和水溶液之间的 Mg 和 Ba 同位素平衡系数。对于 Mg 同位素, β 值从大到小的顺序为利蛇纹石>水镁石>水溶液 Mg^{2+} >白云石>菱镁矿>方解石>文石; 对于 Ba 同位素, β 值从大到小的顺序为文石>方解石>水溶液 Ba^{2+} >毒重石>重晶石, 该结果对于 Mg 和 Ba 同位素在低温地球化学过程中的应用具有重要意义。我们还计算得到了硅酸盐熔体和矿物之间的 Mg 和 Ca 同位素平衡分馏系数, 证实熔体和单斜辉石间无显著的 Mg 和 Ca 同位素分馏, 与理论预测一致, 这为用 Mg 和 Ca 同位素理解地幔熔融和岩浆作用提供了基准参考。

· 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 ·

应用 Mo 同位素示踪板内小火山地幔源区流体活动

孙明道^{1,2*}, 李杰^{1,2}, 李洪颜^{1,2}, 马亮^{1,2}, 徐义刚^{1,2}

1. 中国科学院广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广州 510640

在高温岩浆过程中, Mo 是不相容元素、流体活动性元素。氧化性流体更容易携带重 Mo 同位素, 故弧火山岩普遍有着比亏损地幔 ($\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{NIST 3134}} = -0.21\% \pm 0.02\%$) 更重的 Mo 同位素, 而经历过俯冲脱水的变质洋壳和载有再循环洋壳组分的板内玄武岩则应有相对较轻的 Mo 同位素组成。但这一规律也有例外, 经历过脱水的洋壳继续发生部分熔融形成的弧埃达克岩可以有着轻的 Mo 同位素, 而深部地幔中若有氧化性流体活动, 板内玄武岩也可能记录有重的 Mo 同位素。

中国东北汪清地区有两座单体小火山, 分别命名为大汪清河火山和小汪清河火山, 它们喷发年代一致, 位于两条平行的北东向断裂内, 空间毗邻, 发育有高镁含量 ($\text{MgO} = 9\% \sim 25\%$) 的苦橄岩、碱玄岩等, 可以有效排除地壳混染、结晶分异等的影响, 有利于研究区域深部地幔源区组成。已有的主微量、Sr-Nd-Pb-Hf-Os 同位素分析结果初步表明, 大、小汪清河火山分别记录了再循环上、下洋壳两种组分。

Mo 同位素分析结果显示, 小汪清河火山碱玄岩 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{NIST 3134}}$ 相对均一, 在 $-0.36\% \pm 0.06\% \sim -0.44\% \pm 0.05\%$, 加权平均值为 $-0.41\% \pm 0.02\%$ 。大汪清河火

山 Mo 同位素组成变化范围较大, 其中, 底部苦橄岩、部分上部碱玄岩的 $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{NIST 3134}}$ 在 $-0.23\% \pm 0.03\% \sim -0.46\% \pm 0.04\%$, 与小汪清河碱玄岩相近; 但下部碱玄岩和上部碱玄岩中的 2 个样品 Mo 同位素显著偏重, $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{NIST 3134}}$ 值为 $-0.11\% \pm 0.03\% \sim +0.01\% \pm 0.04\%$, 平均值为 $-0.04\% \pm 0.03\%$; 上部碱玄岩中的 3 个样品则具有极轻的 Mo 同位素, $\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{NIST 3134}}$ 值为 $-0.55\% \pm 0.04\% \sim -0.80\% \pm 0.05\%$ 。

上述结果表明, 单个板内小火山就可以记录到较大的 Mo 同位素变化, Mo 同位素有利于示踪局部地幔中再循环组分的小尺度不均一性。大、小汪清河 Mo 同位素整体上比亏损地幔偏轻, 特别是部分样品具有极轻的 Mo 同位素, 可以很好地与榴辉岩、蓝片岩对比, 支持源区中存在有再循环洋壳组分。对于重 Mo 同位素样品来说, 它们同时具有较高的 K_2O 含量和高 Mo/Ce 比值, 但没有 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的升高和 Ce/Pb 比的降低, 无法用地壳混染来解释, 支持再循环洋壳在深部地幔部分熔融过程中仍然可以伴随有局部的氧化性流体活动的观点, 但仍需要进一步工作排除岩浆房内部流体迁移的影响。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (41973030, 42073014)

第一作者简介: 孙明道 (1985-), 副研究员, 研究方向: 地幔地球化学、岩石大地构造. E-mail: mdsun@gig.ac.cn

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

Ba 同位素制约可可托海 3 号脉伟晶岩及矿床成因

牟嘉乐, 姜鼎盛*, 邓庚辛, 黄方

中国科学技术大学地球科学与空间科学学院, 合肥, 230026

中亚造山带阿尔泰山脉发育有大量伟晶岩脉及其伴生的伟晶岩型稀有金属矿床。然而, 对于该地区伟晶岩脉的成因一直存在较大争议。传统观点认为伟晶岩是花岗岩岩浆演化晚期的残余熔体固结的产物, 但也有学者提出伟晶岩岩浆可以直接来源于地壳低比例熔融。对于伟晶岩成因的解读有助于了解成矿金属元素来源与富集机制。Ba 是典型的不相容元素, 前人的研究表明花岗质岩浆晚期结晶分异过程中可以发生明显的分馏。因此, Ba 同位素可以用来验证伟晶岩是否来自于与之相关的花岗质岩浆的结晶分异。

位于新疆阿勒泰地区的可可托海 3 号伟晶岩脉产有举世闻名的稀有金属伟晶岩矿床。前人的研究表明可可托海 3 号伟晶岩脉[(210 ± 1) Ma; Liu et al, 2014]与其东北缘不远处的阿拉尔花岗岩[(211 ± 1) Ma; Liu et al, 2014]形成时代相近, 锆石 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值相似 (+1.3~+2.4; +1.0~+4.0; 陈剑锋, 2011), 暗示着可能存在成因上的联系。我们测量了 5 个可可托海 3 号脉伟晶岩样品和 6 个阿拉尔花岗岩样品全岩的主、微量元素含量以及全岩和单矿物的 Ba 同位素

组成。结果表明可可托海 3 号脉伟晶岩的 Ba 元素含量 (3.41 μg/g~6.20 μg/g) 远低于阿拉尔花岗岩的 Ba 元素含量 (273 μg/g~578 μg/g)。其 Ba 同位素组成 ($\delta^{138/134}\text{Ba} = -0.97\text{‰} \sim -0.64\text{‰}$) 明显轻于阿拉尔花岗岩的 Ba 同位素组成 ($\delta^{138/134}\text{Ba} = -0.27\text{‰} \sim -0.02\text{‰}$) 和上地壳平均 Ba 同位素组成 ($\delta^{138/134}\text{Ba} = -0.00\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$; Nan et al., 2018)。阿拉尔花岗岩中黑云母 ($\delta^{138/134}\text{Ba} = 0.24\text{‰} \sim 0.41\text{‰}$) 和斜长石 ($\delta^{138/134}\text{Ba} = -0.40\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$) 的 Ba 同位素组成明显重于全岩和钾长石 Ba 同位素组成 ($\delta^{138/134}\text{Ba} = -0.31\text{‰} \sim -0.19\text{‰}$)。

