

水-岩反应过程中的锂硼同位素分馏变化规律

翁梅茂, 杨 丹

(中国地质科学院 矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037)

摘 要: 作为热液体系中成矿的一个重要前提, 水-岩反应一直以来都是矿床学的重要研究内容, 亦是国际地质界的前沿问题。该过程伴随着同位素的交换, 使流体和岩石的同位素组成发生变化。硼和锂同位素作为非传统的稳定同位素示踪工具, 常用于限定流体和岩石的热液反应过程。本文对水-岩反应过程中影响硼和锂同位素分馏的因素作了较全面概述, 包括温度、pH 值、溶解过程、表面交换反应以及次生矿物的沉淀过程, 并取得了一些主要认识: ①一般地, 低温或者高 pH 值时流体更快速富集 ^{11}B 并且在反应结束时有更高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值; 低温($<150^\circ\text{C}$)时锂进入次生矿物中, 高温($>200^\circ\text{C}$)时锂从岩石中萃取出来。②初始物质的溶解过程与表面交换反应对锂同位的分馏几乎没有影响。③一般而言, 次生矿物的形成使 ^7Li 优先丢失进入溶液而富集重同位素。最后简单陈述了水-岩反应过程中硼和锂同位素组成的质量平衡模拟计算以及反映流体和岩石的同位素组成的变化。

关键词: 水-岩反应; 硼同位素; 锂同位素; 地球化学示踪工具

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)01-0128-15

Lithium-boron isotopic fractionation variation in the water-rock interaction process

WENG Mei-mao and YANG Dan

(MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract: As an essential precondition of ore-forming process in the hydrothermal system, water-rock interaction is not only an important subject of metallogeny but also an international geological trend. This process is along with isotopic exchange, which changes the isotopic compositions of fluid and rock. As tracers of non-traditional stable isotopes, boron and lithium isotopes are often used to constrain fluid-basalt hydrothermal interaction process. This paper gives a detailed review of factors of boron and lithium isotopic fractionation variation, which include temperature, pH values, primary phase dissolution, surface exchange and secondary mineral formation. Some conclusions have been reached: ① Generally, the fluids in equilibrium become more quickly enriched in ^{11}B and end with higher $\delta^{11}\text{B}$; At low temperatures ($<150^\circ\text{C}$) Li is taken into secondary minerals and at high temperatures ($>200^\circ\text{C}$) it is leached from the rocks. ② Primary phase dissolution and surface exchange hardly have influence upon lithium isotope fractionation. ③ Usually, the heavier isotope ^7Li preferentially goes into solution and finally the solution tends to be with higher $\delta^7\text{Li}$. Simulation of mass balance equilibrium of the evolution of isotopic compositions in the fluid and the bulk rock with the reaction progress was also made in this paper.

收稿日期: 2017-01-06; 接受日期: 2017-11-24

基金项目: 国家自然科学基金面上基金(41573038)

作者简介: 翁梅茂(1991-), 男, 硕士, 地球化学专业, E-mail: wengmeimao@126.com; 通讯作者: 杨 丹(1976-), 女, 研究员, 主要从事地球化学研究, E-mail: yangd-2013@163.com。

Key words: water-rock interaction; boron isotope; lithium isotope; geochemical tracer

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41573038)

热液体系中的水-岩反应是成矿的一个重要前提(陈振胜等, 1992), 也是控制许多地质过程的一个重要参数, 例如俯冲带中轻元素及其同位素输入(Vils *et al.*, 2009)。水-岩相互作用过程伴随着同位素的交换(陈振胜, 1997), 使流体和岩石的同位素组成发生变化(陈振胜等, 1989)。在理想情况下, 对于水-岩反应间接的地球化学指标是流体活动元素, 而常用于作为水-岩反应指标的元素有 Li、B、N、Cl、As、Rb、Sb、Cs、Ba 以及 Pb 和 U(Konrad-Schmolke and Halama, 2014)。其中, 硼和锂同位素已经被证明可以用来示踪地球化学活动区域的水-岩反应, 例如洋底玄武岩蚀变(Spivack and Edmond, 1987; Chan *et al.*, 1992, 2002)。

硼为易溶元素, 锂为活泼的碱金属元素, 两者都是稳定同位素地球化学家族中较轻的元素。硼具有 3 个主要的地球化学性质: ① 硼有 2 个稳定同位素, ^{10}B 和 ^{11}B , 其丰度分别为 19.9% 和 80.1%。硼主要赋存在地球表层(肖荣阁等, 1999), 在自然界不同的地质体中硼同位素组成相差较大, 同位素分馏也非常大($\delta^{11}\text{B} = -30\text{‰} \sim +60\text{‰}$, Barth, 1993; Jiang, 1998); ② 硼具有强烈的流体活动性(Jiang, 2001), 在地质作用过程中, 相比于 ^{10}B , ^{11}B 更活跃, 更容易进入流体相或蒸发相(肖荣阁等, 1999), 也正如此, 在水-岩反应中具有明显的同位素交换; ③ 在自然界中, 硼主要呈 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 或 $\text{B}(\text{OH})_3$ 的形式存在, 在地质演化过程中几乎不受氧化还原反应的影响。同样地, 锂也具有许多特殊的地球化学特性, 主要表现在: ① 锂具有与镁离子($\approx 0.57 \times 10^{-10} \text{ m}$)相近的离子半径($\approx 0.59 \times 10^{-10} \text{ m}$), 在矿物中能够与镁发生类质同像替代(Seitz and Woodland, 2000); ② 锂具有强烈的流体活动性, 非常容易溶解于热液流体中(Chan *et al.*, 1992); ③ 锂有 2 个稳定同位素, ^6Li 和 ^7Li , 其同位素丰度分别为 7.52% 和 92.48%。两者的质量差非常大(达 16.7%), 导致了较大的锂同位素分馏($\delta^7\text{Li} = -45\text{‰} \sim +45\text{‰}$, Tomascak, 2004; 汤艳杰等, 2009); ④ ^6Li 偏向于保留在固相, 而 ^7Li 易于进入溶液中(Chan *et al.*, 1992; Huh *et al.*, 1998); ⑤ 锂为单价元素, 不受氧化还原条件的影响(苏媛娜等, 2010)。因此, 这些特性使硼和锂同位素成为灵敏且有效的地球化学示

踪工具。

对于水-岩反应中流体和岩石中硼、锂同位素组成的演化, 学者们除了对天然地质样品的同位素组成进行测定以外, 还经常利用质量平衡模拟流体与岩石的同位素组成在水-岩反应过程中的变化(例如, Magenheimer *et al.*, 1995; Chan *et al.*, 2002; Vils *et al.*, 2009; Millot *et al.*, 2010; Yamaoka *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2016; Tomascak *et al.*, 2016), 用以研究水-岩反应对流体和岩石中同位素组成变化的影响。目前, 对于硼和锂同位素在地球化学方面的研究已有许多成果, 相比于硼同位素在天然样品水-岩反应中的广泛应用, 锂同位素更多地是对海水-玄武岩粉末反应的实验研究(例如, James *et al.*, 2003; Millot *et al.*, 2010; Wimpenny *et al.*, 2010; Verney-Carron *et al.*, 2011; Brant *et al.*, 2012)。而且, 硼和锂同位素地球化学特性有许多相似之处。因此, 本文将评述近年来硼和锂同位素在水-岩反应中的研究成果, 着重对硼锂同位素分馏的影响因素、流体和岩石反应中同位素组成质量平衡模拟进行讨论, 为水-岩反应中的硼和锂同位素数据解释提供约束条件。

1 研究现状

在前人对海洋钻探样品及海底热液流体的研究中, 硼同位素被用来判定流体来源、流体路径、热液过程和水-岩反应, 成果显著(例如: Spivack and Edmond, 1987; Spivack *et al.*, 1987; Morris *et al.*, 1990; Palmer and Sturchio, 1990; You *et al.*, 1993, 1996; Butterfield and Massoth, 1994; Kopf *et al.*, 2000; Deyhle and Kopf, 2001, 2002; Hensen *et al.*, 2004; Teichert *et al.*, 2005; Hüpers *et al.*, 2016)。与此同时, 硼同位素的地球化学性质已被学者们熟知, 如自然界中, 硼同位素组成($\delta^{11}\text{B}$)变化在 $-30\text{‰} \sim +60\text{‰}$ 之间(Barth, 1993; 刘丛强, 1996; Jiang, 1998; Deyhle and Kopf, 2005; Konrad-Schmolke and Halama, 2014), 造成硼同位素分馏剧烈的主要原因是四面体 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和三角形 $\text{B}(\text{OH})_3$ 之间的配位差异(Konrad-Schmolke and Halama, 2014), 此外, 硼同位素组成受固相和液相间温度相

关平衡分馏的影响(Hervig *et al.*, 2002; Peacock and Hervig, 1999; Wunder *et al.*, 2005), 以及 B 同位素对 pH 值变化非常敏感(Deyhle and Kopf, 2005)。一般地, ^{11}B 优先分配进入流体相(Brenan *et al.*, 1998), 相对于 ^{10}B 而言, 这个过程还伴随着重同位素 ^{11}B 的富集(Konrad-Schmolke and Halama, 2014)。

Spivack 等(1987)将硼用于限定海底流体-玄武岩的热液反应过程, 表明硼从玄武岩中定量地被浸出, 且随后没有与次生矿物相发生再平衡(Von Damm *et al.*, 1985; Spivack and Edmond, 1987), 所以热液流体中硼的相对含量(在来自洋壳脱水作用的水丢失和初始海水含量校正之后)反映了从玄武岩中萃取出来的硼含量(Zeng *et al.*, 2013)。关于硼同位素在液体-蒸汽相分馏的实验研究表明, ^{11}B 会优先分离进入蒸汽相并且硼同位素分馏小于1‰(Spivack *et al.*, 1990; Liebscher *et al.*, 2005), 因此, 高温下蒸汽与流体间的同位素分馏不会显著改变流体的硼同位素组成, 即通常情况下, 相分离对硼同位素组成的影响并不太显著(Kanzaki *et al.*, 1979; Nomura *et al.*, 1982; Spivack *et al.*, 1990)。这些特性使硼同位素用于判定水-岩反应对流体和岩石组成的贡献成为可能。

