

Coupling clumped isotope thermometry and U-Pb dating of carbonates for applications in stratigraphy, diagenesis, and geodynamics

Doctoral Thesis

Author(s):

Looser, Nathan Simon Heinrich

Publication date:

2022

Permanent link:

<https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-b-000554116>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH NO. 28365

Coupling Clumped Isotope Thermometry and U-Pb Dating of Carbonates for Applications in Stratigraphy, Diagenesis, and Geodynamics

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Nathan S. H. Looser

MSc, ETH Zurich
born on 15.09.1988

accepted on the recommendation of:

Prof. Dr. Stefano M. Bernasconi, examiner

Prof. Dr. Heather Stoll, co-examiner

Prof. Dr. K. Bergmann, co-examiner

Dr. Alvaro Fernandez, co-examiner

2022

Summary

Carbonates form as both biogenic and abiotic mineral phases in a wide variety of geological environments throughout earth's history, making them one of the most important archives in geological research. During crystallization, carbonates record timing as well as temperature and composition of the precipitating fluid by their elemental and isotopic compositions. Timing of crystallization is recorded by the incorporation of uranium, which makes carbonates an important chronometer for U-Pb and U-Th geochronology. Temperature during crystallization is recorded by the abundance of bonds between the heavy isotopes of carbon and oxygen within the carbonate ion (^{13}C – ^{18}O bonds) which is referred to as clumped isotope composition. Together, the temperature-time information of a carbonate reflects the ambient conditions in a geological environment at a specific point in time. Combining multiple generations of carbonates formed at different times provides a series of snapshots reflecting the evolution of temperature and fluid over time and thus, allows to reconstruct paleoenvironmental changes or diagenetic, burial, and tectonic histories.

In this thesis, we access the temperature and time information of diagenetic carbonates and fossils by coupling clumped isotope thermometry (Δ_{47}) and U-Pb dating by in-situ laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). Combined as $\Delta_{47}/(\text{U-Pb})$ thermochronometer, the two methods are a novel tool opening new perspectives in carbonate-based geological research with a variety of applications in stratigraphy, carbonate diagenesis, basin research, and tectonics.

The first part of this thesis deals with aspects of method improvement of U-Pb LA-ICP-MS carbonate geochronology achieved during the implementation of this methodology at ETH Zurich. In this work, it is shown that differences in ablation crater depth to diameter ratios (aspect ratio) introduce age offsets due to downhole fractionation and/or matrix effects. In return, if the aspect ratio is kept constant, samples with low U contents can be analyzed with larger spot sizes than the primary reference material allowing to analyze low-U samples with higher precision. Also, this study reports different carbonate materials exhibiting variable ablation efficiencies which can introduce mismatches in crater geometry between the primary reference material and the unknowns and thus, may introduce age offsets.

The main part of this thesis focuses on the reconstruction of the burial and tectonic histories of the Jura Mountains in northern Switzerland and eastern France based on three case studies.

In the first case study, we present the first absolute age and temperature constraints for deformation along the basal thrust décollement of the Jura fold-and-thrust belt. Based on calcite mineralizations from thrusts and strike-slip faults in the Molasse basin and the eastern Jura Mountains, we show that propagation of the Alpine deformation along this basal décollement into the distal foreland initiated earlier than previously inferred by biostratigraphy and occurred over a time period of at least ~ 10 Ma (14.3–4.5 Ma). In-situ temperatures during deformation and syntectonic fluid flow show an increase in burial of the basal décollement from north to south, reflecting different amounts of Molasse overburden.

In the second case study, U-Pb ages of syntectonic calcite mineralizations from thrusts and tear faults sampled across the western Jura fold-and-thrust belt are used to constrain the timing of three regional tectonic phases in the Middle Eocene to Pliocene interval. These include pre-orogenic faulting during middle Eocene associated to the far-field effect of the Alpine or Pyrenean compression, syn-orogenic thrusting and tear faulting during Middle-Late Miocene associated to the Jura fold-and-thrust belt accretion with possible in-sequence thrust propagation, and tear fault reactivation in the Jura fold-and-thrust belt during Pliocene.