以上研究结果表明, 阿拉尔花岗岩 Ba 同位素在演化过程中逐渐变轻, 说明其在极端演化的情况下可能产生 Ba 同位素更轻的伟晶岩岩浆。阿拉尔花岗岩和可可托海伟晶岩的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 与 MgO、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃/CaO、K₂O/Na₂O 有良好的负相关性, 进一步指示着可可托海伟晶岩可能是由以阿拉尔花岗岩为代表的花岗质岩浆晚期发生强烈的黑云母和钠长石分异而形成的, 成矿金属元素也可能在这个过程中富集。

第一作者简介: 牟嘉乐 (2000-), 本科在读, 研究方向: 高温岩石地球化学. E-mail: moujiale@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 姜鼎盛 (1991-), 博士后, 研究方向: 火成岩岩石学. E-mail: dshjiang@ustc.edu.cn

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

明矾石形成过程中 K 同位素分馏行为的实验研究

李宇琦, 刘传, 李伟强*

南京大学地球科学与工程学院, 南京 210006

明矾石族矿物 $[DAI_3(SO_4)_2(OH)_6]$ 是低温高硫化热液蚀变过程中的常见产物, 同时也是一种重要的矿产资源。其中 D 位置可以发生多种元素的相互取代, 该位置的元素组成是理解明矾石形成环境, 示踪热液流体来源的重要指标。近些年来, 随着高精度 K 同位素分析技术成熟, 明矾石的 K 同位素作为一种新兴的地球化学工具对于明矾石相关问题的研究有着潜在的应用价值。但是, 明矾石形成过程中的 K 同位素分馏行为尚未得到充分探索。因此本研究开展了在不同反应温度(98℃、150℃、188℃)、起始反应溶液 K/Na 和 pH 的条件下的明矾石水热合成实验, 并精确测量了明矾石形成过程中的 K 同位素分馏。

结果表明, 钾明矾石-钠明矾石固溶体的 K/Na 主要受控于起始溶液的 K/Na。起始反应溶液的 K/Na 越高, 形成的固溶体中的 K/Na 越高, 并最终形成钾明矾石 $[KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$ 。此外, 温度也会影响合成明矾石的 K/Na, 反应温度越高时, 形成钾明矾石所需要的起始溶液的 K/Na 越高。与此同时, 起始溶液的 K/Na 会显著影响明矾石与水溶液的 K 同位素分

馏值 $\Delta^{41/39}K_{\text{solid-aq}}$, 随着起始溶液 K/Na 的升高, $\Delta^{41/39}K_{\text{solid-aq}}$ 逐渐降低。在这一变化中, 合成的明矾石中离子半径较小的 Na 逐渐被离子半径较大的 K 替代, 从而导致明矾石中 K-O 键长的逐渐增加, 使得富 K 的明矾石逐渐富集 ^{39}K 。但是, 当形成的产物完全是钾明矾石后, $\Delta^{41/39}K_{\text{solid-aq}}$ 又随着溶液 K/Na 比增加有略微升高, 此种 K 同位素的行为的成因亟待进一步探讨。此外, 合成的钾明矾石的晶粒大小和晶形主要受到溶液 pH 的控制, 溶液 pH 越低, 形成钾明矾石的晶粒越大, 并且具有较好的晶形。同时, 溶液的 pH 会显著影响钾明矾石和水溶液间的 K 同位素分馏值, 例如在 188℃ 条件下, 当溶液 pH 从 1.10 升高至 1.66 时, 明矾石与水溶液间分馏值 $\Delta^{41/39}K_{\text{solid-aq}}$ 从 $0.02\% \pm 0.09\%$ 增加至 $0.31\% \pm 0.05\%$, 酸性越弱, 分馏程度越大。

本研究表明, 明矾石的 K 同位素组成对于其形成流体的化学成分组成以及形成环境有着较好的响应, 明矾石的 K 同位素对于示踪成矿流体来源和指示其形成环境有着潜在的应用价值。

基金项目: 主要地质储库钾同位素不均一性研究与基准值标定(41873004)

第一作者简介: 李宇琦(1998-), 硕士研究生, 研究方向: 矿床学研究. E-mail: mg20290008@smail.nju.edu.cn

*通信作者简介: 李伟强, 南京大学地球科学与工程学院教授, 研究方向: 非传统同位素地球化学的方法开发, 基础理论, 和地质应用.

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

Contributions of slab-derived fluids to ultrapotassic rocks indicated by K isotopes

Liu Hai-yang^{1*}, Xue Ying-yu^{1*}, Wang Kun¹, Sun Wei-dong¹, Wang Kun²

1. Center of Deep Sea Research, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, P. R. China;

2. Department of Earth and Planetary Sciences, Washington University in St. Louis, USA

Mantle-derived ultrapotassic rocks ($K^2O/Na^2O > 2$, $K^2O > 3$ wt%, and $MgO > 3$ wt%) are crucial to reveal crust-mantle interactions. Here, we present petrographic compositions, whole-rock geochemical and potassium (K) isotopic compositions of Baoji ultrapotassic rocks from North Qinling Orogen, China, to trace their origin. The high Ba/La, Ba/Th, Ba/Rb and low Rb/Sr ratios of the investigated ultrapotassic rocks, together with partial melting modelling, reveal a garnet-facies amphibole lherzolite mantle source modified by slab-derived fluids. In particular, the $\delta^{41}K$ values of the

ultrapotassic rocks (-0.57‰ to -0.06‰) are higher than that of the depleted mantle and display positive correlations with K/Th, Ba/Th and Ba/Rb ratios, which indicate that slab-derived fluids have contributed heavy K isotopic signatures to the mantle source from which the ultrapotassic rocks were derived. Collectively, the data demonstrate that slab-derived fluids, or supercritical fluids play important roles in the generation of post-collisional ultrapotassic rocks and K isotopes have the ability to trace the deep processes in subduction zones.