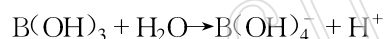
与硼同位素的广泛应用不同的是, 水-岩反应中锂同位素大多数研究工作是针对温度在 25~375℃ 时玄武岩和海水反应所进行的实验研究(例如, Seyfried *et al.*, 1984, 1998; Berger *et al.*, 1987, 1988; James *et al.*, 2003; Millot *et al.*, 2010; Wimpenny *et al.*, 2010; Verney-Carron *et al.*, 2011; Brant *et al.*, 2012), 这样做可以最真实地还原海底低温风化作用和喷口热液流体蚀变作用的环境(Tomascak, 2004), 得到在此过程中锂同位素的变化情况。除此之外, 前人也做了关于流体-陆源沉积物反应(Chan *et al.*, 1994; You and Gieskes, 2001; James *et al.*, 2003)、花岗岩溶解对锂同位素分馏的影响(Pistiner and Henderson, 2003)、辉石与含水流体间的锂同位素分馏(Wunder *et al.*, 2006)、橄榄石的溶解与沉淀中的锂同位素行为的实验研究(Berger *et al.*, 1988; Wimpenny *et al.*, 2010)。大部分海水-玄武岩反应相关研究所进行的是实验室范畴的模拟实验, 对天然样品比较详细的研究涉及到的只有玄武岩海底蚀变作用(例如, Chan, 1987; Chan and Edmond, 1988; Chan *et al.*, 1992, 2002; Brant *et al.*, 2012)。

总之, 影响水-岩反应过程中硼锂同位素分馏的主要因素有: 温度、pH 值、溶解过程和沉淀过程等, 本文将分别阐述这些影响因素。

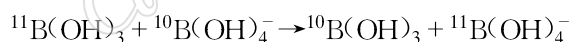
1.1 温度和 pH 值

与锂同位素分馏受多种因素影响不同, 硼同位素的分馏主要受两个因素的控制: pH 条件和吸附作用(Hoefs, 2015)。

在水溶液中, B 以硼酸 $[\text{B}(\text{OH})_3]$, 三角形配位]和硼酸盐阴离子 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$, 四面体配位]形式存在(Barth, 1993; Wu *et al.*, 2016)。 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的比例主要受 pH 值的严格控制, 两者的平衡反应关系可以表示为(Barth, 1993; 刘丛强, 1996; Wu *et al.*, 2016):



Kakihana 等(1977)研究了 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 之间的同位素平衡交换反应, 在这两种物质之间 ^{10}B 与 ^{11}B 的离子交换反应可以描述为:



水溶液中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的比例及相关的同位素分馏和 pH 值的变化关系在图 1 中示意出来。前人的实验数据表明, 与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 相比, $\text{B}(\text{OH})_3$ 富集

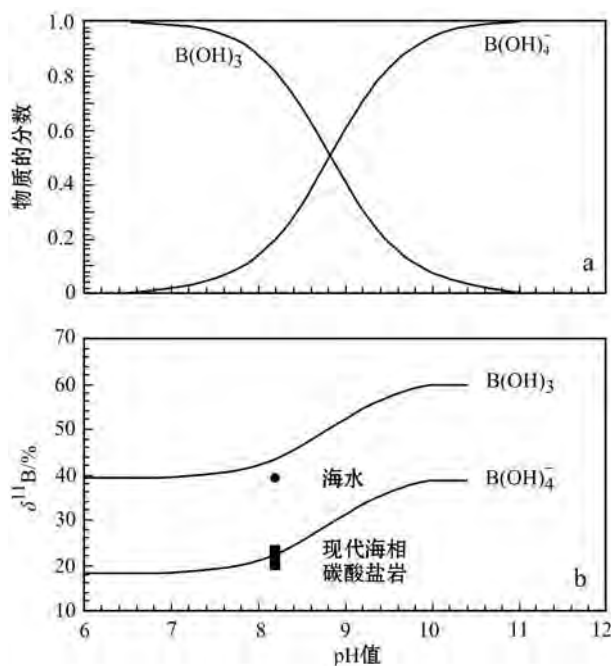


图 1 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 及其 $\delta^{11}\text{B}$ 随 pH 值的变化

(据 Hemming and Hanson, 1992)

Fig. 1 $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ and their $\delta^{11}\text{B}$ versus pH (after Hemming and Hanson, 1992)

^{11}B (Kakihana *et al.*, 1977; Klochko *et al.*, 2006)。它们的相对比例取决于溶液中的 pH 值 (Rollion-Bard *et al.*, 2011), 在低 pH 值中以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 为主, 在高 pH 值中以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 为主, 而这两种物质之间通过平衡交换产生主要的同位素分馏 (Kakihana *et al.*, 1977; Hershey *et al.*, 1986; Spivack and Edmond, 1987)。

Vils 等 (2009) 对封闭体系下连续的海水-岩石反应过程中 $\delta^{11}\text{B}$ 值的演化进行了模拟。图 2 显示了海水-岩石反应中硼同位素组成演化的模拟结果。在 Vils 等 (2009) 的模型中, 流体批次与超基性岩石反应, 每一批次的反应中, 有 10% 流体进入围岩, 流体获得不断增加的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 (图 2)。如果分馏系数保持为常数, 与流体平衡的岩石也有相同的变化趋势。从图 2 可得到两个结论: ① 固定 pH 值时温度的影响是, 低温时的流体比高温下更快速富集 ^{11}B 并且结束时会有更高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值; ② 固定温度时 pH 值的影响是, 低 pH 值流体比高 pH 值流体更快速富集 ^{11}B 并且结束时会有更高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值, 这是因为低 pH 值有助于三角形配位的硼和 ^{11}B 的存在 (Vils *et al.*, 2009)。因此当流体-

岩石相互作用不是单一阶段时, 连续的流体-超基性岩石反应可以获得更高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 (Vils *et al.*, 2009)。

而对于锂而言, 其在海水-玄武岩相互作用中有特殊的反应机制, 低温 ($<150^\circ\text{C}$) 时锂进入次生矿物中, 高温 ($>200^\circ\text{C}$) 时锂从岩石中萃取出来 (Seyfried *et al.*, 1984; Von Damm *et al.*, 1985)。在海底蚀变作用中, 随着洋底玄武岩的蚀变, 形成的低温矿物会吸收海水中的锂 (Stoffynegli and Mackenzie, 1984; Tomascak, 2004), 即海水锂会通过替代八面体中镁的位置而进入蚀变粘土 (Chan *et al.*, 2002), 其中最重要的粘土矿物有蒙脱石类 (Seyfried *et al.*, 1984; Berger *et al.*, 1987, 1988)。因此海底蚀变中次生矿物的形成是控制海洋锂同位素组成的主要因素 (Chan *et al.*, 1992), 随着玄武岩在洋底暴露的时间越长, 和海水在低温下反应使得岩石富集锂; 又因为海水在锂同位素组成上比 MORB 重约 28‰ (Chan and Edmond, 1988; You and Chan, 1996), 所以锂的吸入伴随着同位素分馏导致了风化玄武岩 $\delta^7\text{Li}$ 的升高 (Chan *et al.*, 1992), 即岩石的同位素在组成上更重 (Chan *et al.*, 1992, 2002)。随着温度的升高, 玄武岩蚀变会更高效地进行, 这通常会引起锂 (和铯、钕、硼) 从玄武岩玻璃中更高程度地浸出 (Tomascak *et al.*, 2016)。结果, 这些元素不断地富集在流体中。

除了温度的影响之外, 与硼同位素相比较, 锂同位素在水-岩反应过程中分馏的影响因素还有溶解过程与沉淀过程等。

1.2 溶解过程与表面交换反应

Pistiner 等 (2003) 进行了以下实验: 粉末状结晶质玄武岩或花岗岩在弱酸性、温度为 25°C 与 50°C 及水/岩比值为 33 与 50 的条件下进行 7 天蚀变。结果发现, 酸性环境抑制了新相的沉淀, 玄武岩的部分溶解使得流体中的 $\delta^7\text{Li}$ 值与初始玄武岩相似, 但从花岗岩溶解所获得流体比未蚀变的全岩初始组成 ($\delta^7\text{Li}$ 为 $+9.9\text{‰}$ 或 $+8.1\text{‰}$) 轻约 7.4‰ 。上述玄武岩部分溶解实验的流体 $\delta^7\text{Li}$ 值与 Verney-Carron 等 (2011) 在相似实验条件下得到的流体中的同位素组成相比, 更快速地接近新鲜玄武岩的组成, 这是因为在更酸性组分中玄武岩的溶解发生得更快, 而与动力学分馏效应不相关。另外, 在该实验中绝大多数被溶解的物质是结晶质玄武岩, 是否如 Brant 等 (2012) 斜长石实验显示的那样锂从结晶相中萃取出来还未清楚。然而, 对于花岗岩溶解中流体的同位素组成更重, Pistiner 等 (2003) 认为是初始物质中先

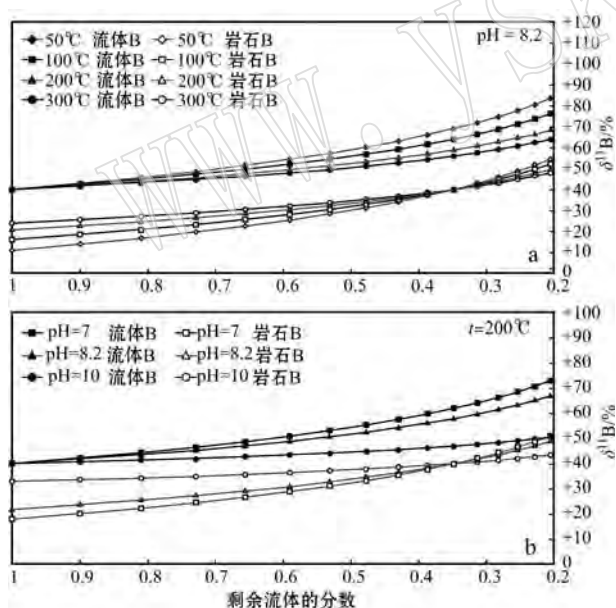


图 2 封闭体系逐步的流体-岩石反应中流体和岩石平衡时的同位素演化模拟 (据 Vils *et al.*, 2009)

