

# 俯冲带的锂同位素特征

李真真<sup>1,2</sup>, 田世洪<sup>2,3</sup>, 侯增谦<sup>4</sup>, 苏媛娜<sup>2,5</sup>, 侯可军<sup>2,3</sup>, 高延光<sup>6</sup>, 李延河<sup>2,3</sup>, 杨竹森<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093; 2. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 北京 100037; 3. 国土资源部 成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 4. 中国地质科学院 地质研究所, 北京 100037; 5. 东华理工大学, 江西 抚州 344000; 6. 中国地质调查局, 北京 100037)

**摘要:**近年来,由于分析手段的不断改进,锂同位素的精确测试才得以实现。锂以其分馏大、中度不相容、易随流体迁移、地表环境与地幔锂同位素特征差异明显等优势,被认为是极具潜力的示踪元素。目前,锂同位素在壳幔物质循环、风化作用、岩浆作用、流体(热液)活动等方面研究中已得到广泛的应用,其中又以俯冲带锂同位素的研究程度最高。本文主要从锂同位素分馏机理、俯冲带锂的行为特征、岛弧岩浆的锂同位素研究以及深俯冲作用过程中锂的行为等方面总结了当前国内外锂同位素的研究进展。

**关键词:** 锂同位素 弧岩浆 榴辉岩 俯冲带

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2010)04-0431-08

## Characteristics of lithium isotope in the subduction zone

LI Zhen-zhen<sup>1,2</sup>, TIAN Shi-hong<sup>2,3</sup>, HOU Zeng-qian<sup>4</sup>, SU Ai-na<sup>2,5</sup>, HOU Ke-jun<sup>2,3</sup>, GAO Yan-guang<sup>6</sup>,  
LI Yan-he<sup>2,3</sup> and YANG Zhu-sen<sup>2</sup>

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China; 3. Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, MLR, Beijing 100037, China; 4. Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China; 5. East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China; 6. China Geological Survey, Beijing 100037, China)

**Abstract:** Lithium has two stable isotopes, <sup>7</sup>Li and <sup>6</sup>Li, which have the biggest relative mass difference among all isotope pairs except for hydrogen-deuterium. Its potential for mass-dependent fractionation is thus obvious. Unlike the better established light stable isotopic systems (e.g. C, O, S), Li is a trace cation and does not form an integral part of the hydrological, atmospheric or biological cycle. Hence measurements of Li isotopes are likely to provide information rather different from data obtained from more commonly used isotope systems. Lithium isotope is regarded as a potential trace element because Li has many favorable characteristics, such as moderate incompatibility during mantle melting, high mobility in hydrous fluids and a strong isotopic fractionation at low temperatures, which make this trace element a powerful tracer for recycled materials in the mantle. In recent years, studies of Li and its isotopes in the solid earth have been rapidly increasing in number, as there exists great interest in determining the usefulness of the Li isotope system in tracing crust-mantle recycling. Lithium isotopes can be strongly fractionated under different conditions, with  $\delta^7\text{Li}$  values ranging from +32‰ in sea water to

收稿日期: 2009-11-25; 修订日期: 2010-03-09

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(K0802); 国土资源大调查项目(12120108160); 国家自然科学基金面上与青年基金(40973013, A0603012); 中国地质科学院实验室基金(2009-SYS-06); 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室资金(13-7-5); 东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室基金(081206)

作者简介: 李真真(1984-), 女, 硕士, 主要从事同位素地球化学学习和研究工作, E-mail: 040101003zhenzhen@163.com.

very low in eclogites ( - 35% ), which are interpreted as analogs of the dehydrated oceanic crust. Because Li is a fluid-mobile element, it has been held that heavy seawater Li incorporated into altered oceanic crust would move from the slab into the mantle wedge together with other fluid-mobile elements during subduction zone metamorphism and ultimately manifested itself again in island arc lavas. However, studies of island arcs show that Li is decoupled from other fluid-mobile elements, and most island arc lavas ( + 2‰ ~ + 6‰ ) have  $\delta^7\text{Li}$  indistinguishable from  $\delta^7\text{Li}$  of MORB. Several models have been proposed to explain the Li isotopic composition of lavas, such as fluid filtering and fluid-mantle wedge mixing. Thus, the isotopic composition of recycled Li remains a matter of speculation in the subduction zone.

**Key words** : lithium isotope ; arc lava ; eclogite ; subduction zone

锂的原子序数为 3, 是稳定同位素家族中较轻的元素。锂有两种稳定同位素:  $^7\text{Li}$  和  $^6\text{Li}$ , 天然丰度分别为 92.5% 和 7.5% (Chan, 1988)。锂在水圈中的循环使  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  产生很大的分馏 (约 30‰), 最终通过俯冲作用将重的锂带入地幔 (Elliott *et al.*, 2006)。锂以其质量轻、 $^7\text{Li}$  和  $^6\text{Li}$  质量差异大的优势成为研究俯冲作用的重要示踪元素之一。作为一种新的示踪工具, 目前的研究主要集中在岛弧岩浆的锂同位素特征、锂的输入和输出、深俯冲作用过程中锂的变化以及流体作用过程中锂的行为等方面 (Seyfried *et al.*, 1983; Brenan *et al.*, 1998; Leeman *et al.*, 2004; Moriguti *et al.*, 2004; Marschall *et al.*, 2007b)。

## 1 锂同位素概述

锂同位素的研究始于 20 世纪 30 年代, 早期由于分析手段的制约, 测试精度低, 发展较为缓慢。从 20 世纪 80 年代末起, 随着热电离质谱 (TIMS)、二次离子质谱 (SIMS), 尤其是多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICPMS) 的发展和运用, 锂同位素的精确测量才得以实现 (Tomascak *et al.*, 1999; Brooker *et al.*, 2004; David *et al.*, 2009)。