· 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 ·

Mo-B 同位素揭示俯冲带碳循环机制

张运迎¹, 孙敏², 袁超³, 孙珍¹

1. 中国科学院边缘海与大洋地质重点实验室, 广州 510301;

2. 香港大学地球科学系, 香港 999077;

3. 中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640

碳在俯冲带的输入输出不仅影响着地幔岩石的物理化学属性(如地幔氧逸度和 Zn-Mg-C 同位素组成), 还调节着大气圈的 CO₂ 浓度进而影响着地表环境演变以及地球宜居性。通常来讲, 大气中的 CO₂ 会随着大陆风化作用进入陆壳水体, 并最终进入大洋形成沉积碳酸盐或者与大洋玄武岩/橄榄岩发生碳酸盐化反应, 其中大部分碳酸盐会随着洋壳进入俯冲带。基于部分实验岩石学结果, 一些研究者认为当今俯冲区(即使是热俯冲区)达不到变质脱碳作用所需的温压条件, 因此主张大部分碳酸盐会进入到深部地幔。但这一假定无法解释弧岩浆中的碳来源。那么, 随大洋板片进入俯冲带的碳酸盐到底能否(若可以, 有多少)循环到上覆地幔并通过弧岩浆将 CO₂ 释放到大气层, 就成为我们认识全球气候变化和评估地表宜居性不可忽略的重要科学问题。

为了解答上述关键问题, 我们注意到板片流体作为俯冲区物质迁移的主要载体, 其对碳酸盐循环所起

的作用尚未得到充足的评估; 此外, 碳酸盐具有重的 Mo-B 同位素组成且 Mo 和 B 均为流体活动元素。鉴于此, 我们对东天山地区同一俯冲背景下、起源于交代地幔楔的安山岩(形成于 426 Ma)和起源于板片熔融的埃达克岩(形成于 422 Ma)进行了 Mo-B 同位素研究, 旨在揭示板片流体和残留板片的碳酸盐信号; 研究结果表明作为安山岩源区的地幔楔有沉积碳酸盐的加入, 且碳酸盐是以流体溶解形式进入到地幔楔。与之对照, 同一俯冲背景下、形成时代略晚于安山岩的埃达克岩并未显示出碳酸盐的 Mo-B 同位素信号, 表明在东天山俯冲带大部分碳酸盐已通过流体进入到上覆地幔。通过创新性地对比安山岩(源于地幔楔)和埃达克岩(源于板片熔融)之间的化学组成, 证实了板片流体有足够潜能将大部分俯冲碳酸盐迁移到上覆地幔乃至地表, 揭示了碳酸盐溶解是俯冲碳重返地表的关键一环, 从而为估算俯冲区碳循环通量提供了重要理论依据。

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

岩浆系统中的锆同位素分馏

郭京梁^{1,2*}, 汪在聪^{1,2}, 张文², 冯兰平², 胡兆初^{1,2}

1. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074;

2. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家实验室, 湖北武汉 43007

锆(Zr)作为典型的高场强元素, 被广泛用于示踪地球的分异演化; 同时 Zr 也是锆石($ZrSiO_4$)的主要成分, 而该矿物是为地球演化历史提供关键约束的重要矿物之一。近年来, Zr 的稳定同位素在示踪岩浆分异过程中表现出极大的应用潜力, Zr 同位素也有望成为与锆石相关的新地球化学工具。目前, 前人已在岩浆岩样品的全岩和锆石尺度都观察到了极大的 Zr 同位素分馏, 然而我们对导致这些同位素分馏的机理仍然认识有限, 也制约了对 Zr 稳定同位素的应用。因此我们在此回顾(1)岩浆系统中 Zr 元素的基本地球化学行为, (2)天然岩浆岩和锆石中的 Zr 稳定同位素分馏, (3)全岩和矿物尺度的 Zr 同位素分馏机制, 并探讨了(4) Zr 稳定同位素的潜在应用。

岩浆岩全岩尺度已观察到酸性岩浆相比于中基性岩浆 Zr 同位素整体偏重的现象, 该现象主要受锆

石和熔体的分离过程控制。锆石相比岩浆富集轻的 Zr 同位素, 因此锆石-熔体分离将导致残余岩浆 Zr 同位素变重。然而矿物尺度上, 岩浆岩锆石 Zr 同位素组成并未表现出与岩浆成分简单的对应关系。一些锆石表现出相对均一的 Zr 同位素组成, 也有个别样品中的锆石表现出极大的同位素变化范围, 但是更多岩浆岩样品中同时出现有同位素近似均一和具有良好核边环带的锆石。现有端元理论模型(平衡分馏或扩散控制的动力学分馏)无法很好地解释同一样品中不同锆石颗粒之间的 Zr 同位素差异。为此我们提出了基于经典的溶液超饱和与晶体成核理论的模型来解释自然界中岩浆锆石的 Zr 同位素演化规律。

伴随着我们对 Zr 稳定同位素的进一步认识, 未来 Zr 同位素有望更好地应用于示踪高温岩浆过程, 特被是对于认识大陆地壳生长演化至关重要的酸性岩浆岩的成因。

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

Heavy Mo isotope composition of northern Bataan adakites, Philippines: Evidence for fore-arc subduction erosion?

Liu Hai-Quan^{1,2*}, Li Jie¹, Xu Yi-Gang^{1,2}, Graciano P. Yumul Jr.³, Ulrich Knittel⁴,
Carla B. Dimalanta⁵, Betchaida D. Payot⁵, Karlo Queaño⁶, Huang Xiao-Long^{1,2},
Zhang Le¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广州 511458;

3. Cordillera Exploration Company Incorporated, Bonifacio Global City, Taguig, Metro Manila, Philippines;

4. Clay and Interface Mineralogy, RWTH Aachen University, 52056 Aachen, Germany;

5. Rushurgent Working Group, National Institute of Geological Sciences, College of Science, University of the Philippines, Diliman, Quezon City, Philippines;

6. Marine Geological Survey Division, Mines and Geosciences Bureau (Central Office), North Avenue, Diliman, Quezon City, Philippines;

The identification of eroded fore-arc crust component in arc magmas is challenging due to the combined effects of mantle metasomatism and crustal assimilation-fractional crystallization. In this study, Molybdenum (Mo) isotope compositions are used in conjunction with Sr-Nd-Hf isotopic and elemental data to identify eroded fore-arc crust components in adakites from the Cuyapo and Balungao volcanoes of the northern Bataan Segment of the Luzon Arc. The Mo isotopic ratios ($\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{NIST3134}}$) of these adakites increase with increasing ϵ_{Nd} (+4.3 – +5.6) and Ba/Nb (206–286). The low $\delta^{98/95}\text{Mo}$ (–0.36‰ – –0.26‰) in the Cuyapo adakites coupled with low Sr-Nd-Hf isotopic ratios suggests contributions from the residual slab which lost isotopically heavy Mo during dehydration.

Interestingly, the high $\delta^{98/95}\text{Mo}$ (–0.18‰ – 0.00‰) Balungao adakites have Mo-Sr-Nd-Hf isotopic ratios similar to the Luzon basement. Fractionated Nb/Ta (16–18) and high Sr/Y indicate the coexistence of melt with residual rutile and garnet±amphibole assemblages, corresponding to a source region (>~45 km) below the present Luzon crust (~33 km). This thus suggests an origin of heavy Mo from partial melting of eroded crust in the mantle wedge rather than in the upper plate's crust. Our work not only demonstrates that Mo isotopes may be a potential tracer of eroded crust, but also highlights that combined high $\delta^{98/95}\text{Mo}$, ϵ_{Nd} and Ba/Nb lavas emplaced at subduction zones with juvenile arc crust may be a result of subduction erosion.