Fig. 2 Model of isotopic evolution of fluid and rock (in equilibrium) during closed-system stepwise fluid-rock interaction (after Vils *et al.*, 2009)

a—pH=8.2 时不同温度的 $\delta^{11}\text{B}$ 值; b— $t=200^\circ\text{C}$ 时不同 pH 值的 $\delta^{11}\text{B}$ 值

a—results for $\delta^{11}\text{B}$ at different temperatures at constant pH (8.2);
b—results for $\delta^{11}\text{B}$ at different pH values at constant t (200°C)

存的次生矿物(绿泥石、绿帘石和方解石)优先从花岗岩中溶解,因为绿泥石有高的锂含量,可能有轻的锂同位素特征。显然,还需要更细致的实验研究以了解和定量花岗岩蚀变对 $\delta^7\text{Li}$ 的影响。

同样地,Wimpenny 等(2010)进行的溶解实验去除了次生矿物的形成对初始物质溶解的影响:在 25~55℃、低 pH 值(2~4)的实验环境中,玄武岩玻璃粉末放置在流体经过的反应器中,流体流动速率为 1.8 g/min。结果发现,初始物质的溶解对不同元素的作用表现得并不一致,元素 Na、Ca、K 的含量是几乎不变的, Li、Mg 和 Al 从玄武岩玻璃中有更多的丢失进入溶液。溶液中锂含量的变化与 pH 值有关,更低的 pH 值对应更高的溶解速率,溶液有更高的锂含量。pH=4 时,溶液 $\delta^7\text{Li}$ 从初始的 +5.93‰ 变化至 +3.5~+5.0‰; pH=3 时,溶液 $\delta^7\text{Li}$ 从初始的 +5.93‰ 变化至 +3.46‰; pH=2 时,可以观察到溶液 $\delta^7\text{Li}$ 从 +2.08‰ 降低至 +0.51‰,而后轻微地升高至 +3.20‰,最后变化至 +0.70‰。在所有实验溶液中(pH=2、3、4),流体中的 $\delta^7\text{Li}$ 稍微降低,但大多数在 +2‰和 +3‰之间变化,在内部误差范围内, $\delta^7\text{Li}$ 值并未有大的变化。因此,Wimpenny 等(2010)认为溶解实验后流体的锂同位素组成与玄武岩玻璃没有差别,表明溶解过程中几乎没有同位素的分馏存在。

与溶解过程实验进行的同时,Pistiner 等(2003)观察了表面交换反应中溶液的锂同位素组成,其对蒙脱石、三水铝矿、水铁矿与溶液进行了实验测定。结果发现,三水铝矿对溶液的锂同位素组成影响最为强烈(溶液最终的 $\delta^7\text{Li}$ 达 +12.7‰),水铁矿影响次之(溶液最终的 $\delta^7\text{Li}$ 达 +1.6‰),蒙脱石的影响未见。该研究表明,这种物理吸附导致的分馏和矿物-流体平衡分馏有明显的区别,也与矿物的种类高度相关,而且矿物对锂的吸收不是简单的物理吸附作用或正负电价间的吸引(Pistiner and Henderson, 2003),而是有一定的化学过程。虽然,在某些矿物的表面交换实验中观察到了一定的锂同位素分馏,但是粘土矿物的这种吸附作用是否能够产生可定量的锂仍存有疑问,而且这些实验在蚀变相的沉淀中不能重现锂同位素的行为(Tomascak *et al.*, 2016)。因此认为,在大多数的水-岩反应过程中表面交换反应引起的锂同位素分馏不是主要影响因素。

1.3 次生矿物的沉淀过程

在水-岩反应过程中,次生矿物的形成对锂同位素的行为有着非常重要的影响。一般认为,在初始

矿物溶解和次生矿物形成中,总是轻同位素 ^6Li 被固相吸收,使得残余流体有重的锂同位素组成(Chan *et al.*, 1992; Pistiner and Henderson, 2003; Chan and Hein, 2007)。正是由于这种机制,河水的锂同位素组成总是比河床岩石(河水锂的来源)重(Wimpenny *et al.*, 2010),海水的锂同位素组成 [$\delta^7\text{Li} = \sim +31\text{‰}$ (James and Palmer, 2000)] 比其原始来源的流体重[大陆风化流体 $\delta^7\text{Li} = \sim +23\text{‰}$ (Huh *et al.*, 1998); 高温热液流体 $\delta^7\text{Li} = +6\text{‰} \sim +10\text{‰}$ (Chan *et al.*, 1993, 1994)]。近些年一些研究设计了水-岩反应过程中次生矿物形成的实验,以评估玄武岩蚀变中初始矿物的溶解和次生矿物的形成对锂同位素的影响(例如,James *et al.*, 2003; Wimpenny *et al.*, 2010)。

James 等(2003)的实验研究(实验条件:温度逐步从 51℃ 加热至 350℃,固相为结晶质玄武岩粉末, $\delta^7\text{Li} = +4.6\text{‰}$,液相为人工合成海水、缺 Mg,水/岩比值为 4)发现:在 150℃ 时,流体中锂含量从初始的 380 $\mu\text{g/L}$ 缓慢地减少,而在 350℃ 时锂含量逐渐增加至 790 $\mu\text{g/L}$ 。在逐步冷却中,流体的锂含量基本保持为常数,其观察结果与 Seyfried 等(1984)的实验研究一致。流体的 $\delta^7\text{Li}$ 值与锂含量同步变化,随着温度升高至 150℃,流体的 $\delta^7\text{Li}$ 值从初始值 -5.5‰ 升高至 +7‰;然后流体的 $\delta^7\text{Li}$ 值从 +1.4‰ 降低至最高温度 350℃ 的 -0.6‰。从中可知,初始阶段流体的锂丢失表明了次生矿物在形成中不断吸收锂,即在 150℃ 时,锂被带入玄武岩蚀变相中,而在更高温度时,锂被萃取出来(Seyfried *et al.*, 1984; Von Damm *et al.*, 1985)。

Wimpenny 等(2010)在高 pH 值(10、11)、温度为 25℃ 和 75℃ 下进行了玄武岩玻璃与橄榄石的溶解-沉淀实验,实验过程中当温石棉形成时,溶液的锂同位素组成不断加重,表明次生矿物的形成使 ^7Li 优先丢失进入溶液(或是轻同位素 ^6Li 优先从溶液中移出,被生成的次生矿物吸收)而富集重同位素,这与前人对玄武岩蚀变的研究结果一致(Chan *et al.*, 1992; Huh *et al.*, 1998; Seyfried *et al.*, 1998; Pistiner and Henderson, 2003; Kisakürek *et al.*, 2005)。James 等(2003)和 Wimpenny 等(2010)的实验观察都表明了即使有少量次生矿物的形成,水溶液中的锂同位素行为也会有很强烈的变化,因此,水-岩反应中次生矿物的生成对锂同位素的行为影响极大。

不同矿物与流体之间的反应对锂同位素分馏的

影响也有所不同。在实验测定的单斜辉石(Wunder *et al.*, 2006, 2011; Caciagli *et al.*, 2011)、云母(Wunder *et al.*, 2007)、利蛇纹石和叶蛇纹石(Wunder *et al.*, 2010)、方解石和文石(Marriott *et al.*, 2004)、伊利石(Williams and Hervig, 2005)、蒙脱石(Vigier *et al.*, 2008)、角闪石(Wunder *et al.*, 2011)与流体之间的锂同位素分馏的基础上, 一般认为流体比硅酸盐富集 ^7Li (Wunder *et al.*, 2007), 而且随着温度的升高, 锂同位素的分馏降低(Wunder *et al.*, 2006, 2007)[图 3。数据来源: 蚀变玄武岩和海水(Chan *et al.*, 1992), 蚀变玄武岩和高温流体(Chan *et al.*, 1993), 方解石、文石与流体(Marriott *et al.*, 2004), 伊利石和流体(Williams and Hervig, 2005), 石英、白云母和流体(Lynton *et al.*, 2005), 锂辉石和流体(Wunder *et al.*, 2006), 云母、十字石和流体(Wunder *et al.*, 2007), 蒙脱石和流体(Vigier *et al.*, 2008), 纤蛇纹石、利蛇纹石、叶蛇纹石和流体(Wunder *et al.*, 2010), 单斜辉石和流体(Caciagli *et al.*, 2011), 角闪石和流体(Wunder *et al.*, 2011), 石英和流体(Yang *et al.*, 2015)]。这可能

与锂在固体中配位数的差异有关, 轻同位素优先占据更高配位的位置(Wunder *et al.*, 2007)。此外, 结构或 Li—O 键长是控制锂同位素分馏的第二要素(Wunder *et al.*, 2007, 2011)。例如, 十字石中锂为 4 次配位, 角闪石中锂为 5 次配位, 云母和锂辉石中锂为 6 次配位; $[\text{LiO}_4(\text{OH})_2]$ -八面体中平均 Li—O 键长为 2.12 Å, $[\text{LiO}_6]$ -八面体中平均 Li—O 键长为 2.22 Å。由实验测定结果所知, 矿物间的锂同位素分馏在平衡条件下有如下次序(Wunder *et al.*, 2007): $\delta^7\text{Li}_{\text{Cpx}}(\text{Li}^{[6]}) < \delta^7\text{Li}_{\text{Mi}}(\text{Li}^{[6]}) < \delta^7\text{Li}_{\text{Am}}(\text{Li}^{[5]}) < \delta^7\text{Li}_{\text{St}}(\text{Li}^{[4]})$ 。

