

锂同位素分馏机制讨论

汤艳杰, 张宏福, 英基丰

中国科学院地质与地球物理研究所, 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029

摘要: 作为一种新兴的稳定同位素示踪工具, 锂同位素地球化学的研究近年来受到了国际地学界日益广泛的关注. 其应用领域涵盖了从地表到地幔的流体与矿物之间的相互作用. 在地表风化作用过程中, 轻锂同位素(${}^6\text{Li}$)优先进入固体相, 而 ${}^7\text{Li}$ 则进入流体相, 因而地表风化作用淋滤出了岩石中的重锂, 致使河水具有重的锂同位素组成, 河水又将重锂同位素组分补给海洋, 洋壳的低温蚀变作用使得海水的锂同位素组成进一步变重. 在俯冲带, 由于俯冲板片释放的流体具有重锂同位素组成的特征, 它们上升并交代上覆的地幔楔和相邻的地幔, 使得地幔楔的锂同位素组成变重. 同时, 深俯冲的板片由于脱水而具有较轻的锂同位素组成, 它们在地幔中可能形成一个局部轻锂的地幔储源. 影响地幔橄榄岩锂同位素分馏的因素主要有 3 个方面: 温度、扩散机制以及外来熔体的反应. 由于高温下地幔矿物之间的锂同位素分馏很小, 而单纯的扩散分馏机制不能够很好的解释我国华北汉诺坝地区地幔橄榄岩中矿物之间的锂同位素分馏. 因此, 具有轻锂同位素组成的熔体与橄榄岩之间的反应是上述现象的一个合理解释. 需要指出的是, 在橄榄岩—熔体反应的过程中, 锂同位素的扩散作用也对地幔矿物之间的同位素分馏有一定的贡献.

关键词: 锂同位素; 分馏机制; 地球化学示踪工具.

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2009)01-0043-13

收稿日期: 2008-10-15

Discussion on Fractionation Mechanism of Lithium Isotopes

TANG Yan-jie, ZHANG Hong-fu, Ying Ji-feng

State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

Abstract: As a burgeoning tracer of stable isotopes, lithium geochemistry has attracted increasing attention from the international geological community recently. Its application field covers the interactions between fluids and minerals from the surface to the mantle. During weathering, the lighter isotope ${}^6\text{Li}$ is preferentially retained in the solid phase while ${}^7\text{Li}$ goes into solution. Thus river waters have heavy Li isotopic compositions compared to the original bedrock. The heavy Li isotopic compositions of river water feed the oceans. Low-temperature alteration of oceanic crust then makes seawater heavier than river water. In a subduction zone, heavy Li of fluids escaping the slab at low temperature likely enrich the forearc mantle wedge and hydrate the adjacent mantle and make them isotopically heavier than before. Meanwhile, an isotopically light component of slab dehydrated is subducted deeply and may form a locally light-Li mantle reservoir. There are three main factors that can result Li isotopic fractionation in mantle peridotites. They are temperature, diffusion-driven fractionation and mixing with exotic melts. At high temperatures of magmatic processes, Li isotopes do not show per mil-level mass fractionation, and simple diffusive process can not account for the Li isotopic fractionation between the minerals in peridotitic xenoliths from the Hannuoba area in the North China Craton, thus the reaction between peridotites and melts with light Li isotopic compositions maybe a reasonable explanation. It should point out that diffusion of Li isotopes during peridotite-melt reaction makes some contributions to the isotopic fractionation between the mantle minerals.

Key words: Li isotopes; fractionation mechanism; geochemical tracer.