目前锂同位素在地球化学领域已被应用, 这主要是基于它特殊的物理化学性质: 岩浆过程中的中度不相容性, 极易溶解于流体中,  $^6\text{Li}$  和  $^7\text{Li}$  之间较大的质量差异 (约 17%)。地表岩石样品中  $\delta^7\text{Li}$  值变化范围大, 可达 90‰ (Elliott *et al.*, 2006),  $\delta^7\text{Li} = [ (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{样品}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{标准}} - 1 ] \times 1000$ 。

锂在岩浆结晶分异过程中呈现中度不相容, 故在过铝质的浅色花岗岩、花岗伟晶岩和过碱性的霞石正长岩等高度分异的岩石中含量非常高。这一特点在部分矿物中也有所体现。以角闪石为例, 分异

程度最小的富 Ca 角闪石中 Li 的含量小于  $10 \times 10^{-6}$ , 而在由高度结晶分异作用形成的富 Na 的角闪石中 Li 的含量大于  $3000 \times 10^{-6}$  (Marks *et al.*, 2007)。和其他许多不相容元素不同的是, 在矿物-流体平衡过程中, 锂易溶解于含水的流体, 因此在蚀变过程、岩浆的流体出溶以及热液循环过程中, 锂很容易发生迁移 (Seyfried *et al.*, 1998)。

$^6\text{Li}$  和  $^7\text{Li}$  之间较大的质量差异是导致自然界中 Li 同位素比值变化较大的原因。迄今为止, 使锂同位素发生广泛分馏的过程主要有低温水-岩反应、玄武岩的变质脱水作用和 Li 的扩散分馏作用 (Chan *et al.*, 1992; Huh *et al.*, 2001; Zack *et al.*, 2003; Rudnick *et al.*, 2004; Parkinson *et al.*, 2007)。Tomascak 等 (1999) 的研究表明, 锂在高温岩浆条件下不产生有意义的分馏 ( $t > 900^\circ\text{C}$ )。此外, 当温度高于  $500^\circ\text{C}$  时, 碳酸岩岩浆中的锂也不发生有意义的分馏 (Halama *et al.*, 2007)。最近有实验显示, 锂有可能在岩浆温度的条件下, 在矿物和共存的流体之间发生溶解性同位素分馏, 即扩散分馏 (Lynton *et al.*, 2005; Wunder *et al.*, 2006, 2007), Teng 等 (2006a) 对伟晶岩的研究结果证明了这一可能性的存在。

## 2 弧环境下锂同位素研究进展

### 2.1 锂的循环

俯冲是一个全球性的地质过程, 也是壳幔相互作用的最重要的机制之一。当板片俯冲时, 沉积物、含水的洋壳以及岩石圈地幔都经历了重大的变化, 造成微量元素和同位素特征的异常 (Ryan and Kyle, 2004)。目前对俯冲带锂的循环已经有了初步的认识。

锂在这一变化过程中的行为可以用下面的模式

图来概括(图 1)。大洋沉积物和蚀变洋壳受海水以及热流体的影响,通常具有较高的  $\delta^7\text{Li}$  值。当俯冲进行时,锂会随流体从岩石中逐渐迁移出来。由于  $^7\text{Li}$  更倾向于在液相中富集,所以流体的  $\delta^7\text{Li}$  值相对较高,这主要发生在低级变质作用过程中,是锂产生较大分馏的主要阶段。随着俯冲深度的增加,

$\delta^7\text{Li}$  值逐渐减小,与锂在高温条件下分馏很小甚至不分馏的特点相吻合,这一现象具有普遍意义。具体到数值上,不同地区之间存在差异,如 Moriguti 推测 Izu 地区流体的  $\delta^7\text{Li}$  值为 +10.4‰,而 Conical Seamount 地区的则至少达到 +17‰(Tomascak *et al.*, 2000)。

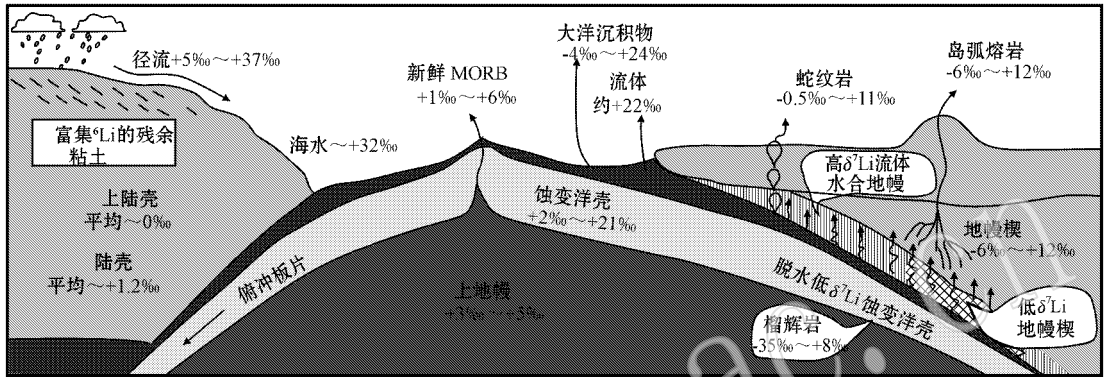


图 1 锂同位素的地球化学行为示意图(据 Tang 等, 2009)

Fig. 1 Schematic illustration of Li isotope geochemical behaviors(after Tang *et al.*, 2009)