然而, Lynton 等(2005)实验测定的石英、白云母与流体之间的锂同位素分馏, 以及 Yang 等(2015)对纯石英中流体包裹体的石英-流体之间锂同位素分馏的研究得到相反的结果(图 3), 即矿物比流体更富集 ^7Li , 且随着温度的升高, 锂同位素的分馏程度升高。前已述及, 造成矿物-流体或矿物间锂同位素分馏的原因是锂配位数、Li—O 键强的差异。Lynton 等(2005)认为白云母比石英、石英比流体富集 ^7Li 的结果与键的特征有关。因为白云母中锂占据八面体或假八面体位置, 而石英中锂处于间隙位置(Volfinger and Robert, 1980; Robert *et al.*, 1983; Perny *et al.*, 1992; Lynton *et al.*, 2005), 因此白云母的 Li—O 键强比石英大, 所以锂同位素组成上更重。而且, 与低-中温海水中锂以水合离子的形式存在不同的是, Lynton 等(2005)实验中的富氯超临界流体中的锂呈现为 LiCl^0 单体(Webster *et al.*, 1989; Bos, 1990; Lynton *et al.*, 2005), Li—Cl 键能为 464 kJ/mol, 而锂离子水合能为 519 kJ/mol, 虽然这样的键能和水合能只适用于标准环境, 但是这似乎符合 ^6Li 对富氯超临界流体更具亲和性的行为(Lynton *et al.*, 2005)。尽管如此, 对于白云母、石英比流体更富重的锂同位素的认识, 目前存在明显的分歧。Wunder 等(2007)认为白云母、石英比流体更富重锂同位素的现象是 Lynton 等(2005)的热液反应实验诱导锂进入矿物而发生的锂同位素扩散作用所造成的, 而不是平衡分馏; 简而言之, 这种与传统结论的矛盾是由单纯的扩散作用造成的。但是, Yang 等(2015)对天然样品的测试结果同样证实了石英比流体更富重锂同位素, 而且其锂同位素分馏与温度相关。因此, 需要更多的实验和模拟工作研究复杂流体的组成与固体-流体之间的锂同位素分馏(Wunder *et al.*, 2011)。笔者认为, 岩石与流体反应中的同位

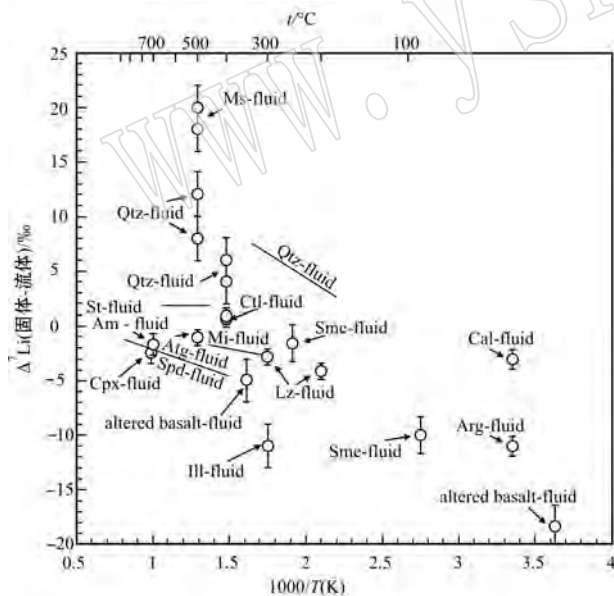


图 3 实验测定的固体和流体之间的锂同位素分馏研究汇总

Fig. 3 Compilation of experimentally determined lithium isotope fractionation between solids and fluids

缩写词: Am—角闪石; Arg—文石; Atg—叶蛇纹石; Cal—方解石; Cpx—单斜辉石; Ctl—纤蛇纹石; Ill—伊利石; Lz—利蛇纹石; Mi—云母; Ms—白云母; Qtz—石英; Sme—蒙脱石; Spd—锂辉石; St—十字石

Am—amphibole; Arg—aragonite; Atg—antigorite; Cal—calcite; Cpx—clinopyroxene; Ctl—chrysotile; Ill—illite; Lz—lizardite; Mi—mica; Ms—muscovite; Qtz—quartz; Sme—smectite; Spd—spodumene; St—staurolite

素分馏根本上取决于不同矿物与流体之间的反应,如果 Lynton 等(2005)的实验结果能够反映平衡分馏,那么这对于研究酸性岩与流体反应或硅化过程中的锂同位素行为具有十分重要的意义。

综上所述,温度、pH 值、溶解过程和沉淀过程等因素影响着水-岩反应过程中硼锂同位素的分馏。Vils 等(2009)的水-岩反应演化模拟表明,当 pH 值或者温度一定时,低温或低 pH 值的流体更快速富集 ^{11}B 且在反应结束时具有更高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值。对于锂而言,水-岩反应中高温($>200^\circ\text{C}$)使锂从岩石中萃取出来,并且溶解过程不会造成同位素的分馏。而次生矿物的生成对锂同位素的行为有着重大影响,一般而言,次生矿物的形成使 ^7Li 优先丢失进入溶液而富集重同位素,但是 Lynton 等(2005)的实验研究与 Yang 等(2015)的天然样品研究结果与上述的传统观点相矛盾,即当达到平衡时矿物比流体更富集 ^7Li ,这种现象还需要更多的研究工作加以论证和解释。

2 水-岩反应中质量平衡模拟

水-岩之间同位素交换的直接目的是为了达到交换温度及物理化学条件下的同位素平衡(陈振胜, 1997)。当一个物理化学体系(如水-岩反应系统)保持一定物理化学条件足够长的时间,则流体与岩石之间终将达到化学平衡,此时问题可简单归结为该条件下流体与岩石之间同位素热力学平衡分馏。虽然复杂的自然界水-岩体系多数未达到同位素间完全的平衡交换,经常只是局部地,或者只是某些特定矿物与水之间达到平衡,但是只要水-岩之间反应的时间足够长,并且反应环境处于封闭或半封闭状态,可以认为该系统中水-岩反应的同位素交换是可以近似达到平衡的。

2.1 硼同位素组成的质量平衡模拟

Vils 等(2009)认为利用质量平衡可以模拟水-岩反应中流体和岩石组成的演化,这是因为硼同位素在水-岩反应中稳定,两相平衡后不易发生其他作用(Konrad-Schmolke and Halama, 2014),这同样适用于锂同位素。

Yamaoka 等(2015)利用质量平衡公式模拟了不同环境下水-岩反应过程中硼同位素组成的变化,以期能够了解水-岩反应对西太平洋的 Manus 盆地、Izu-Bonin 弧、Mariana 海槽、North Fiji 盆地及 Okinawa 海槽等不同地质环境的端员流体组成的贡献。

在封闭体系下基于质量平衡公式估算海水-岩石反应后流体或岩石的硼含量与 $\delta^{11}\text{B}$ 值(Yamaoka *et al.*, 2015)。计算等式如下:

$$C_s^i + RC_f^i = C_s + RC_f \quad (1)$$

$$(C_s^i \delta^{11}\text{B}_s^i + RC_f^i \delta^{11}\text{B}_f^i) / (C_s^i + RC_f^i) = (C_s \delta^{11}\text{B}_s + RC_f \delta^{11}\text{B}_f) / (C_s + RC_f) \quad (2)$$

由等式(1)和(2)可以推导出反应后流体或固体的硼同位素组成:

$$\delta^{11}\text{B}_f^i = (C_s^i \delta^{11}\text{B}_s^i + RC_f^i \delta^{11}\text{B}_f^i) / (C_s^i + RC_f^i) \times (D_B + R) / (\alpha D_B + R) \quad (3)$$

$$\delta^{11}\text{B}_s = \alpha (C_s^{11/10}\text{B}_s^i + RC_f^i \delta^{11}\text{B}_f^i) / (\alpha C_s + RC_f) \quad (4)$$

其中, C_s^i 、 C_f^i 分别表示反应前固体和流体的硼含量, R 表示流体/固体比值, $^{11/10}\text{B}_s^i$ 表示反应前固体的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 值, D_B 表示固体/流体总的硼分配系数(定义为 $D_B = C_s/C_f$), α 表示硼同位素分馏系数(定义为 $\alpha = ^{11/10}\text{B}_s^i / ^{11/10}\text{B}_f^i$)。

如图 4 所示, Manus 盆地的 Vienna Woods 端员流体组成与海水-MORB 反应的计算结果一致; Mariana 海槽的 Alice Springs 和 Forecast Vent 端员流体组成符合海水-BABB 反应后流体组成。然而, PACMANUS 和 Suiyo Seamount 端员流体组成显然需要海水与高 $\delta^{11}\text{B}$ 值且富硼的岩石反应。这些水-岩反应质量平衡模拟计算证明了海水与不同类型岩石反应可以造成喷口流体硼含量和硼同位素组成较大的变化。因此, Yamaoka 等(2015)模拟计算表明了海水与主岩之间的平衡同样可以解释流体组成的变化,但是,这并非是唯一的途径,如 Spivack 等(1987)曾提出另一种解释喷口流体组成的方式,为海水硼与从玄武岩浸出的硼简单的二元混合。

在对 Milos 热液流体的研究中, Wu 等(2016)用 Banner 等(1990)提出的模型模拟了 Milos 地区水-岩反应对热液流体硼同位素组成的影响,明显地观察到相比于岩石, ^{11}B 优先富集在流体中。与 Yamaoka 等(2015)不同的是, Wu 等(2016)的模拟中考虑了热液体系的开放性、岩石的孔隙率与计算中的多次迭代等因素。Milos 热液体系水-岩反应中平衡流体的模拟结果在图 4 显示出来[图 4 中,曲线旁数字表示水-岩反应中的水/岩比值。Yamaoka 等(2015)的模拟:假设海水($B = 0.41 \text{ mmol/kg}$, $\delta^{11}\text{B} = +39.6\text{‰}$)与岩石在 300°C 时相互作用,此时分配系数 $D_B = 0.1$ (Yamaoka *et al.*, 2012),分馏系数 $\alpha = 0.985$ (Wunder *et al.*, 2005),参与反应的岩石有 3 种类型: MORB