相对于传统的稳定同位素(如 C、H 和 O)而言, 锂同位素是一种非传统的稳定同位素. 锂同位素地

球化学是近年来国际地学界新兴的一个研究领域(张宏福等, 2007). 随着热电离质谱(TIMS)分析技

术的发展(Chan, 1987)、多接收感应耦合等离子体质谱(MC-ICPMS)(Tomascak *et al.*, 1999a)和二次离子质谱(SIMS)(Chaussidon and Robert, 1998; Jeffcoate *et al.*, 2007; Tang *et al.*, 2007a)的广泛应用, 锂同位素的地球化学示踪作用引起了学者们日益浓厚的研究兴趣。

锂同位素具有许多特殊的地球化学性质, 主要表现在: (1) 锂是一种碱金属元素, 具有与镁离子($\approx 0.57 \times 10^{-10}$ m)相近的离子半径($\approx 0.59 \times 10^{-10}$ m), 在矿物中能够与镁发生类质同像替代(Seitz and Woodland, 2000). 在地幔岩熔融过程中锂为中等不相容元素, 对于多数地幔矿物来说, 其分配系数介于 0.1~1.0 之间(Ryan and Langmuir, 1987; Brenan *et al.*, 1998a, 1998b; Seitz and Woodland, 2000; Seitz *et al.*, 2004), 因而能够在地幔和地壳中广泛分布; (2) 在许多与流体有关的过程中, 如洋底风化与俯冲带变质作用(You *et al.*, 1996; Brenan *et al.*, 1998b), 锂具有强烈的流体活动性, 因而能够在海水的蚀变作用过程中被强烈富集, 然后在俯冲带释放; (3) 锂有两种稳定同位素: ${}^6\text{Li}$ (7.5%)和 ${}^7\text{Li}$ (92.5%), 其质量上的差异($\sim 15\%$)导致了较大的同位素分馏. 锂同位素在近地表的分馏程度可从 -20% ~ 40% , 其 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 的变化可达 80% (Hoefs and Sywall, 1997; Rudnick *et al.*, 2004). 这些特性使锂同位素体系成为一个良好的地球化学示踪工具, 其应用领域涵盖了从地表到地幔的流体与矿物之间的相互作用(Tang *et al.*, 2007b). 如用于示踪河流中的地球化学过程(Huh *et al.*, 1998, 2001)、洋壳蚀变与热液活动(Chan *et al.*, 1994b, 2002a; Seyfried *et al.*, 1998)以及壳—幔物质循环(Moriguti and Nakamura, 1998a; Zack *et al.*, 2003; Benton *et al.*, 2004; Elliott *et al.*, 2004, 2006; Woodland *et al.*, 2004)等重要的地质过程。

尽管国际上目前已发表许多锂同位素地球化学的研究成果, 然而人们对锂同位素数据的解释仍然存在很大分歧. 如对于地幔橄榄岩中锂同位素不平衡现象的解释, 一种观点认为它是由于橄榄岩受到近期热事件的影响, 而不需要外来熔体或流体的参与(Jeffcoate *et al.*, 2007; Rudnick and Ionov, 2007); 另一种观点认为这种不平衡现象指示了橄榄岩与熔体或流体之间的相互作用(Tang *et al.*, 2007a). 上述分歧在很大程度上反映了不同研究者对锂同位素分馏机制认识的差异. 因此, 本文将在评

述锂同位素地球化学研究最新进展的基础上, 着重对锂同位素的分馏机制进行讨论, 以期抛砖引玉, 从而获得更合理的地质解释。

1 不同储源的锂同位素组成及成因

锂同位素组成的表达式为: $\delta^7\text{Li}(\text{‰}) = [({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{样品}} / ({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{标样}} - 1] \times 1000$. 国际上广泛采用的标样是 NISTL-SVEC (Li_2CO_3), 其 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li} = 12.02 \pm 0.03\%$ (Flesch *et al.*, 1973).