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

应用标准加入法分析低含量锑样品的同位素比值

朱红钢¹, 朱建明^{1*}, 谭德灿², 秦海波²

1. 中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室 北京 100083;
2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550081

近十年来,非传统稳定同位素的研究已经取得了迅猛发展,几乎渗透了地球科学的各个领域,然而锑(Sb)同位素体系及其分馏参数的研究还处于严重的滞后状态。近几年随着分析技术的逐步提升,Sb同位素体系的研究得到了显著发展。现在已明确不同地质储库的 $\delta^{121/123}\text{Sb}$ 变化范围可达2‰。蒸发冷凝、氧化还原与吸附可以产生明显的Sb同位素分馏,但具体的分馏系数尚未明确。高温体系的研究已表明可以利用Sb同位素来识别浅成热液系统中氧化还原条件的变化,且Sb同位素在示踪金属来源、流体演化和成矿作用方面显示出巨大的潜力。目前高温体系中的Sb同位素数据仅来自于锑矿石,对于低Sb样品,由于样品上样量大、纯化流程空白高,当前的分析方法尚无法分析低Sb含量且基质复杂的火成岩等样品。因此,我们使用标准加入法,实现了低Sb含量样品($\geq 0.3\mu\text{g/g}$)的高精度Sb同位素测试。

为了验证标准加入法测试Sb同位素比值的可靠性,我们采用页岩标样SGR-1b($\delta^{121/123}\text{Sb} = 0.02\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$)与SCP Sb标准溶液($\delta^{121/123}\text{Sb} = 0.68\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$)按照Sb的比例分别为1:3, 1:1和3:1混合后进行Sb分离纯化提纯,采用预装清洗过后的AG50w-X8阳离子交换树脂和巯基树脂组成柱I和

柱II的连续柱进行。提纯后的样品采用氢化物发生器(HG)作为进样系统,在Nu II型MC-ICP-MS上测试Sb同位素测试,并以Cd作为外标元素,联合SSB法进行仪器质量歧视效应的矫正。结果显示实际测量与理论的 $\delta^{121/123}\text{Sb}$ 值高度一致($R^2=0.98$),表明该方法适用于低Sb含量的样品Sb同位素测量。于是我们将SCP Sb标准溶液($\delta^{121/123}\text{Sb} = 0.68\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$)与NIST SRM 3102a Sb标准溶液($\delta^{121/123}\text{Sb} = 0.00\text{‰}$)分别和BCR-2按照Sb浓度1:1进行混合,随后分别进行Sb分离纯化和Sb同位素比值测试,采用同位素二端元混合模型对BCR-2的 $\delta^{121/123}\text{Sb}$ 比值进行计算,并根据误差传递模型进行了误差评估。其中 $\delta^{121/123}\text{Sb}_{\text{SCP Sb \& BCR-2}} = 0.48\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$, $\delta^{121/123}\text{Sb}_{\text{NIST SRM 3102a \& BCR-2}} = 0.13\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$,最终所得BCR-2的 $\delta^{121/123}\text{Sb}_{\text{BCR-2}} = 0.28\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$,该误差已足够分辨Sb同位素在自然中的变化,且该误差会随着样品Sb含量占比的增大而减小。使用该方法,我们报道了玄武岩BCR-2(Sb = $0.30\mu\text{g/g}$),安山岩AGV-2(Sb = $0.46\mu\text{g/g}$),角闪岩GSR-15(Sb = $0.63\mu\text{g/g}$)和石英砂岩GSR-4(Sb = $0.60\mu\text{g/g}$)四个低Sb含量国际标样的Sb同位素比值。该方法的建立将进一步拓展Sb同位素在高温地球化学中的应用。

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 41973018)

第一作者简介: 朱红钢(1997-), 男, 博士研究生, 研究方向: 非传统稳定同位素地球化学与比较行星学 E-mail: zhuhonggang@cugb.edu.cn.

*通信作者简介: 朱建明(1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 非传统稳定同位素与环境地球化学. E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

玄武质熔体演化过程中的镁同位素分馏

王思杰, 南晓云*, 王文宇, 康晋霆, 黄方

中国科学技术大学, 地球和空间科学学院, 合肥 230026

Mg 同位素已经广泛应用于示踪玄武岩的形成与演化。前人的研究普遍认为玄武岩分异过程中的 Mg 同位素分馏可以忽略。然而, 最近的一些观察结果显示分离结晶过程可能会造成 Mg 同位素分馏, 尤其是在岩浆演化的晚期^[1-3]。为了理解玄武质岩浆演化过程中的 Mg 同位素的分馏行为, 我们选取了一套采自东太平洋洋隆 (EPR, 9-10°N) 及重叠扩张中心 (9°N OSC) 的岩浆岩。前人研究显示该套样品具有相同源区, 包含从玄武质到英安质的岩浆岩 (MgO 含量从 8.62 wt.%~0.80 wt.%), 完整地记录了洋中脊岩浆连续分异的历史^[4,5], 因此非常适合研究 Mg 同位素在岩浆演化过程中的行为。

我们在 Neptune Plus MC-ICP-MS 上对该套样品进行 Mg 同位素分析, 结合 t-test 统计原理, 理论上精度可以优于 0.03‰ (t_{SE})。结果显示这些岩浆岩样品的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 范围为 -0.27‰ ~ -0.17‰, 存在明显分馏。低演化程度样品 (仅经历橄榄石分离结晶) 的 $\delta^{26}\text{Mg}$

变化范围为 -0.23‰ ~ -0.17‰, 与 MgO 和 Ni 含量存在相关性; 中等演化程度样品 (经历单斜辉石分离结晶) 的 Mg 同位素组成无明显变化; 高演化程度样品 (经历铁钛氧化物分离结晶) 的 Mg 同位素组成变化范围较大 (-0.27‰ ~ -0.19‰), 与 MgO、TiO₂ 及 FeO^T 存在正相关性。为了定量理解 Mg 同位素的行为, 我们模拟了矿物分离结晶引起的 Mg 同位素分馏。模拟结果表明, 平均 $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{ol-melt}} = -0.08\text{‰}$, $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{cpx-melt}} = -0.01\text{‰}$ 以及 $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{oxide-melt}} = 0.4\text{‰}$ 可以解释观测数据。因此, 我们认为观测到的 Mg 同位素分馏是三阶段矿物分离导致的, 在玄武质岩浆演化过程中矿物分离会引起 Mg 同位素分馏。

- [1] Wang et al. (2016) GCA 185
- [2] Wang et al. (2021) EPSL 565
- [3] Liu et al. (2022) GPL 22
- [4] Wanless et al. (2010) JP 51
- [5] Wu et al. (2018) EPSL 493

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 42073007)

第一作者简介: 王思杰 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 非传统稳定同位素地球化学. E-mail: sijie@mail.ustc.edu.cn。

通讯作者简介: 南晓云 (1992-), 女, 特任副研究员。研究方向: 非传统稳定同位素地球化学. E-mail: nanxiaoy@ustc.edu.cn。

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

超分异花岗岩的铁-钾同位素分馏行为与机制

罗祥龙¹, 余加新¹, 吴昌志², 李伟强^{1*}

1. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210023;