## 2.2 弧岩浆的锂同位素

脱水流体交代上覆的地幔楔,能够使其发生熔融,从而诱发岛弧岩浆的生成。对原始地幔橄榄岩捕虏体的锂同位素研究表明, $\delta^7\text{Li}$  变化范围非常有限,平均约 +3.5‰(Tomascak *et al.*, 2008)。而流体则具有明显不同的锂同位素特征,当其与地幔楔产生交代作用后,又将会产生怎样的变化?已有的数据显示,弧岩浆的  $\delta^7\text{Li}$  值在 -6‰ ~ +12‰ 的范围内(图 1),大部分在 +2‰ ~ +6‰ 之间,目前只在 Panama 地区的钙碱性熔岩中发现  $\delta^7\text{Li}$  值高达 +12‰(Tomascak *et al.*, 2000),显示出了被交代后的地幔楔的不均一。这种不均一性在同一地幔楔内部也同样存在,Izu 地区的数据显示, $\delta^7\text{Li}$  具有随深度增加而逐渐减小的变化特征,这可能是由流体的  $\delta^7\text{Li}$  逐渐减小而造成的(Moriguti and Nakamura, 1998)。

虽然流体具有高  $\delta^7\text{Li}$  的特征,但是大部分岛弧岩浆的  $\delta^7\text{Li}$  值与其他幔源岩浆没有大的区别,这使得越来越多的研究者开始关注岛弧岩浆的生成与演化过程。图 2 是流体、地幔楔二元混合模型,它在一定程度上可以有效地解释岛弧岩浆的锂同位素特征。大洋沉积物和蚀变的洋壳对流体的贡献不同,直接影响着流体的组成,通过调整二者之间的比例,

则可以使模型值尽可能地接近真实值,Izu 为 95:5, NE Japan 为 90:10。与 Izu 相比,NE Japan 地区俯冲板片的俯冲角度为 30°,而 Izu 为 50°,这有可能使前者在较浅的层位脱水,最终导致较少的锂进入到 NE Japan 的弧下地幔区(Moriguti *et al.*, 2004)。Tomascak 等(2002)提及锂在到达岛弧岩浆区之前,能够与上覆的地幔橄榄岩发生反应,这一过程能够改变原有流体的锂同位素特征,因此 Kurile, Sunda 和 Alueutian 地区的熔岩  $\delta^7\text{Li}$  变化范围在 +2.1‰ ~ +5.1‰ 之间,并没有体现出流体的特征。Li-Y 是示踪流体的有力工具,在 Izu 弧的样品中, $\delta^7\text{Li}$  与 Li/Y 呈现良好的反相关线性关系(相关系数为 0.91),而在其他地区这种关系并不存在或者不明显,因此单一的二元混合模型除了对 Izu 地区适用外,对 NE Japan 及其他岛弧系统并非完全有效。

图 2c 中给出了两种模拟情况,曲线 x 的含义类似于图 2a, AOC(蚀变洋壳)与沉积物(初始组份)对流体的贡献为 60:40。然而由于 Cascades 弧具有特殊的热结构特征,进入弧下地幔的流体可能来自于已经历了进变质作用的沉积物和 AOC,所以曲线 y 模拟了这一情况。在 Cascades 地区,AOC 对流体的贡献在 60% ~ 85% 之间,也有可能更高,但是 Pb、Sr、Nd、B 同位素特征显示,板片脱出的流体在到达

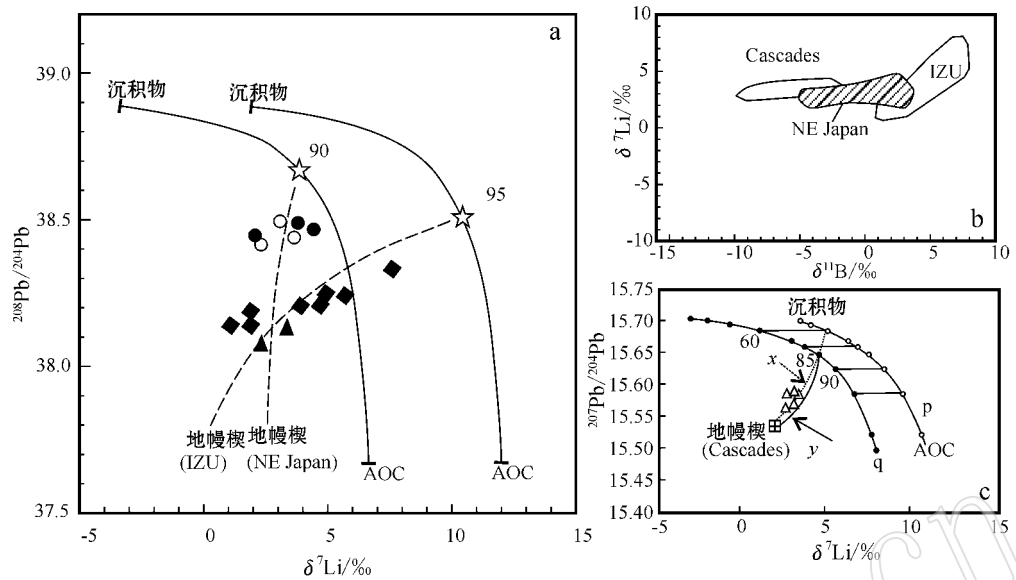


图 2 流体-地幔楔混合组分模拟曲线 (a, c) 和 IZU, NE Japan, Cascades 地区的岛弧岩浆锂同位素特征 (b)

Fig. 2 The mixing components between slab-derived fluids and mantle wedge showing variation of  $\delta^7\text{Li}$  versus Pb isotopes (a, c) and lithium isotope signatures of arc lavas from Izu, NE Japan and Cascades (b)

a 据 Moriguti 等 (2004), 其中实线表示来自沉积物和 AOC (蚀变洋壳) 的流体混合后的组分模拟曲线, 数字表示 AOC 对流体的贡献 (按百分比计算), 虚线代表流体与地幔楔混合后的可能组分, 实心 (空心) 圆、实心三角形和方块图标代表样品; b 据 Agostini 等 (2008); c 据 Leeman 等 (2004), 其中 p 为没有经历过脱水作用的沉积物及 AOC 混合后的组分模拟曲线, q 为经历了部分脱水作用的沉积物及 AOC 混合后的组分模拟曲线, x (虚箭头所指的虚线) 代表 q 条件下 (对流体的贡献为 AOC: 沉积物 = 85:15) 的流体与地幔楔反应后的组分模拟线, y 代表 p 条件下 (对流体的贡献为 AOC: 沉积物 = 60:40) 的流体与地幔楔反应后的组分模拟线, 空心三角形代表样品