图 1 总结了主要地球化学储源的锂同位素组成特征. 海水的锂同位素组成非常重: $\delta^7\text{Li} \approx +32\%$ (Chan and Edmond, 1988; You and Chan, 1996; James and Palmer, 2000), 组成的均一性与锂在海洋中较长的存留时间相一致(Li, 1982). 大陆上地壳的锂同位素组成比较轻($\delta^7\text{Li} = 0 \pm 2\%$), 它反映了风化作用的影响. 因为在风化作用过程中, 重的锂

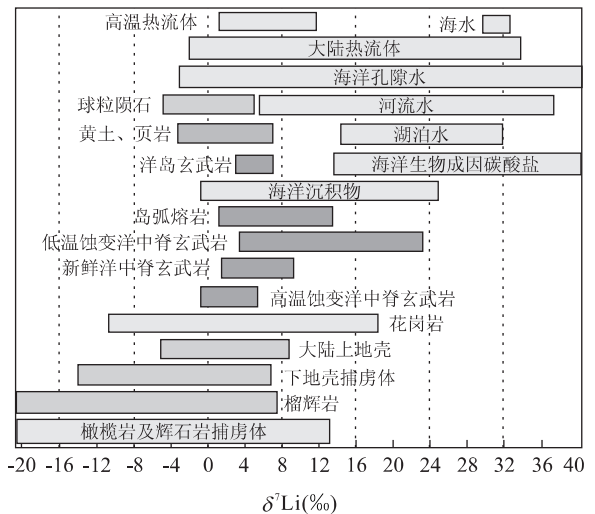


图 1 不同储源的锂同位素组成

Fig. 1 Li isotopic composition of different reservoirs
数据来源: 海水(You and Chan, 1996; Chan and Edmond, 1988; Moriguti and Nakamura, 1998b; Tomascak *et al.*, 1999b; James and Palmer, 2000); 河水(Huh *et al.*, 1998); 高温孔隙流体(Foustoukos *et al.*, 2004; Kisakürek *et al.*, 2004); 岛弧熔岩(Moriguti and Nakamura, 1998a; Tomascak *et al.*, 2000, 2002; Chan *et al.*, 2002b); 洋岛玄武岩(Tomascak *et al.*, 1999b; Chan and Frey, 2003); 新鲜玄武岩(Chan *et al.*, 1992, 2002b; Moriguti and Nakamura, 1998a; Tomascak and Langmuir, 1999); 蚀变玄武岩(Chan *et al.*, 1992, 2002a); 海洋沉积物(Chan *et al.*, 1994a; Zhang *et al.*, 1998; James *et al.*, 1999; Chan and Kastner, 2000); 黄土、页岩和大陆上地壳(Teng *et al.*, 2004); 榴辉岩(Zack *et al.*, 2003; Marschall *et al.*, 2007); 橄榄岩和辉石岩捕虏体(Tang *et al.*, 2007b); 其他数据来源(Tomascak, 2004)

同位素优先进入地表水体、而在风化产物中留下轻的锂同位素(Teng *et al.*, 2004). 锂同位素在地幔岩石熔融的高温下不发生有意义的分馏(Tomascak *et al.*, 1999b). 因此, 以新鲜的洋中脊玄武岩为代表的地幔具有 $\delta^7\text{Li}$ 为 +4‰ 的平均组成(Chan *et al.*, 1992, 2002b; Tomascak and Langmuir, 1999). 在现有的全岩数据中, 只有造山带榴辉岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值比上部陆壳还轻, 说明俯冲板片在变质脱水的过程中损失了重锂组分(Zack *et al.*, 2003). 世界范围内, 河水的锂同位素组成变化范围较大, 它涵盖了地幔和海水的锂同位素组成. 影响河水锂同位素组成的因素主要是溶液与次生矿物之间的同位素分馏以及地表风化作用的强度(Huh *et al.*, 1998).

由于大陆增生的背景主要包括聚合板缘和板内, 产于这两种背景下的岩浆都具有比上部陆壳较高的 $\delta^7\text{Li}$. 因此, 必然存在将新生陆壳中的锂同位素组成变轻的转化过程. 有两个涉及水-岩反应的重要过程可以实现上述转化: 地表或近地表的风化过程(Pistiner and Henderson, 2003; Kisakürek *et al.*, 2004; Rudnick *et al.*, 2004)和深俯冲地壳的变质脱水过程(Zack *et al.*, 2003). 在这两个过程中, 轻锂优先进入矿物相, 而重锂进入流体中, 最终造成了大陆地壳具有较轻的锂同位素组成, 而水圈则具有较重的锂同位素组成.