2. 长安大学地球科学与资源学院西部矿产资源与地质工程教育部重点实验室, 西安 710054

近年来随着金属同位素研究的发展, 越来越多研究发现金属同位素示踪剂有可能“看穿”花岗质岩浆的岩浆热液演化过程, 从而指示了金属成矿流体的迁移过程。超分异花岗质熔体作为经历了极端分离结晶与熔体-流体相互作用的岩浆产物, 与平均火成岩相比, 其金属同位素组成可能存在较大变化。位于中亚造山带南部的富 Rb 白石头泉 (BST) 岩体是与超分异花岗岩有关的岩浆-热液成矿系统, 表现出五个从底部向上渐变的岩性分带: 淡色花岗岩 (a 带)、含天河石花岗岩 (b 带)、天河石花岗岩 (c 带)、含黄玉的天河石花岗岩 (d 带) 和黄玉钠长石花岗岩 (e 带), 具有多阶段同期次岩浆持续演化-流体出溶过程。我们通过对一整套高硅火成岩及单矿物的 Fe-K 同位素研究, 以解读岩浆-热液转换过程中分离结晶或熔体-流体相互作用对成岩成矿的影响。

白石头泉岩体显著富集重 Fe 同位素 ($0.40‰ \pm 0.02‰$ 到 $0.65‰ \pm 0.02‰$, 2SD), 不同的花岗岩相表现出两种演化趋势, 岩浆期的 a 带、b 带、c 带与热液期的 d 带、e 带与伟晶岩。其中, 岩浆期的全岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值递增 ($0.40‰ \pm 0.02‰$ 到 $0.57‰ \pm 0.06‰$), 这与使用 Rhyolite-MELTS 模拟的热力学模型所支持的石榴子石分离结晶结果一致。而热液期花岗伟晶岩的 Fe 含量极低而易受到外界扰动, 因此全岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值高度不

均一 ($0.44‰ \pm 0.05‰$ 到 $0.65‰ \pm 0.02‰$), 与岩浆分异全岩地球化学指标缺少相关性, 结合野外地质观察与全岩氧同位素指标, 证明该过程是由交代钠长石化作用和围岩热液蚀变共同制约的。

白石头泉岩体具有明显的轻 K 同位素特征, 随着岩浆演化而逐渐降低 ($-0.53‰ \pm 0.05‰$ 到 $-0.80‰ \pm 0.01‰$)。在所有调查的矿物中, 天河石 (富 Rb 的微斜长石变种矿物) 具有最高的 K_2O 含量与最轻的 K 同位素组成 ($-0.65‰$ 到 $-0.89‰$), 而岩体 K 同位素组成表现出与天河石矿物含量 (Rb/K) 的相关性。证明在岩浆热液转换过程中, 超分异岩体这样的轻 K 同位素特征与化学扩散、围岩混染或斜长石的分离结晶无关, 而是在广泛的熔体-流体相互作用中, 钾长石发生天河石化而 Rb 与 K 类质同象替换, 使得 K-O 键长改变而降低全岩 K 同位素组成。结合模拟结果表明, 岩体明显钾同位素分馏可以指示同源岩体经历了高度的熔体-流体过程。

在高度演化的岩浆热液系统中, 流体-岩石相互作用对超分异花岗岩的铁同位素组成存在较大影响, 而富 Rb 天河石花岗伟晶岩的钾同位素明显分馏现象, 可以作为岩浆-热液系统中指示稀有金属成矿的证据。我们的研究促进了对岩浆演化晚期花岗质熔体金属稳定同位素分馏行为与机制的理解。

基金项目: 主要地质储库钾同位素不均一性研究与基准值标定 (批准号: 41873004)

第一作者简介: 罗祥龙 (1997-), 男, 博士研究生, 研究方向: 金属稳定同位素地球化学研究. E-mail: lx1997GL@163.com

*通信作者简介: 李伟强 (1983-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事同位素地球化学和矿床学研究, E-mail: liweiqiang@nju.edu.cn

· 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 ·

金属稳定同位素在石油地质学中的应用

朱光有^{*}, 艾依飞, 李婷婷, 王萌, 陈玮岩, 张志遥, 赵坤,
李茜, 张岩, 段鹏珍, 石军

中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

油气地球化学与成藏学科近年来在新技术、新方法、新思路的引领下, 快速发展, 在指导超深层油气、非常规油气和复杂油气藏的勘探与开发方面发挥了重要作用。其中, 金属同位素(非传统稳定同位素)、团簇同位素、高维度同位素(分子内同位素, 三氧、多硫)等非常规同位素体系受到学界高度关注, 并成为地球化学学科发展最为迅猛的方向之一。传统同位

素技术进一步升级换代, C、H、O、N、S 同位素系列技术依然发挥主要功能。卤族、硅等同位素等, 正在快速兴起。成藏年代学步入油气藏定年精准定年新时代。随着油气勘探对象复杂程度的提高, 对油气地球化学的需求将愈加强烈, 新技术的研发和应用, 将是未来油气地球化学与成藏学科科研工作者的重要使命。

基金项目: 南华纪间冰期烃源岩的形成机制、分布规律与成烃机理(42230812)

第一作者简介: 朱光有(1973-), 教授, 研究方向: 深层油气地质与地球化学. E-mail: zhuguangyou@petrochina.com.cn

*通信作者简介: 朱光有(1973-), 教授, 研究方向: 深层油气地质与地球化学. E-mail: zhuguangyou@petrochina.com.cn

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

意大利含白榴石岩的钙同位素组成: 对地幔钙同位素不均一性和深部碳循环的启示

任欢歌¹, Martina Casalini², Sandro Conticelli², 陈春飞³,
Stephen F. Foley³, 刘勇胜^{1*}, 冯兰平¹

1. 中国地质大学(武汉)地球科学学院 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430078;

2. 佛罗伦萨大学 地球科学系, 意大利, 佛罗伦萨 4, I-50121;

3. 麦考瑞大学 自然科学学院, 澳大利亚, 新南威尔士州 2109

地幔岩石和幔源火成岩具有约 1.5‰的 Ca 同位素变化, 其分馏被广泛地用于示踪地幔中再循环的碳酸盐。然而, 目前沉积碳酸盐的俯冲是否以及如何引起地幔中显著的钙同位素分馏尚不清楚。我们研究了来自意大利“科里阿尔巴尼(Colli Albani)”火山的 16 个硅不饱和和白榴石岩及其单斜辉石斑晶, 和 6 个来自意大利亚平宁山的含碳酸盐沉积物的 Ca 同位素组成。放射性同位素和橄榄石斑晶地球化学研究表明, 这些含白榴石岩来自经历了碳酸盐化沉积物交代的地幔源区。Ca 同位素结果显示, 含白榴石岩具有均一的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值(平均值为 $0.72\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$, 2SE), 略低于大洋中脊玄武岩(0.84 ± 0.04 , 2SE)。相反, 含碳酸盐的沉积物显示出明显偏低的

$\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值(0.44 到 0.77‰)。单斜辉石的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ (0.67‰-0.74‰) 与其寄主岩石的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ (0.73‰-0.76‰) 在误差范围内一致。同时, 含白榴石岩的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与 SiO_2 、 CaO 、 Ni 和 P_2O_5 之间缺乏相关性, 这表明由分离结晶作用引起的 Ca 同位素分馏不明显。鉴于钙同位素分馏在地幔橄榄岩熔融过程中非常有限(约 0.1‰), 意大利含白榴石岩的钙同位素组成反映了其源区具有比正常地幔略微偏低的钙同位素组成, 这表明碳酸盐化沉积物的再循环对地幔 Ca 同位素改造非常有限(0.1‰以内)。结合前人报道的板内火成碳酸岩的低钙同位素组成, 我们推测显著的钙同位素分馏仅发生在受富含碳酸盐的沉积物(如: 碳酸盐岩和白垩)深俯冲影响的深部地幔。