Figure a from Moriguti *et al.* (2004), dashed curves indicate mixing between a hypothetical MORB-like mantle wedge and slab-derived fluid (star symbol), solid curves represent mixing between fluids derived from AOC and oceanic sediment, and symbols represent samples; b from Agostini *et al.* (2008); c modified from Leeman *et al.* (2004), diagram c shows the ranges of slab contributions, which are portrayed in the form of representative mixing lines (p) between bulk sediment (SED) and AOC, curve q represents the effect of partial dehydration on SED, AOC, and mixtures of mixing of fluids (x, y) derived from dehydrated (AOC: SED = 85:15) and non-dehydrated (AOC: SED = 60:40) slab, respectively

弧下地幔之前已经被大量释放, 因此流体交代地幔楔生成岩浆的这种机制在 Cascades 地区并不适用, 尽管模拟曲线与样品值吻合程度很高 (Leeman *et al.*, 2004)。

岛弧熔岩出现负  $\delta^7\text{Li}$  的情况是近年来的新发现。对 Western Anatolia 超钾质以及钙碱性火山岩的锂同位素研究结果显示  $\delta^7\text{Li}$  可以低至  $-6\text{‰}$  (图 1), 对此 Agostini 等 (2008) 认为, 虽然在俯冲消亡期俯冲进程减缓 (甚至停止), 但固-液相之间锂的交换仍然在进行, 这一进程能够使残余板片在较浅的部位就产生低  $\delta^7\text{Li}$  的特点。在深部, 被释放出的高温、富锂的流体将会继承板片低  $\delta^7\text{Li}$  的特征, 从而使岩浆的锂同位素产生负异常。

### 3 榴辉岩的锂同位素特征

榴辉岩是最早被发现的具有极低  $\delta^7\text{Li}$  ( $<$

$-10\text{‰}$ ) 值的岩石样品, 随着研究的不断深入, 现已发现风化作用和锂的扩散分馏可以导致岩石或单矿物出现这一特征 (Rudnick *et al.*, 2004; Marks *et al.*, 2007; Parkinson *et al.*, 2007)。此外, 具有低  $\delta^7\text{Li}$  特征的熔体与岩石发生交代反应, 同样可以导致这一现象的发生, 如我国华北汉诺坝的地幔橄榄岩就是如此 (Tang *et al.*, 2007; 汤艳杰等, 2009)。

洋壳、陆壳的深俯冲皆可以形成榴辉岩 (Tsutomu *et al.*, 2004), 但由于研究程度尚浅, 目前主要集中于洋壳俯冲成因的榴辉岩的锂同位素研究上, 本文就这方面国内外的研究进展做一初步总结。

榴辉岩的锂含量变化较大, 一般为  $1 \times 10^{-6}$  ( $50 \times 10^{-6}$ ), 大约 80% 的样品锂含量为  $5 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$ , 平均  $(16.3 \pm 4.6) \times 10^{-6}$  (Marschall *et al.*, 2007b)。锂含量相对高 ( $> 20 \times 10^{-6}$ ) 的原因可能是由于俯冲过程中或者榴辉岩折返过程中发生交代作用和流体的淋滤等因素造成的 (Hanrahan *et al.*,

2009)。榴辉岩的  $\delta^7\text{Li}$  值为  $-35\text{‰} \sim +8\text{‰}$ 。大柴旦和 Cima di Gagnone 样品的  $\delta^7\text{Li}$  出现了极低的值,分别为  $-21.9\text{‰}$ 和  $-18.2\text{‰}$ (图 3, Marschall *et al.*, 2007b),而 Tang 等(2009)给出的最新结果显

示,榴辉岩的锂同位素值可低至  $-35\text{‰}$ 。从图 3 可以看出,锂的含量和  $\delta^7\text{Li}$  值之间并不存在明显的线性关系,大多数具有负的  $\delta^7\text{Li}$  值的样品显示其锂含量都大于  $30 \times 10^{-6}$ 。

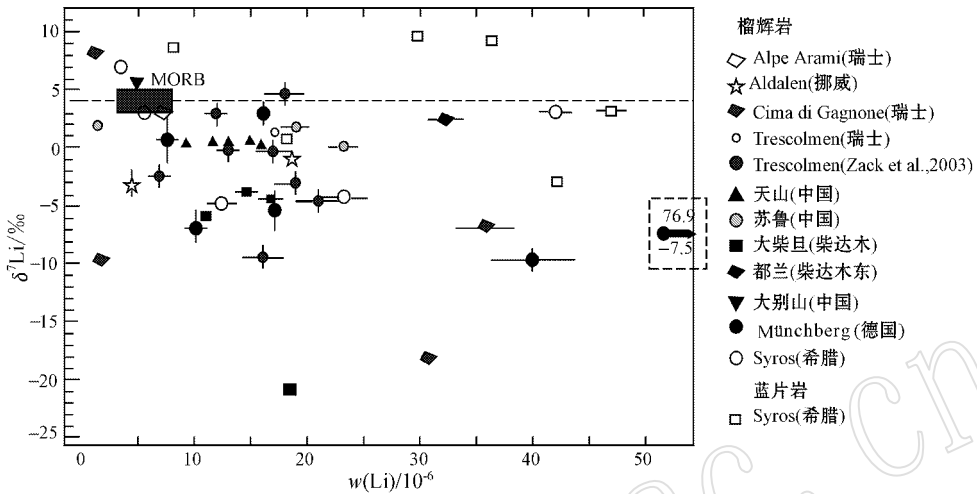


图 3 榴辉岩的锂同位素特征(据 Marschall 等, 2007b)