2 锂同位素的行为与示踪原理

与放射性同位素不同, 锂同位素不受时间或母/子体分馏的影响. 因此, 地球化学储源中的锂同位素组成能够提供与放射性同位素互补的信息. 由于地表物质(包括洋壳和大洋沉积物)可能经历了复杂的过程, 如地表风化作用、洋底蚀变作用(Seyfried Jr. *et al.*, 1998; Chan *et al.*, 2002a)和俯冲过程中的脱水反应(Moriguti and Nakamura, 1998a; Zack *et al.*, 2003). 因此, 锂同位素的行为可概括为两方面: 蚀变-风化过程(含洋底蚀变过程)和俯冲带过程.

2.1 蚀变-风化过程中锂同位素的行为与示踪原理

锂同位素在近地表易发生强烈的分馏(Huh *et al.*, 2001; Pistiner and Henderson, 2003; Kisakürek *et al.*, 2004; Rudnick *et al.*, 2004), 分馏的产物为追踪俯冲(再循环)进入地幔的地表物质提供了稳定的示踪工具(Weaver *et al.*, 1986; Brenan *et al.*, 1998b; Moriguti and Nakamura, 1998a; Zack *et al.*, 2003; Bouman *et al.*, 2004).

因此, 充分认识风化作用过程中锂同位素的行为对锂同位素地球化学的应用研究非常必要.

在风化过程中, 轻锂同位素(^6Li)优先进入固体相, 而 ^7Li 则进入流体相(Huh *et al.*, 1998, 2001; Pistiner and Henderson, 2003; Kisakürek *et al.*, 2004), 即地表风化作用淋滤出了岩石中的重锂. 所以, 河水具有比原始基岩和悬浮载荷较重的锂同位素组成(Huh *et al.*, 2001). 在稳定地区和温暖的气候条件下, 因风化作用缓慢, 锂同位素分馏较弱; 相反, 在构造活动地区, 强烈的风化作用可导致较大的同位素分馏(Huh *et al.*, 2001). 矿物表面的吸附作用也能够造成锂同位素的分馏(Raymo *et al.*, 1988; Pistiner and Henderson, 2003), 由于不同的矿物具有不同的 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值, 所以不一致的风化作用能够产生有意义的同位素分馏. 大陆风化作用过程中锂同位素的行为表明风化过程影响着风化层的同位素组成. 例如, Kisakürek *et al.* (2004)研究认为, 发育在暗色岩之上的厚层红土含有相当一部分风力输入的轻锂同位素组分, 并推测轻锂来自风化的结晶基底.

与一些用于检测化学风化作用的放射性同位素相比, 河水中的锂同位素组成的变化没有基岩灵敏(Huh *et al.*, 1998). 因此, 可以利用海水中锂同位素特征的演化来推测过去大陆风化作用强弱的变化(Raymo *et al.*, 1988). 换言之, 古代海洋中较轻的锂同位素组成可能反映了过去较低的风化速率. 从事这一课题的研究群体在不断增加(Hoefs and Sywall, 1997; Kosler *et al.*, 2001; Pistiner and Henderson, 2003; Marriott *et al.*, 2004a), 其应用前景令人激动. 为了评价锂对于古环境的指示作用, Marriott *et al.* (2004b)通过对方解石和文石的 $\delta^7\text{Li}$ 和 Li/Ca 比值与温度的关系的研究, 指出生物的控制作用不影响生物成因碳酸盐岩中锂的行为. 因此, 碳酸盐岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值可能提供了海水锂同位素组成随时间变化的可靠记录.