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFA0708400); 国家自然科学基金项目(41530211)和地质过程与矿产资源国家重点实验室自主研究课题专项项目(MSFGPMR01)

第一作者简介: 任欢歌(1995-), 博士研究生, 研究方向: Ca 同位素在高温地质过程中的分馏. E-mail: huange_ren@cug.edu.cn

*通信作者简介: 刘勇胜(1971-), 教授, 博士生导师, 研究方向: 微区地球化学分析技术和壳-幔物质相互作用. E-mail: yshliu@cug.edu.cn

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

洋中脊玄武岩锡同位素组成

余加新¹, Edith Kubik², Frederic Moynier², 李伟强^{1*}

1. 南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023;

2. 巴黎地球物理学院, 巴黎, F-75005

锡 (Sn) 在自然界存在多个价态, 在地幔岩浆作用中为中等不相容元素, 硅酸盐地球发生分异时在地壳中富集, 锡有十个稳定同位素, 广泛参与到岩浆、热液演化过程。前人研究认为钛铁矿分离结晶或橄榄岩部分熔融过程中会发生锡同位素分馏。

在地月体系中, 许多挥发性元素如 K, Ga, Zn, Rb 等在月球岩石中相对地球富集重的同位素, 而 Sn 的挥发性在上述元素之间, 月球岩石却富集轻的锡同位素, 前人解释为受气-液平衡条件下不同锡的物种控制 (Wang et al., 2019)。然而目前关于地幔的锡同位素估计仅仅基于少数的科马提岩或橄榄岩、玄武岩样品, 且不同研究组结果存在差异。

地幔在化学和同位素组成上被认为是不均一的。限定地幔的锡同位素组成是理解锡同位素在不同地质

储库中的分馏行为和用锡同位素理解行星演化的前提。本研究首次系统地在大西洋中脊, 大西洋, 西南印度洋脊, 中印度洋脊, 东太平洋脊, 太平洋南极洋脊的 27 个玄武岩 (MORB) 进行系统的锡同位素分析。

MORB 样品的 $\delta^{122/118}\text{Sn}_{\text{N}3161\text{a}}$ 在 0.280‰ 至 0.540‰ 之间变化。E-MORB 的锡同位素比较均一且集中, 平均值为 $0.358\text{‰} \pm 0.043\text{‰}$, 随着 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 的降低, Sn 同位素值略有分散, N-MORB 的均值为 $0.389\text{‰} \pm 0.098\text{‰}$ 。一个受到蚀变的样品锡同位素值最高, 其他样品的锡同位素组成与纬度, 洋脊扩展速度, 部分熔融指标等无关, 仅有硫化物的分离可能造成锡同位素分馏。我们认为 MORB 产生和演化过程中没有显著的锡同位素分馏, 得出亏损地幔的锡同位素组成为 $0.367\text{‰} \pm 0.087\text{‰}$ 。

基金项目: 矿物学 (41825003)

第一作者简介: 余加新 (1994-), 博士研究生, 研究方向: 锡同位素地球化学. E-mail: jiaxinshe@smail.nju.edu.cn

*通信作者简介: 李伟强 (1983-), 教授, 研究方向: 金属稳定同位素地球化学. E-mail: liweiqiang@nju.edu.cn

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

矿物与熔体间 Ca 同位素平衡分馏系数的理论计算

李永辉¹, 黄士春^{2*}, 吴忠庆^{3*}, 王文忠⁴

1. 国家超级计算成都中心, 成都 610213;

2. University of Tennessee, Knoxville 1621 Cumberland Ave, Knoxville, TN 37996-1410;

3. 中国科学技术大学, 合肥 230026;

4. Carnegie Institution for Science, Washington, DC 20015, USA

一直以来, Ca 同位素作为一种重要的地球化学手段, 已经被广泛应用于地球及行星内部的重要地质过程中, 用以探讨地球及行星的重要演化历程。在这其中, 岩浆过程起到了重要的作用。一直以来, 学者们致力于研究清楚地幔矿物与岩浆之间的 Ca 同位素平衡分馏系数, 用于推演岩浆过程中可能的 Ca 同位素变化, 以解释目前实验上观测到的 Ca 同位素波动。但是, 实验上很难直接测量矿物与岩浆之间的 Ca 同位素平衡分馏系数, 因此只能通过间接的方法推断其范围。近些年来有研究表明透辉石与岩浆之间可能存在有限的 Ca 同位素分馏。这虽然解决了部分问题, 但是仍无法彻底解决高压下的岩浆过程。在更高压强下 (>3Gpa), 石榴子石的出现极大地影响了岩浆过程中的 Ca 同位素行为。理论计算与实验测量已经表明, 石榴子石较透辉石更加富集 ⁴⁴Ca。由于矿物与岩浆之间的 Ca 同位素平衡分馏系数一直没有可信服的数据, 许多探讨都基于大量的假设。

基于密度泛函理论的第一性原理计算已经成功

预测了矿物之间的 Ca 同位素平衡分馏系数。我们采用第一性原理分子动力学方法, 实现了对不同压强不同组分的硅酸盐与碳酸盐熔体的动力学模拟。我们复现了硅酸盐与碳酸盐熔体在不同温压下的密度、键长以及配位数等结构信息。此外, 我们还计算了地幔主要矿物的 Ca 同位素简约配分函数, 用以讨论矿物与熔体之间的 Ca 同位素平衡分馏系数, 我们研究发现:

(1) 熔体的 Ca 同位素简约配分函数几乎与熔体组分无关;

(2) 熔体中 Ca-O 键长几乎不随压强变化, 但是配位数随压强增大而增大;

(3) 透辉石与熔体之间 Ca 同位素平衡分馏系数几乎不随压强变化, 约为 $0.06\% \pm 0.02\%$, 1000 K;

(4) 碳酸盐熔体的 Ca 同位素行为与硅酸盐熔体几乎一致;

为此, 我们得到了地幔常见矿物与熔体之间的 Ca 同位素平衡分馏系数与压强、Ca 浓度的关系。这些结果对我们深入讨论地球内部岩浆过程具有很重要的意义。

第一作者简介: 李永辉 (1993-), 博士, 研究方向: 计算地球化学. E-mail: sxluo@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 黄士春, 教授, 研究方向: 非传统稳定同位素地球化学. E-mail: shuang25@utk.edu