In the third case study, we reconstruct the evolution of burial temperatures of the Late Triassic and Early Jurassic formations in northern Switzerland over the last 200 Ma and unravel a temperature anomaly that initiated in the Middle Jurassic at the latest, caused unexpectedly high peak temperatures of up to 120 °C

despite shallow (< 1 km) burial between Late Jurassic and Early Cretaceous, and ceased during Early Cretaceous. The high burial temperatures caused a modification of the clumped isotope composition of some of the analyzed calcites towards higher apparent Δ_{47} temperatures – a process that is referred to as solid-state bond reordering. We report differences in the susceptibility to solid-state bond reordering among bivalves, brachiopods, and belemnites and demonstrate how different skeletal calcites can be used for assessing solid-state bond reordering in diagenetic calcites and to constrain peak-burial temperatures.

Finally, in an experimental study, we investigate solid-state bond reordering in belemnite calcite, a fossil cephalopod that is widely used as paleoenvironmental archive. Our data prove much faster clumped isotope reordering kinetics of belemnite calcite compared to all calcites investigated previously, probably resulting from oxygen isotope exchange with internal skeletal water in the biomineral. The susceptibility of belemnite calcite to solid-state bond reordering results in an analytically resolvable (+3 °C) increase of the apparent Δ_{47} temperature even under shallow to moderate burial conditions (i.e., 40–50 °C for timescales of 10^6 – 10^7 years). Similar to the cooling of carbonatites and marbles, the apparent belemnite Δ_{47} temperature during exhumation re-equilibrates resulting in a decrease of the apparent Δ_{47} temperature. This may overprint high Δ_{47} temperatures gained during preceding deep burial and result in underestimation of the amount of clumped isotope reordering a sample experienced during its geological history.

Zusammenfassung

Karbonate kommen als biogene oder abiotische Mineralphasen in einer grossen Bandbreite von verschiedenen geologischen Umgebungen und über eine grosse Zeitspanne der Erdgeschichte hinweg vor. Aus diesem Grund sind Karbonate eines der wichtigsten Archive für die Erforschung von verschiedenen geologischen Fragestellungen. Karbonate speichern durch ihre elementare und isotopische Zusammensetzung den Bildungszeitpunkt sowie Temperatur und Sauerstoffisotopenzusammensetzung der Lösung, aus welcher sie kristallisieren. Der Bildungszeitpunkt wird durch den Einbau von Uran ins Kristallgitter aufgezeichnet, was U-Pb und U-Th Altersdatierungen ermöglicht. Die Temperatur zum Zeitpunkt der Kristallisation wird durch die Häufigkeit von Bindungen zwischen den schweren Isotopen von Kohlenstoff und Sauerstoff (^{13}C – ^{18}O -Bindungen) innerhalb des Karbonat-Ions als sogenannte „Clumped Isotope Composition“ gespeichert. Die gekoppelten Informationen von Bildungszeitpunkt und der vorherrschenden Temperatur ermöglicht einen Einblick in die geologische Umgebung zu einem spezifischen Zeitpunkt. Durch die Kombination von mehreren Generationen von Karbonaten mit unterschiedlichen Bildungszeitpunkten ergibt sich eine Abfolge von solchen Temperatur-Zeit-Aufnahmen, anhand welcher sich Umweltveränderungen, Vergrabungsgeschichten oder tektonische Prozesse rekonstruieren lassen.

In dieser Dissertation nutze ich die Temperatur-Zeit Informationen von diagenetischen Karbonaten und Fossilien, indem ich Clumped Isotope Thermometry (Δ_{47}) und In-situ U-Pb Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) Carbonate Geochronology miteinander kombiniere. Gemeinsam, als $\Delta_{47}/(\text{U-Pb})$ Thermochronometer, sind die zwei Methoden ein neues Instrument mit einer grossen Bandbreite von Anwendungen in Stratigraphie, Diagenese, der thermischen Entwicklungen von sedimentären Becken und Tektonik.

Der erste Teil dieser Dissertation behandelt verschiedene Aspekte der Methoden-Weiterentwicklung von U-Pb LA-ICP-MS Karbonat-Datierungen, die wir während der Implementierung dieser Methode an der ETH Zürich erreicht haben. In dieser Arbeit zeigen wir, dass unterschiedliche Verhältnisse zwischen Tiefe und Umfang der Ablationskrater bei Referenz-Material und Probe eine Verfälschung der gemessenen U-Pb Alter bewirken können. Im Gegenzug können, sofern die Kratergeometrie konstant gehalten wird, Proben mit geringen Urangelhalten mit einer grösseren Ablationsfläche im Vergleich zum Referenzmaterial gemessen werden. Dies ermöglicht es, Proben mit geringen Urangelhalten präziser zu messen. Des Weiteren zeigen wir auf, dass verschiedene Karbonate unterschiedlich stark abladiert werden. Dies kann zu Abweichungen in der Kratergeometrie zwischen Probe und Referenzmaterial führen, was eine Verfälschung des Alters zur Folge haben kann.