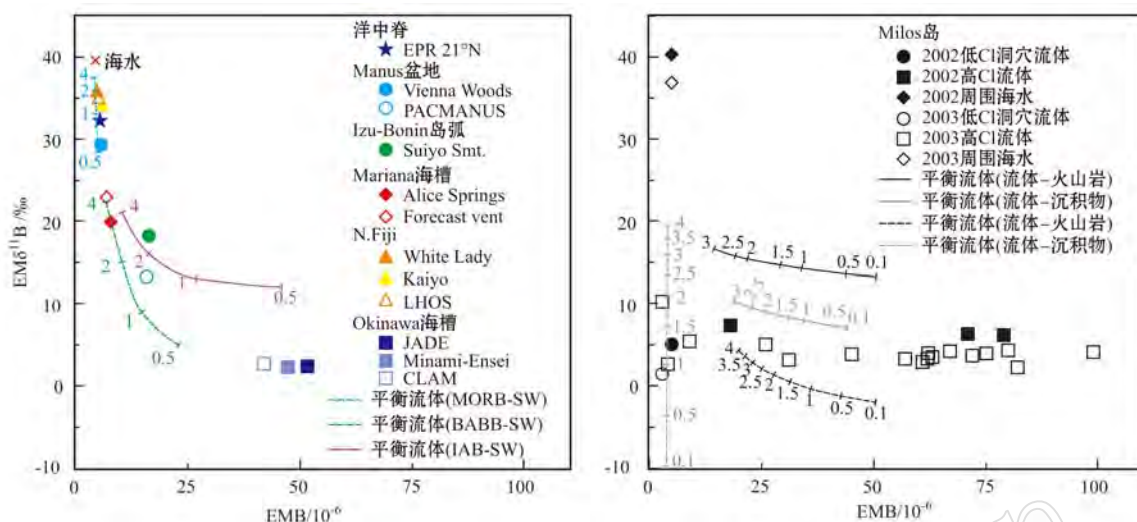


图 4 不同地质环境端员流体元素硼含量和 $\delta^{11}\text{B}$ 值以及模拟流体-岩石/沉积物反应平衡流体的组成

Fig. 4 Boron concentration versus $\delta^{11}\text{B}$ of end-member fluids and calculated fluid composition in different geological environments

($B=0.09 \text{ mmol/kg}$, $\delta^{11}\text{B} = -4\text{‰}$; Yamaoka *et al.*, 2015)、BABB($B=1.1 \text{ mmol/kg}$; Ryan and Langmuir (1993), $\delta^{11}\text{B} = -4\text{‰}$; Yamaoka *et al.*, 2015)、IAB($B=2.3 \text{ mmol/kg}$; Ryan and Langmuir (1993), $\delta^{11}\text{B} = +7\text{‰}$; Ishikawa and Nakamura (1994), 流体/岩石比值为 $0.5 \sim 4$ 。Wu 等 (2016) 的模拟见文献 Wu 等 (2016); 其他端员流体数据来源见 Yamaoka 等 (2015) 及其参考文献。其模拟曲线与使用 Yamaoka 等 (2015) 模拟公式所得曲线相比, 与海水-火山岩反应中平衡流体的硼含量相似, 但 $\delta^{11}\text{B}$ 值更低; 而海水-沉积物反应中两者所模拟的平衡流体的组成差别很大 (图 4)。计算结果显示, 流体-沉积物反应能够得到 Milos 端员流体的硼同位素组成, 却在硼含量上有所出入。然而, 需要注意的是 Milos 热液体系中有以下几个主要地质特征: ① 没有地质证据表明 Milos 表面存在厚的沉积序列 (Wu *et al.*, 2016); ② Milos 流体富集 Cs 和 Rb (Wu *et al.*, 2016), 这与以沉积物为主的热液喷口流体相似; ③ Milos 热液流体中的碱度变化范围较大, 经 Wu 等 (2016) 检测发现, 其变化从低于检测限至 2.9 mmol/L 与 2.0 mmol/L , 这与平均海水 ($\sim 2.4 \text{ mmol/L}$) 和缺乏沉积物热液体系喷口流体 ($-0.5 \sim 0 \text{ mmol/L}$) 相比显示出轻微的高值, 而比以沉积物为主的热液体系低得多 ($1.9 \sim 10.6 \text{ mmol/L}$) (Von Damm *et al.*, 1985; Von Damm and Bischoff, 1987; Campbell *et al.*, 1988; Gamo *et al.*, 1991); ④ 除此以外, Milos 的高 Cl 流体样品端员 Br/Cl 比值 ($< 1.02 \times 10^{-3}$)、I/Cl

比值 ($< 0.006 \times 10^{-3}$) (Wu *et al.*, 2016) 与海水 ($\text{Br/Cl} = 1.54 \times 10^{-3}$) 及沉积物为主的体系喷口流体 ($\text{Br/Cl} > 1.76 \times 10^{-3}$, $\text{I/Cl} = 0.073 \times 10^{-3} \sim 0.197 \times 10^{-3}$) (You *et al.*, 1994; Wu *et al.*, 2012; Price *et al.*, 2013) 相比都低。基于以上地质特征, Wu 等 (2016) 认为单纯的流体-沉积物反应得不到 Milos 高 Cl 流体样品中平衡的硼含量及 $\delta^{11}\text{B}$ 值, 所以需要考虑其他途径导致这种结果, 可能是与岩盐溶解相伴的蒸汽-卤水相分离导致了高 Cl 流体产生低 Br/Cl 比值, 但是这并不能解释蒸汽和卤水间硼的显著的高分配系数 (Wu *et al.*, 2016)。B 的高分配系数需要更大数量的岩盐以满足高 Cl 流体中的 Br/Cl 比值, 而且在 Milos 没有证据表明其存在富岩盐的蒸发岩 (Fytikas, 1989; Liakopoulos *et al.*, 1991; You *et al.*, 1994; Berndt and Seyfried, 1997; Foustoukos and Seyfried, 2007; Wu *et al.*, 2012, 2016)。所以, Wu 等 (2016) 认为不能排除另外一种方式的存在, 就是其他高 B、低 $\delta^{11}\text{B}$ 、低 Br/Cl、低 I/Cl 组分的加入。

Yamaoka 等 (2015) 和 Wu 等 (2016) 对不同环境下水-岩反应模拟计算虽然在形式上有所不同, 但其本质上是相同的, 都是利用质量平衡探讨流体和岩石组成的变化。从上述的分析可以知道, 水-岩反应对流体和岩石组成的贡献可能并不是唯一的方式, 可能还存在其他途径改变两者的组成, 但是不可否认的是水-岩反应在热液体系的重要性。在前人的研究中, 往往不能忽略的是硼同位素结合其他流体

活动元素如 Cl、Cs 等或其他同位素对其他过程(如相分离、流体-沉积物相互作用和岩浆流体加入等)的贡献进行研究(例如, Vengosh *et al.*, 1998; Vils *et al.*, 2009; Yamaoka *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2016)。

2.2 锂同位素组成的质量平衡模拟

在水-岩反应过程中, 流体和岩石 $\delta^7\text{Li}$ 值的变化基本上是质量平衡、平衡分馏以及可能存在的动力学分馏效应共同作用的结果(Tomascak *et al.*, 2016)。在缺少同位素分馏和矿物-流体分配系数等于单位 1 的情况下, 流体的 $\delta^7\text{Li}$ 值可以描述为新鲜岩石和流体之间简单的混合关系; 在缺少动力学分馏效应时, 流体和蚀变产物的 $[\text{Li}]$ 和 $\delta^7\text{Li}$ 值的演化可以由质量平衡模拟出来(Tomascak *et al.*, 2016)。下面将对此进行详细讨论。

首先建立一个质量平衡模型: 假定蚀变岩石与流体总体达到平衡, ^6Li 和 ^7Li 被当作两个不同的元素。于是在封闭体系中该质量平衡模型可以计算出最终 ^6Li 或 ^7Li 含量。质量平衡方程(Tomascak *et al.*, 2016)如下:

$$^6\text{Li}_b^0 \cdot f_b^0 + ^6\text{Li}_{\text{sol}}^0 \cdot f_{\text{sol}}^0 = ^6\text{Li}_b^t \cdot f_b^t + ^6\text{Li}_{\text{sol}}^t \cdot f_{\text{sol}}^t + ^6\text{Li}_{\text{alt}}^t \cdot f_{\text{alt}}^t \quad (5)$$

式(5)中, $^6\text{Li}_b^0$ 、 $^6\text{Li}_{\text{sol}}^0$ 分别为初始玄武岩和初始溶液 ^6Li 的含量; f_b^0 、 f_{sol}^0 分别为它们的重量分数; $^6\text{Li}_b^t$ 、 $^6\text{Li}_{\text{sol}}^t$ 、 $^6\text{Li}_{\text{alt}}^t$ 分别为玄武岩未反应部分、剩余溶液和玄武岩已反应部分在 t 时间 ^6Li 的含量; f_b^t 、 f_{sol}^t 、 f_{alt}^t 分别为玄武岩未反应部分、剩余溶液和玄武岩已反应部分在 t 时间的重量分数。重量分数 f_b^0 、 f_{sol}^0 可以表达成水/岩比值(w/r)的函数: $f_b^0 = 1/(1 + w/r)$ 、 $f_{\text{sol}}^0 = (w/r)/(1 + w/r)$ 假设流体的重量分数与玄武岩未反应部分的锂含量为常数, 以及蚀变产物与剩余流体之间整体平衡, 分配系数 $K_p^6 = ^6\text{Li}_{\text{alt}}^t / ^6\text{Li}_{\text{sol}}^t$, 由等式(5)可以得到 $^6\text{Li}_{\text{sol}}^t$ 作为已反应玄武岩重量分数 f_{alt}^t 的函数:

$$[^6\text{Li}_{\text{sol}}^t = ^6\text{Li}_b^0 \cdot f_{\text{alt}}^t + ^6\text{Li}_{\text{sol}}^0 \cdot (w/r)/(1 + w/r)] / [(w/r)/(1 + w/r) + K_p^6 \cdot f_{\text{alt}}^t] \quad (6)$$