吴忠庆, 教授, 研究方向: 矿物弹性及稳定同位素分馏的计算. E-mail: wuzq10@ustc.edu.cn

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

晶体生长过程中的同位素动力学分馏

李逸凡[#], 张力[#], 倪怀玮^{*}

中国科学技术大学 地球和空间科学学院 中科院壳幔物质与环境重点实验室, 合肥 230026

火成岩和变质岩中的矿物往往呈现出偏离热力学平衡预期的同位素分馏。这很可能是由于在物质迁移和化学反应等动力学过程中, 较轻的同位素总是比较重的同位素更容易发生运动, 造成动力学分馏效应。晶体从液相(熔体或流体)中的生长过程既涉及到在熔体内部通过扩散将有用组分运移到液相和晶体的界面处, 也包括在界面处发生的化学反应(界面反应), 有用组分附着在晶体表面实现晶体生长。扩散和界面反应造成的同位素动力学分馏效应一直由不同的模型分别处理。但从原子尺度上看, 界面反应其实就是晶体生长所需的原子从界面处的液相一侧运动到晶体一侧, 本质上也是扩散。因此扩散和界面反应可以用扩散的视角来统一看待, 它们造成的同位素动力学分馏均源于轻同位素更强的活动性。

基于上述认识, 我们采用有限差分法对晶体生

长过程的扩散问题(包括扩散方程及初始和边界条件)进行数值求解, 综合考虑扩散和界面反应引发的同位素动力学分馏效应。数值模拟结果显示, 在液相和晶体的界面处, 当扩散控制晶体生长速率时(即扩散较慢时), 两相始终保持热力学平衡分馏(但晶体与远端液相不平衡); 而界面反应控制晶体生长时(即界面反应较慢时), 相较于热力学平衡分馏, 轻同位素更加富集在晶体中。在熔体内部, 扩散控制晶体生长时, 界面液相与远端液相之间的同位素分馏程度与热力学平衡分馏呈线性负相关; 而界面反应控制时, 不产生分馏(界面液相与远端液相的同位素组成一致)。对于总分馏(即界面晶体与远端液相的分馏), 相较于扩散控制, 界面反应控制造成的同位素分馏总是偏轻, 且偏轻幅度与热力学平衡分馏关系不大。

[#]第一作者简介: 李逸凡(1999-), 硕士研究生, 研究方向: 实验岩石学。E-mail: liyifan0529@mail.ustc.edu.cn

[#]第一作者简介: 张力(1991-), 特任副研究员, 研究方向: 实验岩石学。E-mail: zl12345@ustc.edu.cn

^{*}通信作者简介: 倪怀玮(1981-), 教授, 研究方向: 实验岩石学。E-mail: hwni@ustc.edu.cn

· 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 ·

碱性洋岛玄武岩的 Ca 同位素对深部物质循环的启示

祝红丽^{1*}, 廖仁强¹, 张兆峰², 孙卫东¹

1. 中国科学院海洋研究所深海极端环境与生命过程研究中心, 青岛 266071;

2. 成都理工大学, 成都 610059

沉积碳酸盐以及碳酸盐化洋壳可以通过板块俯冲作用输入至地球深部。实验岩石学研究表明, 这种再循环的物质与碱性玄武岩具有密切的成因联系。然而, 关于俯冲碳酸盐随板块俯冲进入地球深部之后的命运, 目前仍缺乏直接证据。本文对马德拉碱性洋岛玄武岩开展了系统的 Ca 同位素研究, 以试图为揭示再循环碳酸盐与碱性玄武岩之间的成因联系提供制约。

马德拉地幔柱位于北大西洋东部, 其火山岛链呈北东-南西向线性展布, 火山喷发时间最早可以追溯至 70 Ma。本文所研究的碱性洋岛玄武岩主要采自马德拉群岛, 火山喷发时间从 5 Ma 一直延续至今, 按喷发时间分为成盾期和后侵蚀期。这些碱性洋岛玄武岩富集 Nb、Ta, 亏损 K、Pb, 具有高的 Ce/Pb 和 Nd/Pb 以及低的 Ba/La 和 Ba/Ce 比值, 其 Sr-Nd-Pb 同位素组成较 MORB 富集。它们的 Ca 同位素结果 (用

$\delta^{44/40}\text{Ca}$ 表示) 从 0.67 ± 0.06 (2SE, $n = 3$) 变化至 $0.80\% \pm 0.02\%$ (2SE, $n = 3$), 比目前报道的其它碱性洋岛玄武岩 ($0.70\% - 0.82\%$) 的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 更低或者相似, 但是系统性的低于夏威夷 ($0.74\% - 1.03\%$) 和冰岛 ($0.79\% - 1.05\%$) 的洋岛玄武岩, 也系统性的低于大洋中脊玄武岩平均值 ($0.84\% \pm 0.09\%$) 和硅酸盐地球估计值 ($0.94\% \pm 0.05\%$)。而且, 马德拉碱性洋岛玄武岩的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与 Sr-Nd-Pb 同位素之间存在较好的相关性, 它们从亏损地幔的特征延伸至具有更低 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 和更富集 Sr-Nd-Pb 同位素的端元。结合其它地球化学特征以及模拟计算, 我们认为马德拉碱性洋岛玄武岩显著偏轻的 Ca 同位素组成, 很可能与再循环沉积物碳酸盐和俯冲洋壳密切相关。这项工作从 Ca 同位素角度, 证实了俯冲碳酸盐与碱性洋岛玄武岩之间的成因联系。

• 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 •

地幔楔蛇纹岩铁同位素及其对岛弧岩浆成因的启示

邓江洪¹, 何永胜², 孙卫东¹

1. 中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071;

2. 中国地质大学(北京), 北京 100083

蛇纹岩广泛存在于大洋岩石圈中,是俯冲带水和挥发物元素的主要载体,对俯冲带水循环和地幔氧逸度演化起着至关重要的作用。前人研究表明,蛇纹岩作为蚀变大洋岩石圈主要的 Fe^{3+} 载体,在俯冲过程中脱水释放富铁流体,进而可以影响地幔楔及其所产生的岛弧岩浆的氧逸度和 Fe 同位素组成。此外,俯冲板块脱水释放的流体也会导致上覆的地幔楔发生蛇纹石化,形成地幔楔蛇纹岩。这些地幔楔蛇纹岩也可能在俯冲带水循环、地幔氧化和岛弧岩浆产生过程中发挥重要作用。然而,由于先前的研究普遍认为,大洋岩石圈橄榄岩蛇纹石化过程中铁不容易活动,也不会发生显著 Fe 同位素分馏,这也制约了学者们对地幔楔蛇纹石化过程 Fe 同位素分馏的认识。与此同时,地幔楔蛇纹岩在地幔氧逸度演化及岛弧岩浆形成中的重要性也一直被低估。

针对以上问题,我们研究了国际大洋发现计划(IODP 366)航次钻探获得的马里亚纳俯冲带弧前地幔楔蛇纹岩/蛇纹石化橄榄岩的 Fe 同位素组成,并结合其 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比值及挥发性元素含量,揭示了地幔楔蛇纹石化过程中显著的地幔氧化和 Fe 同位素分馏现象,并探讨其机制以及对岛弧地幔楔氧逸度、岛弧岩浆岩 Fe 同位素组成的启示。