Der Hauptteil dieser Dissertation behandelt die Rekonstruktion der vergrabungsgeschichtlichen und tektonischen Entwicklung des Jura Gebirges in der Schweiz und Frankreich anhand von drei Fallstudien. In der ersten Studie präsentieren wir die ersten absoluten Alters- und Temperaturdaten für tektonische Deformation entlang des basalen Abscherhorizonts des Jura Gebirges. Anhand von Kalzitmineralisationen an Aufschiebungen und Blattverschiebungen zeigen wir, dass die Übertragung der Alpenen Deformation entlang dieses Décollements ins Vorland bereits früher als bisher angenommen stattfand und die damit verbundene tektonische Aktivität über eine Zeitspanne von mindestens ~ 10 Ma (14.3– 4.5 Ma) andauerte. In-situ Temperaturen während der Deformation und syn-tektonische Fluid Zirkulation widerspiegeln die zunehmende Vergrabungstiefe des Décollements von Nord nach Süd infolge der überlagernden Molasse.

In der zweiten Studie nutzen wir U-Pb Alter von syn-tektonischen Kalzitmineralisationen von Aufschiebungen und Blattverschiebungen entlang eines Nord-Süd Profils durch das westliche Jura Gebirge, anhand welcher wir Zeitpunkt und Dauer von drei tektonischen Phasen zwischen dem mittleren Eozän und dem Pliozän auf einer regionalen Skala beschrieben. Diese tektonische Phasen beinhalten prä-orogentische Deformation während dem mittleren Eozän assoziiert mit alpiner oder pyrenäischer Kompression, syn-orogentische Aufschiebungen während des mittleren bis späten Miozäns durch die

Bildung des Jura Gebirges mit möglicher in-sequence Entstehung der Aufschiebungen und syn-orogentische Blattverschiebungen während der Bildung des Jura Gebirges, Teils verbunden mit Reaktivierung von bestehenden Störungen im Pliozän.

In der dritten Studie rekonstruieren wir die Entwicklung der Vergrabungstemperaturen der spätriassischen und früh-jurassischen Formationen der Nordschweiz während den letzten 200 Ma. Wir dokumentieren eine Temperaturanomalie mit unerwartet hohen Temperaturen von bis zu 120 °C trotz geringer (< 1 km) Vergrabungstiefen zwischen der mittleren Jura- und frühen Kreidezeit. Diese hohen Temperaturen hatten zur Folge, dass in einigen der analysierten Kalzite das Clumped Isotope Signal zu höheren, verfälschten Δ_{47} Temperaturen modifiziert wurde – ein Prozess, der Solid-state Reordering genannt wird. Wir zeigen, dass Kalzit von Bivalven, Brachiopoden und Belemniten unterschiedlich anfällig auf Solid-state Reordering ist und demonstrieren, wie verschiedene Fossilien genutzt werden können, um potentiell Solid-state Reordering in diagenetischen Kalziten abzuschätzen und maximale Vergrabungstemperaturen zu rekonstruieren.

In einer vierten, experimentellen Studie untersuchen wir Solid-state Reordering von Belemniten, einer Gruppe von fossilen Cephalopoden, welche häufig für paleoklimatologische Rekonstruktionen genutzt werden. Unsere Daten zeigen eine deutlich schnellere Reaktionskinetik für Solid-state Reordering von Belemniten verglichen mit allen anderen bis heute untersuchten Kalziten, vermutlich aufgrund Sauerstoffisotopen-Austausch mit internem Wasser innerhalb des Biominerals. Die Anfälligkeit von Belemniten-Kalzit für Solid-state Reordering resultiert in einem analytisch detektierbaren (+3 °C) Anstieg der Δ_{47} Temperatur auch unter geringen bis mittleren Vergrabungsbedingungen (40-50 °C für Zeitskalen von 10^6 - 10^7 Jahren). Ähnlich wie bei der Auskühlung von Karbonatiten und Marmoren re-equilibriert die Δ_{47} Temperatur während der Exhumierung zu geringeren Vergrabungstiefen, was zu einer Absenkung der Δ_{47} Temperatur führt. Dieser Effekt kann hohe Δ_{47} Temperaturen während der maximalen Vergrabung überprägen und eine Unterschätzung des Solid-state Reorderings eines Kalzits während seiner geologischen Geschichte zur Folge haben.