同样地, 由等式(5)可以得到 $^7\text{Li}_{\text{sol}}^t$ 也有类似的函数关系式。利用上述假设和参数, 可以模拟计算出符合质量平衡和平衡分配的 Li 含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值在反应中的变化曲线(图 5, a、b、c 和 d 线上 K_p 和 w/r 值相同。其中, 同位素分馏系数 $\alpha[(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{solid}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{liquid}}] = 0.995$ (Vigier *et al.*, 2008), 并且选择的流体和玄武岩的 Li 含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值为: $100 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $7.8 \mu\text{g}/\text{g}$, $\delta^7\text{Li} = +31\text{‰}$ 和 $+4.8\text{‰}$ 。由于不同的

分配系数、蚀变玄武岩的重量分数以及流体和新鲜玄武岩的初始 Li 含量的差异, 在反应中及在锂发生重新分配之后, 锂仍然富集在流体中, 而且流体的 $\delta^7\text{Li}$ 值不断降低, 但相比于岩石仍富集重的锂同位素。虽然这种质量平衡模型可以阐明不同体系参数对 Li 含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值变化的影响, 但笔者认为它并不能反映热力学平衡。此外, 除了质量平衡模型可以描述 Li 含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值的变化之外, 水-岩反应过程也可以使用瑞利分馏模型进行模拟(Magenheim *et al.*, 1995)。在瑞利分馏模型中, 初始岩石不断被破坏, 锂分配进入流体和蚀变相。 ^6Li 和 ^7Li 的含量与同位素的分配系数及分馏系数的关系可以用下面 2 个等式来描述(Magenheim *et al.*, 1995; Chan *et al.*, 2002; Sturchio and Chan, 2003; Millot *et al.*, 2010):

$$^6\text{Li}_{\text{alt}} = K^6 \text{Li}_{\text{w}} \quad (7)$$

$$^7\text{Li}_{\text{alt}} = \alpha K^7 \text{Li}_{\text{w}} \quad (8)$$

其中 $^6\text{Li}_0$ 和 $^7\text{Li}_0$ 为初始溶液中 2 个同位素的初始含量; $^6\text{Li}_r$ 和 $^7\text{Li}_r$ 为初始岩石中 2 个同位素的含量; K 是蚀变相(Li_{alt})和溶液(Li_{w})之间同位素的分配系数 ($K = \text{Li}_{\text{alt}} / \text{Li}_{\text{w}}$); $\alpha = (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{solid}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{liquid}}$ 为同位素分馏系数; K 和 α 都与温度相关 (Millot *et al.*, 2010)。Magenheim 等(1995)的理论模型表明 K 值和新鲜岩石的锂含量是水/岩比值最重要的控制因素。由于 K 和 α 与温度相关, 所以模拟计算所选用的经验参数值为: 260°C , $K = 0.35$ 、 $\alpha = 0.994$; 300°C , $K = 0.32$ 、 $\alpha = 0.995$; 350°C , $K = 0.27$ 、 $\alpha = 0.996$; 400°C , $K = 0.23$ 、 $\alpha = 0.997$ (Millot *et al.*, 2010)。模拟计算结果显示[图 6, 函数模型为 Magenheim 等(1995)水-岩相互作用的瑞利分馏模型。初始流体为稀释的海水: $\text{Li} = 0.1 \text{ mg}/\text{L}$; $\delta^7\text{Li} = +31\text{‰}$, 初始固相为玄武岩 JB-2: $\text{Li} = 7.78 \mu\text{g}/\text{g}$, $\delta^7\text{Li} = +4.9\text{‰}$ 。公式参数值为: 260°C , $K = 0.35$ 、 $\alpha = 0.994$; 300°C , $K = 0.32$ 、 $\alpha = 0.995$; 350°C , $K = 0.27$ 、 $\alpha = 0.996$; 400°C , $K = 0.23$ 、 $\alpha = 0.997$], 260°C 下水-岩反应中液相和固相之间的同位素分馏为 $\Delta_{\text{液相-固相}} = +6\text{‰}$, 与 w/r 比值无关, 而且它与 Millot 等(2010)的海水/玄武岩反应实验实测的锂同位素分馏($+6.7\text{‰}$)相近。在实际运用于天然样品的研究中, 由于锂同位素与硼同位素诸多的相似性, 或许可以参考封闭体系下的 Yamaoka 等(2015)提出的对硼同位素组成的质量平衡公式模拟水-岩反应过程中锂同位素组成的变化。

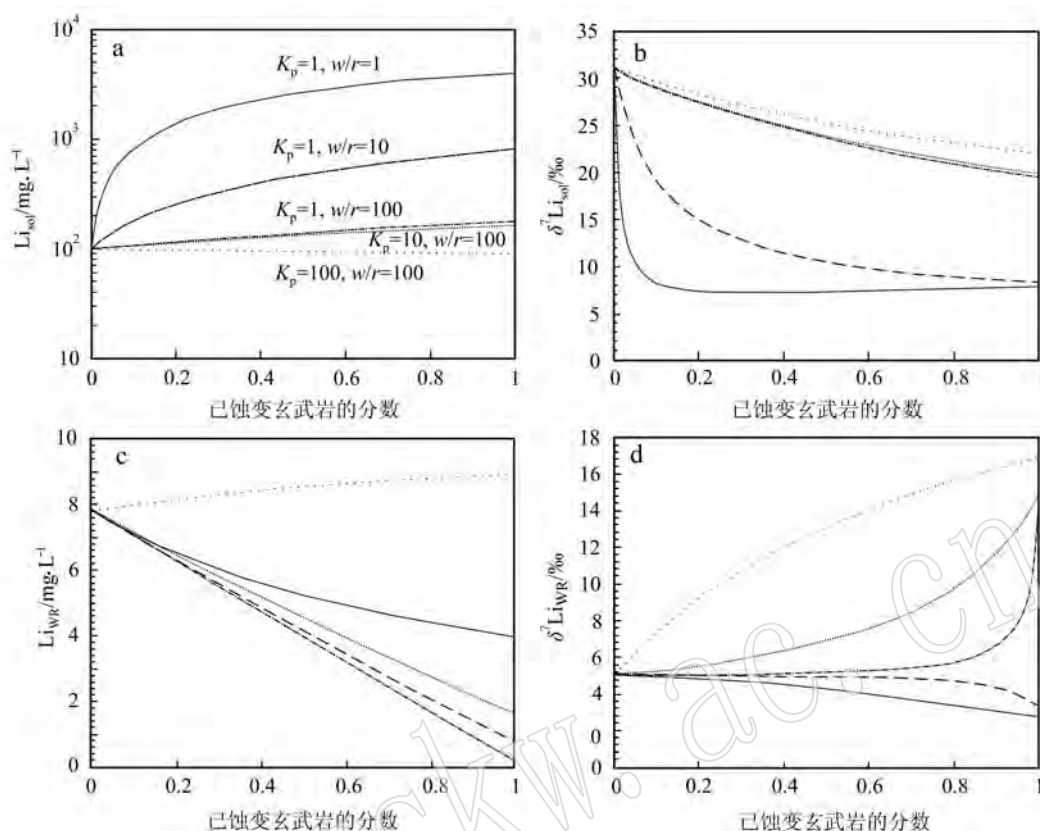


图 5 分配系数 K_p 和水/岩比值 w/r 对溶液和全岩的 Li、 $\delta^7\text{Li}$ 反应路径的影响(据 Tomascak *et al.*, 2016)
Fig. 5 The effect of the partition coefficient, K_p , and the water to rock ratio, w/r , on the reaction path for Li and $\delta^7\text{Li}$ in the solution and the bulk rock (after Tomascak *et al.*, 2016)

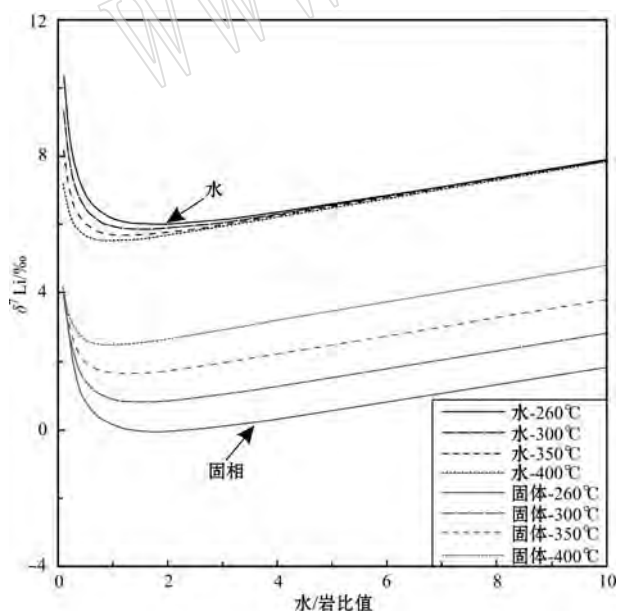


图 6 反应温度在 260~400℃ 之间水和固相的 $\delta^7\text{Li}$ 值随水/岩比值的变化(据 Millot *et al.*, 2010)
Fig. 6 Variation of lithium isotopic composition ($\delta^7\text{Li}$, ‰) for water and solid phases with water/rock ratio at temperatures of interaction ranging between 260 and 400°C (after Millot *et al.*, 2010)

3 结论

天然样品和实验的研究表明硼和锂同位素在水-岩反应中是灵敏的示踪工具,特别是海水-玄武岩反应。而且,硼和锂同位素在水-岩反应中的地球化学研究已经获得较大的进展,只是对锂同位素在水-岩反应中的应用及其分馏影响因素的认识仍需深入探讨。若将硼和锂同位素两者的数据相结合,或者与其他流体活动元素(例如 Cl、Cs)、稳定同位素(例如 O)或放射性同位素(例如 Sr、Nd 和 Pb)的数据相结合(汤艳杰等, 2009),必将能给水-岩反应以更合理的地质解释,而在此过程中也需要对硼和锂同位素的行为,特别是对锂同位素的动力学分馏模型进行详细探讨,才能实现硼和锂同位素体系更广泛的应用。