研究结果显示,这些地幔楔蛇纹岩发生了高度蛇纹石化至完全蛇纹石化,同时具有高的 Cl 和 SO_3 含量。并且随着蛇纹石化程度增加,Cl 和 SO_3 含量均有增加的趋势。这些蛇纹岩的橄榄岩原岩十分亏损,但其 Fe 同位素组成却总体偏重 ($\delta^{56}\text{Fe}$, -0.01%

-0.15%),明显高于橄榄岩原岩,说明地幔楔蛇纹石化过程发生了明显的 Fe 同位素分馏作用,导致蛇纹岩的 Fe 同位素逐渐变重 ($\delta^{56}\text{Fe}$ 增加)。这些蛇纹岩的 Fe 同位素值($\delta^{56}\text{Fe}$)、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 与烧失量、Cl 和 SO_3 含量均表现出明显相关性,结合其全岩 Fe 含量随烧失量升高轻微降低的特征,指示弧前地幔楔在富氯/硫酸根板片流体作用下不断蛇纹石化的过程中发生了 Fe^{2+} 的丢失以及显著的 Fe 同位素分馏。也就是说,具有轻 Fe 同位素组成的 Fe^{2+} 随渗滤板片流体不断流失,导致残留的蛇纹岩 Fe 同位素组成变重,同时 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比值升高。马里亚纳弧前地幔楔蛇纹岩的高 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比值介于磁铁矿和赤铁矿之间,结合其高的 SO_3 含量,指示弧前蛇纹石化地幔楔具有很高的氧逸度。这样高氧逸度的弧前地幔楔蛇纹岩可沿俯冲隧道被俯冲板片拖拽到弧下地幔深度并分解释放氧化性流体,对岛弧岩浆的氧逸度产生重要影响。

基于以上结果,我们提出在俯冲带地幔楔底部的成熟蛇纹岩可以作为过滤层固定富重铁同位素的 Fe^{3+} ,并释放轻铁同位素的 Fe^{2+} 离子进入渗滤的板片流体。这些流体随后可迁移至上部地幔楔甚至地幔熔融区,进而影响岛弧岩浆的产生。这对于岛弧岩浆氧逸度及 Fe 同位素组成具有重要意义,即地幔楔蛇纹石化过程以及随后的一些地质过程(地幔楔蛇纹岩俯冲分解脱水)可能会导致岛弧地幔逐渐氧化并富集轻 Fe 同位素,这样的岛弧地幔部分熔融就会产生具有轻 Fe 同位素组成的氧化性岛弧岩浆。

· 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 ·

运用 Mg 同位素约束川中磨溪地区下寒武统 龙王庙组深层白云岩成因机制

李茜¹, 朱光有*, 艾依飞, 张岩, 段鹏珍, 刘金城

1. 中国石油勘探开发研究院 北京 100083

“白云岩问题”违背了将今论古这一地质学哲学, 因为人们不能通过简单的室内实验或现代沉积模式来解释古代厚层白云岩成因问题。随着 Mg 同位素测试精度的提高以及 Mg 同位素地球化学体系研究的不断深入, Mg 同位素地球化学俨然已经成为了研究白云岩成因的一种全新方法。利用 Mg 同位素可以对白云石化形成过程及 Mg 来源提供有效约束的优点, 本文对川中磨溪地区下寒武统龙王庙组深层白云岩进行了详细的沉积相分析, 识别出龙王庙组发育 5 种岩相, 并划分出了 8 个向上变浅的沉积旋回。结合可靠的高分辨率 Mg 同位素数据, 将 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值与地层旋回叠置, 发现龙王庙组白云岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值转折点与地层沉积旋回的界线一致, 即 Mg 同位素组成与沉积旋回之间紧密耦合, 这说明白云石化过程可能具有一定

的周期性规律, 根据每个沉积旋回中不同的 Mg 同位素变化趋势, 建立了 3 种类型的白云石化模型, 准同生萨布哈模型中 ^{24}Mg 优先进入到早期形成的白云石晶格中, 导致同沉积海水 Mg 同位素值变重, 后期形成的白云石 Mg 同位素值相应变重, ^{26}Mg 值呈向上变重趋势。原位渗透回流模型中白云石化流体发生垂向迁移, ^{26}Mg 值呈向下变重趋势。非原位渗透回流模型中白云石化流体发生侧向迁移, ^{26}Mg 值向下保持不变。运用 3 种模型解释龙王庙组白云石化过程及其白云石化流体运移方向, 白云石化事件可能首先发生在向上变浅沉积旋回的顶部, 随着海平面的上下波动, 导致富 Mg 流体侧向迁移和垂直叠加, 从而有利于厚层白云岩的形成。因此, 龙王庙组白云岩是由不同白云石化过程在不同时空尺度上叠加的结果。

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目“海相碳酸盐岩成藏理论与勘探技术研究”(2021DJ05)

作者介绍: 李茜(1996-), 男, 博士研究生, 矿产普查与勘探专业。E-mail: geolixi@126.com

*通讯作者介绍: 朱光有(1973-), 男, 现为教授级高级工程师, 主要从事深层油气地质与成藏研究。Email: zhuguangyou@petrochina.com.cn

· 专题 22: 金属稳定同位素与岩浆作用 ·

成岩作用和热液改造过程中白云岩 Mg 同位素的保守行为 ——以塔里木盆地古城地区寒武系下丘里塔格组为例

朱光有^{*}, 李茜, 艾依飞, 张岩, 段鹏珍, 刘金城

中国石油勘探开发研究院 北京 100083

利用准同生白云岩恢复海水 Mg 同位素组成具有一定的潜力,但白云岩的镁同位素组成可能受早期成岩作用和后期热液活动的影响而发生改变。为了解决这一争论,需要进一步研究白云石化体系中 Mg 同位素的行为。塔里木盆地古城地区寒武系下丘里塔格组块状白云岩受成岩和热液改造显著,是研究白云岩 Mg 同位素在成岩蚀变和热液改造过程中行为的理想层位。碳、氧同位素分析结果显示,下丘里塔格组白云岩碳、氧同位素与同时期海水基本一致,表明白云岩起源于准同生期白云石化作用,白云岩中的镁主要来源于同时期海水。古城地区三口钻井中下丘里塔格

组白云岩形成于碳酸盐台地相, Mg 同位素的地层变异性不明显, Mg 同位素变化幅度较小,平均为 $2.08\% \pm 0.23\%$,这说明白云化流体在碳酸盐台地大规模白云岩化过程中的 Mg 同位素是均匀的,并与同期海水保持平衡。此外,在埋藏成岩和热液改造过程中的各类白云岩与原岩 Mg 同位素组成基本一致, Mg 同位素在成岩作用和后期热液改造过程中具有保守性。白云岩的镁同位素组成和地层时代与模拟结果一致,这表明运用准同生块状白云岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 可以在 $\pm 0.2\%$ 的置信范围内反演同时期海水的 Mg 同位素成分。

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目“海相碳酸盐岩成藏理论与勘探技术研究”(2021DJ05)

作者介绍: 朱光有(1973-),男,现为教授级高级工程师,主要从事深层油气地质与成藏研究。Email: zhuguangyou@petrochina.com.cn