在海洋系统中, 锂在海水与粘土之间的分配能够产生强烈的同位素分馏(Chan *et al.*, 1992; Seyfried Jr. *et al.*, 1998; Zhang *et al.*, 1998). 海水中的锂同位素组成重于它的输入来源, 这一现象可以用洋壳的低温蚀变作用来解释. 蚀变产物(如蒙脱石)是海洋中锂的重要吸收汇, 在蚀变过程中它们优先吸收了海水中的 ^6Li (Chan *et al.*, 1992, 2002a), 提高了海水中 ^6Li 的去除率, 从而使得海水具有 $\delta^7\text{Li} \approx +32\text{‰}$ 的同位素组成(James and Palmer, 2000).

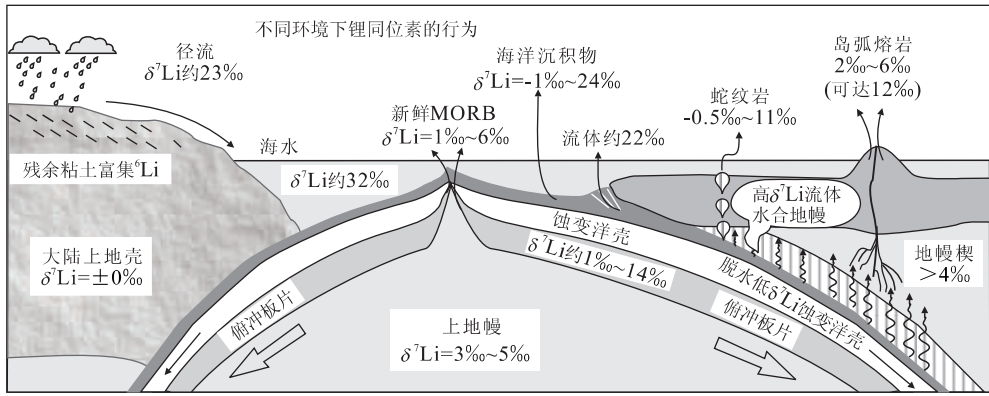


图 2 锂同位素的地球化学行为示意图(据 Tang *et al.*, 2007b 修改)

Fig. 2 Schematic illustration of Li isotope geochemical behaviors

地表风化作用使得河水具有高的 ${}^7\text{Li}$,河水将高 ${}^7\text{Li}$ 组分补给海洋,低温洋底蚀变作用使海水的锂同位素组成进一步变重.来自俯冲板片的流体及蛇纹岩底辟块(均高 $\delta^7\text{Li}$)的重锂同位素特征说明在蚀变洋壳脱水过程中发生了锂同位素分馏.由于俯冲板片释放的流体具有高 $\delta^7\text{Li}$ 的特征,它们上升并交代上覆地幔楔,从而使地幔楔具有重的锂同位素组成.因此,一些岛弧熔岩具有高 $\delta^7\text{Li}$ 的特征

总之,地表风化作用使得河水具有重的锂同位素组成,河水又将重的锂同位素组分补给海洋,洋壳的蚀变作用使海水的锂同位素组成进一步变重.尽管蚀变洋壳的锂同位素组成轻于河水的平均组成,但它却明显重于地幔(图 2).作为低温锂循环的重要组成部分,蚀变洋壳 $\delta^7\text{Li}$ 增加的过程揭示了大洋板片的一个明显的特征,我们可以利用这一特征对其示踪.