Fig. 3 Lithium concentration and lithium isotopic composition of eclogite (after Marschall *et al.*, 2007b)

除 Trescolmen(Zack *et al.*, 2003)外,其他数据均由 Marschall 等于 2007 年测定

data represented by deep grey circles were analyzed by Marschall *et al.* in 2007, except for Trescolmen(Zack *et al.*, 2003)

### 3.1 脱水分馏

Zack 等(2003)作为研究高压变质岩石锂同位素特征的先驱,利用瑞利蒸馏模型,提出了脱水分馏的看法,在合理的范围内设定了一些参数,计算公式如下:

$$C_s = C_0(1 - F)^{\frac{1}{D}} \quad (1)$$

$$\delta^7\text{Li} = [(\delta^7\text{Li})_0 + 1000]f^{\alpha-1} - 1000 \quad (2)$$

其中,  $C_s$  为残余锂含量,  $C_0$  为初始锂含量,  $f$  表示  $C_s/C_0$ ,  $F$  为释放流体的比例,  $(\delta^7\text{Li})_0$  代表岩石中锂同位素的初始比值。

根据公式,当  $\alpha = 1.015$ 、 $D = 0.05$ 、 $t = 100^\circ\text{C}$  时,假设轻度蚀变玄武岩的含水量是 1%,其初始锂含量为  $15 \times 10^{-6}$  ( $(\delta^7\text{Li})_0$  为  $+5.5\text{‰}$ ),而高度蚀变玄武岩的含水量为 8%,其初始锂含量为  $80 \times 10^{-6}$ , ( $(\delta^7\text{Li})_0$  为  $+14\text{‰}$ ),那么在脱水作用过程中,榴辉岩低  $\delta^7\text{Li}$  的特征可以得到重现(图 4)。蚀变洋壳中主要含锂矿物为绿泥石和蒙脱石,对于细碧岩化的玄武岩来说,大部分的水又存在于绿泥石中,当绿泥石发生分解时( $>300^\circ\text{C}$ )锂仍然可以发生有意义的分馏。按照瑞利蒸馏模型,如果  $\alpha = 1.007$ 、 $D = 0.02$ 、 $t = 300^\circ\text{C}$  时,只要 30% 的绿泥石脱去 4% 的水(绿泥

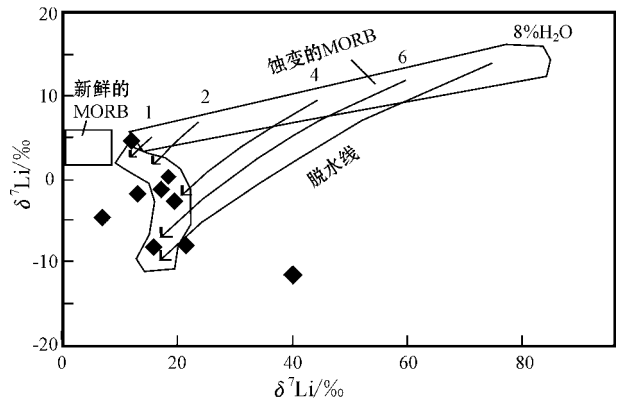


图 4 瑞利蒸馏模型(据 Zack 等, 2003)

Fig. 4 Model of Rayleigh dehydration fractionation

(after Zack *et al.*, 2003)

石的含水量为 12%),就可以使  $\delta^7\text{Li}$  值减小  $14\text{‰}$ ,所以脱水作用有可能是导致榴辉岩出现  $\delta^7\text{Li}$  值极低的原因。

板片发生俯冲脱水作用时,  $^7\text{Li}$  优先进入流体相,这一特性可导致 Li 在流体和岩石之间产生强烈的分馏(Magna *et al.*, 2006)。洋壳的蚀变程度越高,含水量也越多,其  $\delta^7\text{Li}$  值也相应地增大,那么在俯冲过程中释放的流体比例和携带走的 Li 也就越多,

最终导致形成榴辉岩时的  $\delta^7\text{Li}$  值也就越低(图 4)。

然而,板片脱水造成的强烈分馏仅限于低温和较浅部位的情况下(Moriguti and Nakamura, 1998; Marschall *et al.*, 2006; Magna *et al.*, 2006),当俯冲达到一定深度时,由于温度和压力的影响,Li 的分馏程度逐渐变小,流体的  $\delta^7\text{Li}$  值呈现递减的趋势。当  $t=900$ 、 $p=2.0$  GPa 时,产生的分馏几乎可以忽略,相对 Pb 而言,Li 会更稳定地存留在变质岩石中(Chan *et al.*, 2009)。要使榴辉岩产生极低的  $\delta^7\text{Li}$  值,就必须在低温( $\sim 100^\circ$ )、高水岩比的条件下失去大量的锂。已有研究表明,即使洋壳在水饱和的条件下,锂的损失也不会超过 50%,也就是说会有相当一部分锂保留下来(Teng *et al.*, 2006a; Marschall *et al.*, 2006, 2007a)。Marschall 等(2007a)模拟了俯冲脱水过程中随着压力的增加,固体-流体相中锂含量的变化特征(图 5),认为在蓝片岩向榴辉岩(含水)过渡的这一阶段中,被释放的流体中锂含量达到最高。