References

- Banner J L and Hanson G N. 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(11): 3 123~3 137.
- Barth S. 1993. Boron isotope variations in nature: a synthesis[J]. *Geologische Rundschau*, 82(4): 640~651.
- Berger G, Schott J and Guy C. 1988. Behavior of Li, Rb and Cs during basalt glass and olivine dissolution and chlorite, smectite and zeolite precipitation from seawater: Experimental investigations and modelization between 50° and 300°C [J]. *Chemical Geology*, 71(4): 297~312.
- Berger G, Schott J and Loubet M. 1987. Fundamental processes controlling the first stage of alteration of a basalt glass by seawater: An experimental study between 200° and 320°C [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 84(4): 431~445.
- Berndt M E and Seyfried W E. 1997. Calibration of Br/Cl fractionation during subcritical phase separation of seawater: Possible halite at 9 to 10°N East Pacific Rise[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(14): 2 849~2 854.
- Bos A. 1990. Hydrothermal element distributions at high temperatures: an experimental study on the partitioning of major and trace elements between phlogopite, haplogranitic melt and vapour[D]. Instituut voor Aardwetenschappen der Rijksuniversiteit Utrecht.
- Brant C, Coogan L A, Gillis K M, *et al.* 2012. Lithium and Li-isotopes in young altered upper oceanic crust from the East Pacific Rise[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96(11): 272~293.
- Brenan J M, Ryerson F J and Shaw H F. 1998. The role of aqueous fluids in the slab-to-mantle transfer of boron, beryllium, and lithium during subduction: experiments and models[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(19~20): 3 337~3 347.
- Butterfield D A and Massoth G J. 1994. Geochemistry of north cleft segment vent fluids: temporal changes in chlorinity and their possible relation to recent volcanism[J]. *Journal of Geophysical Research*, 99(B3): 4 951~4 968.
- Caciagli N, Brenan J M, McDonough W F, *et al.* 2011. Mineral-fluid partitioning of lithium and implications for slab-mantle interaction [J]. *Chemical Geology*, 280(3): 384~398.
- Campbell A C, Palmer M R, Klinkhammer G P, *et al.* 1988. Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Nature*, 335(6 190): 514~519.
- 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 & Planetary Science Letters*, 201(1): 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 oceans[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 108(1~3): 151~160.
- Chan L H, Edmond J M and Thompson G. 1993. A lithium isotope study of hot springs and metabasalts from Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Systems[J]. *Journal of Geophysical Research*, 98(B6): 9 653~9 660.
- Chan L H and Edmond J M. 1988. Variation of lithium isotope composition in the marine environment: A preliminary report[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(6): 1 711~1 717.
- Chan L H, Gieskes J M, You C F, *et al.* 1994. Lithium isotope geochemistry of sediments and hydrothermal fluids of the Guaymas Basin, Gulf of California[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(20): 4 443~4 454.
- Chan L H and Hein J R. 2007. Lithium contents and isotopic compositions of ferromanganese deposits from the global ocean[J]. *Deep Sea Research Part II Topical Studies in Oceanography*, 54(11~13): 1 147~1 162.
- Chan L H. 1987. Lithium isotope analysis by thermal ionization mass spectrometry of lithium tetraborate[J]. *Analytical Chemistry*, 59(22): 2 662~2 665.
- Chen Zhensheng. 1997. Oxygen and hydrogen isotope behavior in hydrothermal water-rock interaction process[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 21(1): 51~61(in Chinese with English abstract).
- Chen Zhensheng and Zhang Ligang. 1989. Water/rock interchange process and mineral deposit exploration[J]. *Geology and Prospecting*, 25(2): 7~11(in Chinese with English abstract).
- Chen Zhensheng and Zhang Ligang. 1992. Hydrogen and oxygen isotope fractionation mechanism in the hydrothermal system and its geological significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 66(2): 158~169(in Chinese with English abstract).
- Deyhle A and Kopf A J. 2002. Strong B enrichment and anomalous $\delta^{11}\text{B}$ in pore fluids from the Japan Trench forearc[J]. *Marine Geology*, 183(1~4): 1~15.
- Deyhle A and Kopf A J. 2005. The use and usefulness of boron isotopes in natural silicate-water systems[J]. *Physics & Chemistry of the Earth Parts A/b/c*, 30(17~18): 1 038~1 046.
- Deyhle A and Kopf A. 2001. Deep fluids and ancient pore waters at the backstop: Stable isotope systematics (B, C, O) of mud-volcano deposits on the mediterranean ridge accretionary wedge[J]. *Geology*, 29(11): 1 031~1 034.

- Foustoukos D I and Seyfried W E. 2007. Trace element partitioning between vapor, brine and halite under extreme phase separation conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(8): 2056~2071.
- Fytikas M. 1989. Updating of the geological and geothermal research on Milos island[J]. *Geothermics*, 18(4): 485~496.
- Gamo T, Sakai H, Kim E S, *et al.* 1991. High alkalinity due to sulfate reduction in the CLAM hydrothermal field, Okinawa Trough[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 107(2): 328~338.
- Hemming N G and Hanson G N. 1992. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(1): 537~543.
- Hensen C, Wallmann K, Schmidt M, *et al.* 2004. Fluid expulsion related to mud extrusion off Costa Rica-A window to the subducting slab[J]. *Geology*, 32(3): 201~204.
- Hershey J P, Fernandez M, Milne P J, *et al.* 1986. The ionization of boric acid in NaCl, Na-Ca-Cl and Na-Mg-Cl solutions at 25°C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(1): 143~148.
- Hervig R L, Moore G M, Williams L B, *et al.* 2002. Isotopic and elemental partitioning of boron between hydrous fluid and silicate melt[J]. *American Mineralogist*, 87(5~6): 769~774.
- Hoefs J. 2015. *Stable Isotope Geochemistry*[M]. Seventh Edition. Switzerland: Springer International Publishing, 1~389.
- Huh Y, Chan L H, Zhang L, *et al.* 1998. Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(12): 2039~2051.
- Hüpers A, Kasemann S A, Kopf A J, *et al.* 2016. Fluid flow and water-rock interaction across the active Nankai Trough subduction zone forearc revealed by boron isotope geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 193: 100~118.
- Ishikawa T and Nakamura E. 1994. Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes[J]. *Nature*, 370(6486): 205~208.
- James R H, Allen D E and Seyfried W E. 2003. An experimental study of alteration of oceanic crust and terrigenous sediments at moderate temperatures (51 to 350°C): insights as to chemical processes in near-shore ridge-flank hydrothermal systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(4): 681~691.
- James R H and Palmer M R. 2000. The lithium isotope composition of international rock standards[J]. *Chemical Geology*, 166(3~4): 319~326.
- Jiang S Y. 1998. Stable and radiogenic isotope studies of tourmaline: an overview[J]. *Journal of the Czech Geological Society*, 43(1~2): 75~90.
- Jiang S Y. 2001. Boron isotope geochemistry of hydrothermal ore deposits in China: a preliminary study[J]. *Physics & Chemistry of the Earth Part A Solid Earth & Geodesy*, 26(9): 851~858.
- Kakihana H, Kotaka M, Satoh S, *et al.* 1977. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 50(1): 158~163.
- Kanzaki T, Yoshida M, Nomura M, *et al.* 1979. Boron isotopic composition of fumarolic condensates and sassolites from Satsuma Iwo-jima, Japan[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(11): 1859~1863.
- Kisakürek B, James R H and Harris N B W. 2005. Li and $\delta^7\text{Li}$ in Himalayan rivers: Proxies for silicate weathering? [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 237(3~4): 387~401.
- Klochko K, Kaufman A J, Yao W, *et al.* 2006. Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 248(1~2): 276~285.
- Konrad-Schmolke M and Halama R. 2014. Combined thermodynamic-geochemical modeling in metamorphic geology: boron as tracer of fluid-rock interaction[J]. *Lithos*, 208(209): 393~414.
- Kopf A, Deyhle A and Zuleger E. 2000. Evidence for deep fluid circulation and gas hydrate dissociation using boron and boron isotopes of pore fluids in forearc sediments from Costa Rica (ODP Leg 170) [J]. *Marine Geology*, 167(1~2): 1~28.
- Liakopoulos A, Katerinopoulos A, Markopoulos T, *et al.* 1991. A mineralogical petrographic and geochemical study of samples from wells in the geothermal field of Milos island (Greece)[J]. *Geothermics*, 20(4): 237~256.
- Liebscher A, Meixner A, Romer R L, *et al.* 2005. Liquid-vapor fractionation of boron and boron isotopes: Experimental calibration at 400°C/23 MPa to 450°C/42 MPa[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24): 5693~5704.
- Liu Congqiang. 1996. Application of boron isotopic geochemistry to water-rock interaction system[J]. *Geochimica*, 25(1): 93~100 (in Chinese with English abstract).
- Lynton S, Walker R and Candela P. 2005. Lithium isotopes in the system Qz-Ms-fluid: An experimental study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13): 3337~3347.
- Magenheim A J, Spivack A J, Alt J C, *et al.* 1995. Borehole Fluid Chemistry in Hole 504B, Leg 137: Formation Water or In-Situ Reaction? [J]. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 137(140): 141~152.
- Marriot C S, Henderson G M, Crompton R, *et al.* 2004. Effect of mineralogy, salinity, and temperature on Li/Ca and Li isotope composition of calcium carbonate[J]. *Chemical Geology*, 212(1): 5~15.