2.2 壳—幔物质循环过程中锂同位素的行为与示踪原理

利用锂同位素地球化学来阐明发生在俯冲带的壳—幔物质循环过程是一个崭新而又重要的研究领域.在低温地球系统如蚀变洋壳、脱水地幔岩以及榴辉岩质的俯冲板片中,锂同位素的分馏非常强烈(Chan and Edmond, 1988; Chan *et al.*, 1994b; Decitre *et al.*, 2002; Pistiner and Henderson, 2003; Zack *et al.*, 2003; Moriguti *et al.*, 2004).然而,锂同位素在温度高于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的情况下的分馏作用相对较弱(Chan *et al.*, 1994b; Tomascak *et al.*, 1999b).而且在高于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的岩浆作用过程中锂同位素几乎不发生有意义的分馏,这意味着幔源岩浆的锂同位素组成能够指示源区的锂同位素特征.因此,不同火成岩中锂同位素系统的变化特征(尤其是幔源岩石),因为保留了近地表水—岩相互作用的印记,从而能够揭示俯冲的地表物质对源区的影响.

与早期对于日本伊豆诸岛岛弧的研究结果(Moriguti and Nakamura, 1998a)不同的是, Moriguti *et al.* (2004)报道了日本东南部的岛弧熔

岩具有类似 MORB 的 $\delta^7\text{Li}$,他们把这两个岛弧剖面不同程度的锂同位素分馏归因于俯冲带不同的物理学特征,如俯冲板片的热结构和俯冲角度.该研究暗示,俯冲板片的化学组成和俯冲带的物理结构都能够影响俯冲板片的锂同位素组成,并由此导致了地幔的同位素不均一性(Moriguti *et al.*, 2004).

假定经过同位素分馏以后的锂能够穿越俯冲带,那么所看到的板内岩浆 $\delta^7\text{Li}$ 的变化将具有古代再循环的大洋岩石圈的特征. Ryan and Kyle(2004)在南极洲发现了具有 MORB 锂同位素组成特征的板内玄武岩,但是其 $\delta^7\text{Li}$ 在演变过程中发生了变化.由于在结晶分异过程中锂基本上不发生同位素分馏(Tomascak *et al.*, 1999b),所以上述锂同位素组成的变化反映了岩石圈中的锂曾经发生了同化混染作用.同全岩比较均一的 $\delta^7\text{Li}$ 相比,来自夏威夷熔岩中橄榄石内玻璃包裹体的 $\delta^7\text{Li}$ 变化范围从 -10‰ ~ $+8\text{‰}$ (Kobayashi *et al.*, 2004),这种大的变化反映了熔岩源区的不均一性,可能与再循环物质的加入有关.

关于锂同位素在岛弧研究中的应用,现有的研究大多集中在俯冲带火山岩的锂同位素特征(锂的输出)(Moriguti and Nakamura, 1998a; Chan *et al.*, 2002b; Tomascak *et al.*, 2002),而对板片输入锂的行为的研究相对较少(Bouman *et al.*, 2004; Elliott *et al.*, 2004).

由于低温蚀变洋壳具有比地幔较重的锂同位素组成,所以俯冲洋壳在地幔中分布的不均一性导致了地幔锂同位素组成的变化.已有的数据显示,幔源物质的锂同位素组成在一个较大的范围内变化,这

为再循环物质在地幔的广泛分布提供了有力的证据。然而, 锂从地表进入深部地幔的过程中受到俯冲过程的强烈影响(图 2)。在俯冲过程中, 俯冲板片首先由于受到挤压而释放孔隙水, 之后随俯冲板片下降, 温度升高而发生一系列递进脱水反应(Kerrick and Connolly, 2001a, 2001b)。与近地表环境相似, 锂在残余固相与液相中的分配造成了锂同位素的分馏(Chan and Kastner, 2000)。尽管随着温度的升高锂同位素的分馏逐渐减弱, 但根据推测(Chan *et al.*, 1993; Huh *et al.*, 1998)和测定(Ryan *et al.*, 2001)的结果, 在温度为 350 °C 左右的热液循环过程中, 矿物与水之间仍然存在有意义的同位素分馏。例如, 俯冲过程中释放的热液具有比伴随的沉积物更重的锂同位素组成(Chan and Kastner, 2000)。蛇纹岩的 $\delta^7\text{Li}$ 也显示了较大的变化范围, 说明俯冲板片中的重锂转移给了上部地幔楔。但在俯冲板片脱水作用的早期阶段, 从板片中转移出的重锂仅占俯冲板片中锂总量的一小部分(Chan and Kastner, 2000)。地幔楔可能是俯冲洋壳释放出的高 $\delta^7\text{Li}$ 的聚集区, 它构成了高 $\delta^7\text{Li}$ 蛇纹岩的源区(Tomascak *et al.*, 2002; Zack *et al.*, 2003)。