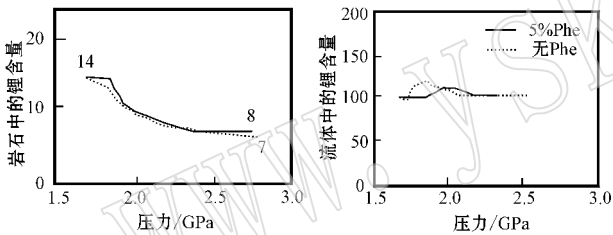


图 5 流体及岩石中锂含量在不同压力条件下的模拟值 (Marschall *et al.*, 2007a)

Fig. 5 Results of modelling of Li in HP metamorphic rocks and released fluids as a function of pressure (after Marschall *et al.*, 2007a)  
Phe—多硅白云母  
Phe—phengite

### 3.2 扩散分馏

Marschall 等(2007a)对瑞利蒸馏模型进行了修改,包括对一系列参数的重新设定(图 6),提出了扩散分馏的观点,认为在考虑脱水作用的同时,还必须考虑进变质作用过程中不断变化的温度和压力对同位素分馏的影响。在统计了大部分蚀变玄武岩的锂同位素数据后(图 6 中虚线所包含的范围),他以一般蚀变洋壳(图 6 中的 A 点, Li 的含量为  $7.6 \times 10^{-6}$ ,  $\delta^7\text{Li} = +10\text{‰}$ )和高度蚀变的洋壳(图 6 中的 B 点, Li 的含量  $33.1 \times 10^{-6}$ ,  $\delta^7\text{Li} = +11.8\text{‰}$ )为例,计算出了洋壳在经历低温脱水和成岩作用后,  $\delta^7\text{Li}$  值只减少了约 2‰。而在变质温度条件下,由于  $\alpha$

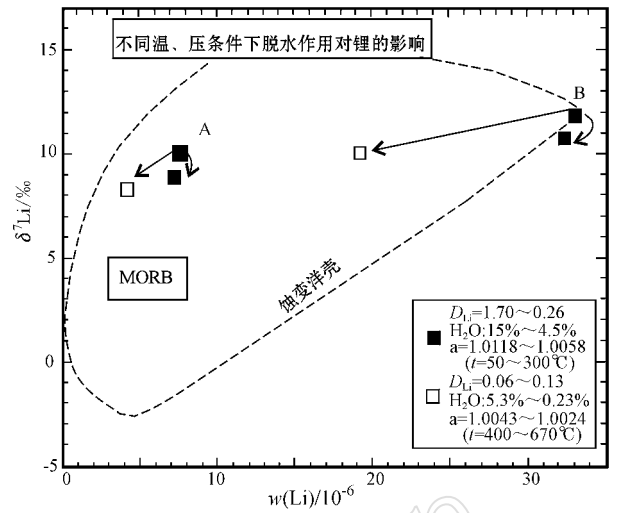


图 6 不同温度、压力条件下锂的脱水分馏模型 (据 Marschall 等, 2007b)

Fig. 6 Model of dehydration fractionation for lithium isotope under the condition of different temperature and pressure (from Marschall *et al.*, 2007b)

很小,限制了锂的分馏,所以从俯冲开始到榴辉岩的形成,  $\delta^7\text{Li}$  值的变化也只有 3‰左右,表明单一的脱水作用不能形成  $\delta^7\text{Li}$  值的负异常。

Parkinson 等(2007)以单斜辉石斑晶为例计算出  $^6\text{Li}$  的扩散速度比  $^7\text{Li}$  快约 3%,  $\delta^7\text{Li}$  值从边部到核部呈现出类似“V”型的变化特征,差值近 30‰。这一现象不仅存在于矿物颗粒内部,而且在岩体接触带附近也同样出现了锂同位素变化较大的情况。Marks 等(2007)研究了花岗岩、辉石正长岩侵入体及二者接触带上的锂同位素特征,发现在接触带附近  $\delta^7\text{Li}$  低至  $-8\text{‰}$ ,认为在岩浆最后的冷凝阶段,发生了锂的扩散分馏(图 7),使得单斜辉石中富集了更多的  $^6\text{Li}$ 。扩散分馏导致的异常可以从几毫米变化到几十米,有流体作用时则可达几百米(Coogan *et al.*, 2005; Teng *et al.*, 2006a; Beck *et al.*, 2006; Teng *et al.*, 2007; Magna *et al.*, 2008)。Zack 等(2003)研究表明, Trescolmen 地区的榴辉岩和围岩(变沉积岩)之间存在明显的流体活动,多硅白云母、钠云母和角闪石的  $\delta^{18}\text{O}$  值显示流体从沉积岩进入到榴辉岩中, Cs/Rb 也表现出开放体系流体交换的特点。由于  $^6\text{Li}$  比  $^7\text{Li}$  更容易在固相中富集,二者在扩散速度上的差异会导致更多的轻锂富集到岩石中,所以当有流体作用时,榴辉岩极负的同位素特征是可能存在的。因此, Marschall 等认为榴辉岩中  $\delta^7\text{Li}$  的

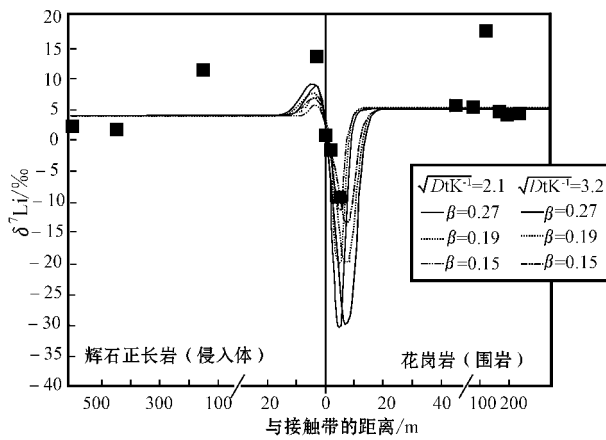


图 7 辉石正长岩与花岗岩接触带上的岩石锂同位素特征及扩散分馏模型曲线 (Marks 等, 2007)