- Millot R, Scaillet B and Sanjuan B. 2010. Lithium isotopes in island arc geothermal systems: Guadeloupe, Martinique (French West Indies) and experimental approach[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(6): 1 852~1 871.
- Morris J D, Leeman W P and Tera F. 1990. The subducted component in island arc lavas: constraints from Be isotopes and B-Be systematics[J]. *Nature*, 344 (6 261): 31~36.
- Nomura M, Kanzaki T, Ozawa T, *et al.* 1982. Boron isotopic composition of fumarolic condensates from some volcanoes in Japanese island arcs[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 (11): 2 403 ~ 2 406.
- Palmer M R and Sturchio N C. 1990. The boron isotope systematics of the Yellowstone National Park (Wyoming) hydrothermal system: a reconnaissance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(10): 2 811~2 815.
- Peacock S M and Hervig R L. 1999. Boron isotopic composition of subduction-zone metamorphic rocks[J]. *Chemical Geology*, 160(4): 281~290.
- Perny B, Eberhardt P, Ramseyer K, *et al.* 1992. Microdistribution of Al, Li, and Na in α quartz: possible causes and correlation with short-lived cathodoluminescence[J]. *American Mineralogist*, 77 (5): 534~544.
- Pistiner J S and Henderson G M. 2003. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 214(1): 327~339.
- Price R E, Savov I, Planer-Friedrich B, *et al.* 2013. Processes influencing extreme As enrichment in shallow-sea hydrothermal fluids of Milos Island, Greece[J]. *Chemical Geology*, 348: 16~25.
- Robert J, Volfinger M, Barrandon J, *et al.* 1983. Lithium in the inter-layer space of synthetic trioctahedral micas[J]. *Chemical Geology*, 40(83): 337~351.
- Rollion-Bard C, Blamart D, Trebosc J, *et al.* 2011. Boron isotopes as pH proxy: A new look at boron speciation in deep-sea corals using 11B MAS NMR and EELS[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(4): 1 003~1 012.
- Ryan J G and Langmuir C H. 1993. The systematics of boron abundances in young volcanic rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(7): 1 489~1 498.
- Seyfried W E, 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(6): 949~960.
- Seyfried W E, Janecky D R and Mottl M J. 1984. Alteration of the oceanic crust: Implications for geochemical cycles of lithium and boron[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(3): 557~569.
- Spivack A J, Berndt M E and Seyfried W E. 1990. Boron isotope fractionation during supercritical phase separation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(8): 2 337~2 339.
- Spivack A J and Edmond J M. 1987. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(5): 1 033~1 043.
- Spivack A J, Palmer M R and Edmond J M. 1987. The sedimentary cycle of the boron isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 (7): 1 939~1 949.
- Stoffynegli P and Mackenzie F T. 1984. Mass balance of dissolved lithium in the oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4): 859~872.
- Sturchio N C and Chan L H. 2003. Lithium isotope geochemistry of the Yellowstone hydrothermal system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(18): 450.
- Su Aina, Li Zhenzhen, Tian Shihong, *et al.* 2010. Lithium isotope: Analytical methods and its application to carbonatite in continental rift environment[J]. *Mineral Deposits*, 29(5): 827~842(in Chinese with English abstract).
- Seitz H M and Woodland A B. 2000. The distribution of lithium in peridotitic and pyroxenitic mantle lithologies—an indicator of magmatic and metasomatic processes[J]. *Chemical Geology*, 166(1~2): 47 ~64.
- 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).
- Teichert B M A, Torres M E, Bohrmann G, *et al.* 2005. Fluid sources: fluid pathways and diagenetic reactions across an accretionary prism revealed by Sr and B geochemistry[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 239(1): 106~121.
- Tomasack P B. 2004. Developments in the Understanding and Application of Lithium Isotopes in the Earth and Planetary Sciences[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 55(1): 153~195.
- Tomasack P B, Magna T and Dohmen R. 2016. *Advances in Lithium Isotope Geochemistry* [M]. Switzerland: Springer International Publishing, 1~195.
- Vengosh A, Lange G J D and Starinsky A. 1998. Boron isotope and geochemical evidence for the origin of Urania and Bannock brines at the eastern Mediterranean: effect of water-rock interactions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(19~20): 3 221~3 228.
- Verney-Carron A, Vigier N and Millot R. 2011. Experimental determination of the role of diffusion on Li isotope fractionation during basaltic glass weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (12): 3 452~3 468.

- Vigier N, Decarreau A, Millot R, *et al.* 2008. Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle[J]. *Robotica*, 11(2): 119~128.
- Vils F, Tonarini S, Kalt A, *et al.* 2009. Boron, lithium and strontium isotopes as tracers of seawater-serpentinite interaction at Mid-Atlantic ridge, ODP Leg 209[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 286(3): 243~247.
- Volfinger M and Robert J L. 1980. Structural control of the distribution of trace elements between silicates and hydrothermal solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(10): 1 455~1 461.
- Von Damm K L and Bischoff J L. 1987. Chemistry of hydrothermal solutions from the southern Juan de Fuca Ridge[J]. *Journal of Geophysical Research*, 92(B11): 11 334~11 346.
- Von Damm K L, Edmond J M, Grant B, *et al.* 1985. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11): 2 197~2 220.
- Webster J D, Holloway J R and Hervig R L. 1989. Partitioning of lithophile trace elements between H_2O and $H_2O^+ CO_2$ fluids and topaz rhyolite melt[J]. *Economic Geology*, 84(1): 116~134.
- Williams L B and Hervig R L. 2005. Lithium and boron isotopes in illite-smectite: The importance of crystal size[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24): 5 705~5 716.
- Wimpenny J, Gislason S R, James R H, *et al.* 2010. The behaviour of Li and Mg isotopes during primary phase dissolution and secondary mineral formation in basalt[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(18): 5 259~5 279.
- Wu S F, You C F, Lin Y P, *et al.* 2016. New boron isotopic evidence for sedimentary and magmatic fluid influence in the shallow hydrothermal vent system of Milos Island (Aegean Sea, Greece)[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 310(1): 58~71.
- Wu S F, You C F, Valsami-Jones E, *et al.* 2012. Br/Cl and I/Cl systematics in the shallow-water hydrothermal system at Milos Island, Hellenic Arc[J]. *Marine Chemistry*, 140(3): 33~43.
- Wunder B, Deschamps F, Watenphul A, *et al.* 2010. The effect of chrysotile nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 159(6): 781~790.
- Wunder B, Meixner A, Heinrich W, *et al.* 2005. The geochemical cycle of boron: constraints from boron isotope partitioning experiments between mica and fluid[J]. *Lithos*, 84(3~4): 206~216.
- 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 & Petrology*, 151(1): 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(3): 277~290.
- Wunder B, Meixner A, Romer R L, *et al.* 2011. Li-isotope fractionation between silicates and fluids: Pressure dependence and influence of the bonding environment[J]. *European Journal of Mineralogy*, 23(3): 333~342.
- Xiao Rongge, Oi Takao, Cai Keqin, *et al.* 1999. Application of boron and boron isotopic geochemistry in the study of geological process [J]. *Earth Science Frontiers*, 6(2): 361~368 (in Chinese with English abstract).
- Yamaoka K, Hong E, Ishikawa T, *et al.* 2015. Boron isotope geochemistry of vent fluids from arc/back-arc seafloor hydrothermal systems in the western Pacific[J]. *Chemical Geology*, 392(1): 9~18.
- Yamaoka K, Ishikawa T, Matsubaya O, *et al.* 2012. Boron and oxygen isotope systematics for a complete section of oceanic crustal rocks in the Oman ophiolite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84(3): 543~559.
- Yang D, Hou Z, Zhao Y, *et al.* 2015. Lithium isotope traces magmatic fluid in a seafloor hydrothermal system. *Scientific Reports*, 5(3): 969~1 006.
- You C F, Butterfield D A, Spivack A J, *et al.* 1994. Boron and halide systematics in submarine hydrothermal systems-effects of phaseseparation and sedimentary contributions[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 123(1~3): 227~238.
- You C F and Chan L H. 1996. Precise determination of lithium isotopic composition in low concentration natural samples[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(5): 909~915.
- You C F and Gieskes J M. 2001. Hydrothermal alteration of hemi-pelagic sediments: experimental evaluation of geochemical processes in shallow subduction zones[J]. *Applied Geochemistry*, 16(9~10): 1 055~1 066.
- You C F, Spivack A J, Gieskes J M, *et al.* 1996. Boron contents and isotopic compositions in pore waters: a new approach to determine temperature induced artifacts-geochemical implications[J]. *Marine Geology*, 129(3): 351~361.
- You C F, Spivack A J, Smith J H, *et al.* 1993. Mobilization of boron in convergent margins: implications for the boron geochemical cycle [J]. *Geology*, 21(3): 207~210.
- Zeng Z, Wang X, Chen C T A, *et al.* 2013. Boron isotope compositions of fluids and plumes from the Kueishantao hydrothermal field off northeastern Taiwan: implications for fluid origin and hydrothermal processes[J]. *Marine Chemistry*, 157(1): 59~66.

附中文参考文献

- 陈振胜. 1997. 热液体系水-岩作用过程中的氧氢同位素行为[J]. 大地构造与成矿学, 21(1): 51~61.
- 陈振胜, 张理刚. 1989. 水/岩交换作用及其找矿[J]. 地质与勘探, 25(2): 7~11.
- 陈振胜, 张理刚. 1992. 热液体系氢、氧同位素分馏机制及其地质意义[J]. 地质学报, 66(2): 158~169.
- 刘丛强. 1996. 流体-岩石反应体系中的硼同位素地球化学[J]. 地球化学, 25(1): 93~100.
- 苏媛娜, 李真真, 田世洪, 等. 2010. 锂同位素分析方法及其在大陆裂谷环境碳酸岩研究中的应用[J]. 矿床地质, 29(5): 827~842.
- 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.
- 肖荣阁, 大井隆夫, 蔡克勤, 等. 1999. 硼及硼同位素地球化学在地质研究中的应用[J]. 地学前缘, 6(2): 361~368.

·新书介绍·

《英汉矿物种名称 2017》

韩景仪, 郭立鹤 编著 北京: 地质出版社 280 千字 定价: 68 元

本书共收录 5366 个矿物种名称, 均为 2017 年 11 月 11 日 mindat.org 网站公布的 IMA 接受的矿物种, 其中包括 164 个同义词, 1099 种矿物尚无正式中文名称。本书由英汉矿物种名(含矿物的英文名称、中文名称、化学式或晶体化学式、晶系)及汉英矿物种名索引两部分组成, 新增了 2009~2017 年经 IMA 确认、中国新矿物及矿物命名委员会尚未确认中文名的新矿物种, 保留了部分经 IMA 重命名的名称差异较大的英文矿物种的原英文名。本书是从事矿物、岩石及地质学各领域科学研究和教学工作的科技人员必备的工具书。

有需要此书者, 请与中国地质科学院矿产资源研究所成果中心联系, 电话: 010-68999524。