较少数的岛弧熔岩具有比 MORB 重的锂同位素组成(图 1), 说明俯冲带中仅有较少的重锂释放到地表, 这可能与锂在地幔矿物相中的亲合性有关。尽管实验表明锂是中等不相容元素(Brenan *et al.*, 1998a, 1998b), 但是它能够占据地幔矿物晶格中大量镁的位置。最初被俯冲板片携带的重锂, 进入流体后(因板片脱水)与地幔发生了同位素再平衡(Tomascak *et al.*, 2002)。这样, 俯冲板片中的重锂被传递给了上覆地幔中“冷”的部分(图 2), 这一推理得到了最近研究成果的支持(Elliott *et al.*, 2006)。

阿尔卑斯榴辉岩具有的非常轻的锂同位素组成(图 1), 它为俯冲洋壳脱水过程中重锂的损失提供了证据。Zack *et al.* (2003) 提出, 在变质作用早期粘土矿物和(或)绿泥石脱水的过程中, 低 $\delta^7\text{Li}$ 很可能是通过瑞利蒸馏作用的方式实现的, 并认为阿尔卑斯榴辉岩代表了重锂同位素转移给上覆地幔, 而剩下的具有轻锂同位素特征的俯冲板片。这些推论与地幔楔具有重的锂同位素特征相吻合, 而具有轻锂同位素特征的板片继续向深部俯冲, 形成一个不同的地幔储源, 从而成为与地幔柱有关的岩浆源区。

俯冲作用的结果表明了锂同位素在地幔对流研究中的潜在用途。由于俯冲作用, 深俯冲的蚀变洋壳的锂同位素组成变轻, 而与之相邻的“冷”的地幔的

同位素组成变重(图 2)。因此, 俯冲作用产生了两个与地幔自身同位素组成不同的地幔输入端元。由于锂是稳定同位素, 所以这些特征能够与近地表的低温过程相联系。因此, 锂同位素地球化学研究为追踪俯冲板片与地幔楔之间的混合作用提供了一个途径。

3 锂同位素的分馏机制

大量研究表明, 温度是锂同位素分馏的一个关键控制因素(Seyfried Jr. *et al.*, 1998; Tomascak *et al.*, 1999b; Coogan *et al.*, 2005)。为了定量的研究, Wunder *et al.* (2006) 对单斜辉石与含 Cl 和 OH 离子的水溶液之间的锂同位素分馏进行了实验测定(实验条件: 压强 2.0 GPa、温度 500~900 °C)。结果发现, ^7Li 总是优先进入流体相; 而且锂同位素的分馏具有温度依赖性, 二者之间的关系为:

$$\delta^7\text{Li}_{\text{Cpx-fluid}} = -4.61 \times (1000/T [\text{K}]) + 2.48 \quad (R^2 = 0.86). \quad (1)$$

式(1)适用于定量的评价水—岩反应过程中锂在八面体配位矿物(如辉石、角闪石和绿泥石)与流体之间的分馏情况。该研究表明, 随着温度的降低锂同位素的分馏程度增大, 这一结论与低温系统中较大的锂同位素分馏现象相一致(Zack *et al.*, 2003; Rudnick *et al.*, 2004; Teng *et al.*, 2006)。