Fig. 7 Modeled curves for diffusion-induced lithium isotope fractionation across the contact between the marginal augite syenite and adjacent country rock granites in comparison with measured Li isotopic composition (from Marks *et al.*, 2007)

负异常是由扩散分馏引起的。目前,这一观点已被部分学者接受 (Chan *et al.*, 2002; Teng *et al.*, 2008), 但没有进一步的研究对此进行论证。

## 4 结语

锂同位素以其分馏范围大的特点,被认为是研究壳幔物质循环、流体示踪、洋壳蚀变与热液活动、风化作用等问题的有利工具。虽然近年来,锂同位素不断得到国内外学者的关注,并取得了一定成果,但是与其他稳定同位素(如 C、H、O)的发展和相比,还显得不够成熟,如分馏机制的不健全、对其地球化学行为认识上的不充分以及壳幔锂同位素特征的厘定等关键问题都尚未完全解决,所以锂同位素研究仍然具有较大的发展空间。目前,国内的锂同位素研究才刚刚起步,在环境地球化学、地幔地球化学等方面已有初步应用。锂作为热液(流体)循环过程的有效指示剂,对于矿床学的研究而言具有十分重要的意义,国外也尚未开展这一工作,相信随着研究工作的进一步深入,锂同位素将被更广泛地得到应用,为地学研究、矿床学研究、同位素研究注入新的活力。

## References

Agostini S, Ryan J G, Tonarini S, *et al.* 2008. Drying and dying of a sub-

- ducted slab: Coupled Li and B isotope variations in Western Anatolia Cenozoic Volcanism [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 272 : 139~147.
- Beck P, Chaussidon M, Barrat J A, *et al.* 2006. Diffusion induced Li isotopic fractionation during the cooling of magmatic rocks: the case of pyroxene phenocrysts from nakhlite meteorites [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70 : 4 813~4 825.
- Bouman C, Elliott T and Vroon P Z. 2004. Lithium inputs to subduction zones [ J ]. *Chemical Geology*, 212 : 59~79.
- Brenan J M, Ryerson F J and Shaw H. 1998. The role of aqueous fluids in the slab-to-mantle transfer of boron, beryllium, and lithium during subduction: Experiments and models [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 6 : 19~20.
- Brooker R A, James R H and Blundy J D. 2004. Trace elements and Li isotope systematics in Zabargad peridotites: evidence of ancient subduction processes in the Red Sea mantle [ J ]. *Chemical Geology*, 212 : 179~204.
- Chan L H, Alt J C and Teagle D A H. 2002. Lithium and lithium isotope profiles through the upper oceanic crust: a study of seawater-basalt exchange at ODP Sites 504B and 896A [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 201 : 187~201.
- Chan L H, Edmond J M, Thompson G, *et al.* 1992. Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the ocean [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 108 : 151~160.
- Chan L H, Lassiter J C, Hauri E H, *et al.* 2009. Lithium isotope systematics of lavas from the Cook-Austral Islands: Constraints on the origin of HIMU mantle [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 277 : 433~442.
- Chan L H. 1988. Variation of lithium isotope composition in the marine environment: A preliminary report [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52 : 1 711~1 717.
- Chaussidon M and Robert F. 1998. <sup>7</sup>Li/<sup>6</sup>Li and <sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B variations in chondrules from the Semarkona unequilibrium chondrit [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 164 : 577~589.
- Coogan L A, Kasemann S A and Chakraborty S. 2005. Rates of hydrothermal cooling of new oceanic upper crust derived from lithium-geospeedometry [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 240 : 415~424.
- David R B, Richard L H, Peter R B, *et al.* 2009. Lithium isotope analysis of olivine by SIMS: Calibration of a matrix effect and application to magmatic phenocryst [ J ]. *Chemical Geology*, 258 : 5~16.
- Elliott T, Jeffcoate A and Kasemann S. 2006. Li isotopic evidence for subduction induced mantle heterogeneity [ A ]. *Goldschmidt Conference Abstracts* [ C ].
- Halama R, McDonough W F, Rudnick R L, *et al.* 2007. The Li isotopic composition of Oldoinyo Lengai: nature of the mantle sources and lack of isotopic fractionation during carbonatite genesis [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 254 : 77~89.
- Hanrahan M, Brey G, Woodland A, *et al.* 2009. Li as a barometer for bimineraleclogites: Experiments in natural systems [ J ]. *Lithos*, in press.
- Huh Y, Chan L H and Edmond J M. 2001. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco river [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 194 : 189~199.
- Ionov D A and Seitz H M. 2008. Lithium abundances and isotopic compositions in mantle xenoliths from subduction and intra-plate set-

- tings : Mantle sources vs. eruption histories [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 266 : 316 ~ 331.
- Leeman W P , Tonarini S , Chan L H , *et al.* 2004. Boron and lithium isotopic variations in a hot subduction zone—the southern Washington Cascades [ J ]. *Chemical Geology* , 212 : 101 ~ 124.
- Lynton S L , Walker R J and Candela P A. 2005. Lithium isotopes in the system Qz-Ms-fluid : an experimental study [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 69 : 3 337 ~ 3 347.
- Magna T , Ionov D A , Oberli F , *et al.* 2008. Links between mantle metasomatism and lithium isotopes : Evidence from glass-bearing and cryptically metasomatized xenoliths from Mongolia [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 276 : 214 ~ 222.
- Magna T , Uwe W , Grove T L , *et al.* 2006. Lithium isotope fractionation in the southern Cascadia subduction zone [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 250 : 428 ~ 443.
- Marks M A W , Rudnick R L , McCammon C , *et al.* 2007. Arrested kinetic Li isotope fractionation at the margin of the Ilmaussaq complex , South Greenland : Evidence for open-system processes during final cooling of peralkaline igneous rocks [ J ]. *Chemical Geology* , 246 : 207 ~ 230.
- Marschall H R , Altherr R , Ludwig T , *et al.* 2006. Partitioning and budget of Li , Be and B in high-pressure metamorphic rocks [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 70 : 4 750 ~ 4 769.
- Marschall H R , Altherr R and Rüpke L. 2007a. Squeezing out the slab—modelling the release of Li , Be and B during progressive high-pressure metamorphism [ J ]. *Chemical Geology* , 239 : 323 ~ 335.
- Marschall H R , Pogge von Strandmann P A E , Seitz H M , *et al.* 2007b. The lithium isotopic composition of orogenic eclogites and deep subducted slabs [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 262 : 563 ~ 580.
- Moriguti Takuya and Nakamura Eizo. 1998. Across-arc variation of Li isotopes in lavas and implications for crust-mantle recycling at subduction zones [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 163 : 167 ~ 174.
- Moriguti Takuya , Shibata Tomoyuki and Nakamura Eizo. 2004. Lithium , boron and lead isotope and trace element systematics of Quaternary basaltic volcanic rocks in northeastern Japan : mineralogical controls on slab-derived fluid composition [ J ]. *Chemical Geology* , 212 : 81 ~ 100.
- Ota Tsutomu , Terabayashi Masaru and Ikuo Katayama. 2004. Thermobaric structure and metamorphic evolution of the Iratsu eclogite body in the Sanbagawa belt , central Shikoku , Japan [ J ]. *Lithos* , 73 : 95 ~ 126.
- Parkinson I J , Hammond S J , James R H , *et al.* 2007. High-temperature lithium isotope fractionation : Insights from lithium isotope diffusion in magmatic systems [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 257 : 609 ~ 621.
- Rudnick R , Tomascak P B , Njo H B , *et al.* 2004. Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina [ J ]. *Chemical Geology* , 212 : 45 ~ 57.
- Ryan J G and Kyle P R. 2004. Lithium abundance and lithium isotope variations in mantle sources : insights from intraplate volcanic rocks from Ross Island and Marie Byrd Land ( Antarctica ) and other oceanic islands [ J ]. *Chemical Geology* , 212 : 125 ~ 142.
- Seyfried W E Jr , Chen X and Chan L H. 1998. Trace element mobility and lithium isotope exchange during hydrothermal alteration of seafloor weathered basalt : an experimental study at 350°C , 500 bars [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 62 ( 6 ) : 949 ~ 960.
- Seyfried W E Jr , Janecky D R and Mottl M J. 1983. Alteration of the oceanic crust : Implications for geochemical cycles of lithium and boron [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 48 : 557 ~ 569.
- Tang Y J , Zhang H F and Ying J F. 2009. A brief review of isotopically light Li—a feature of the enriched mantle ? [ J ]. *International Geology Review* , DOI : 10. 1080/00206810903211385.
- Tang Yanjie , Zhang Hongfu and Ying Jifeng. 2009. Discussion on fractionation mechanism of lithium isotopes [ J ]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences* , 34 ( 1 ) : 43 ~ 55 ( in Chinese with English abstract ).
- Teng F Z , McDonough W F , Rudnick R L , *et al.* 2006a. Diffusion-driven extreme lithium isotopic fractionation in the country rocks of the Tin Mountain Pegmatite [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 243 : 701 ~ 710.
- Teng F Z , McDonough W F , Rudnick R L , *et al.* 2006b. Lithium isotopic systematics of granites and pegmatites from the Black Hills , South Dakota [ J ]. *American Mineralogist* , 91 : 1 488 ~ 1 498.
- Teng F Z , McDonough W F , Rudnick R L , *et al.* 2007. Limited lithium isotopic fractionation during progressive metamorphic dehydration in metapelites : A case study from the Onawa contact aureole , Maine [ J ]. *Chemical Geology* , 239 : 1 ~ 12.
- Teng F Z , Rudnick R L , McDonough W F , *et al.* 2008. Lithium isotopic composition and concentration of the deep continental crust [ J ]. *Chemical Geology* , 255 : 47 ~ 59.
- Tomascak P B , Carlson R W and Shirey S B. 1999. Accurate and precise determination of Li isotopic compositions by multi-collector sector ICP-MS [ J ]. *Chemical Geology* , 158 : 145 ~ 154.
- Tomascak P B , Langmuir C H , le Roux P J , *et al.* 2008. Lithium isotopes in global mid-ocean ridge basalts [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 72 : 1 626 ~ 1 637.
- Tomascak P B , Ryan J G and Defant M J. 2000. Lithium isotope evidence for light element decoupling in the Panama subarc mantle [ J ]. *Geology* , 28 ( 6 ) : 507 ~ 510.
- Tomascak P B , Widom E , Benton L D , *et al.* 2002. The control of lithium budgets in island arcs [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 196 : 227 ~ 238.
- Wunder B , Meixner A , Romer R L , *et al.* 2006. Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids [ J ]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* , 151 : 112 ~ 120.
- Wunder B , Meixner A , Romer R L , *et al.* 2007. Lithium isotope fractionation between Li-bearing staurolite , Li-mica and aqueous fluids : An experimental study [ J ]. *Chemical Geology* , 238 : 277 ~ 290.
- Zack T , Tomascak P B , Rudnick R L , *et al.* 2003. Extremely light Li in orogenic eclogites : the role of isotope fractionation during dehydration in subducted oceanic crust [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 208 : 279 ~ 290.

## 附中文参考文献

- 汤艳杰 , 张宏福 , 英基丰. 2009. 锂同位素分馏机制讨论 [ J ]. *地球科学——中国地质大学学报* , 34 ( 1 ) : 43 ~ 55.