与 ^6Li 相比, 由于 ^7Li 总是优先进入流体相, 所以壳—幔相互作用过程中的同位素分馏主要是由于水合/脱水过程中锂同位素行为的不同所引起的。锂同位素的迁移行为可以用扩散系数来表示, 由于同位素的扩散系数与其质量之间存在一定的反相关关系(见下文), 所以 ^6Li 的扩散系数比 ^7Li 大。锂同位素的这种扩散行为造成了近地表系统中极端的锂同位素分馏现象。例如, Teng *et al.* (2006) 发现富含锂的伟晶岩与围岩之间的锂同位素分馏达到 ~30%, 他们认为这种极端的同位素分馏是在锂从伟晶岩向围岩扩散的过程中产生的, 并把其归因于伟晶岩与围岩之间锂含量以及 ^6Li 与 ^7Li 之间的扩散系数的差异。

关于近地表过程中锂同位素的分馏现象, 普遍认为是水—岩相互作用过程中 ^6Li 与 ^7Li 不同的扩散行为造成的。前已述及, 对于地幔橄榄岩中锂同位素分馏机制的认识, 目前存在明显的分歧。一些研究者认为橄榄岩中矿物之间的锂同位素不平衡现象是橄榄岩受到近期(被寄主岩捕获之前和(或)被捕获之后上升至地表的过程中)热事件的影响而发生的锂同位素扩散作用所造成的, 而不需要外来熔体或

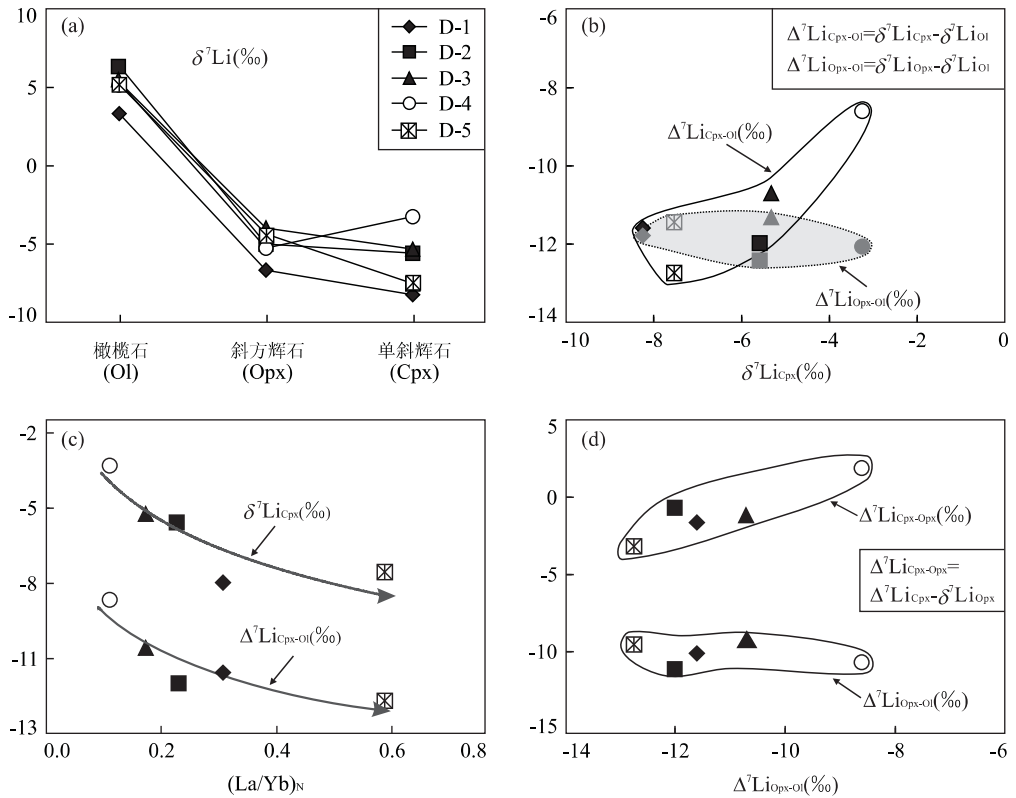


图 3 橄榄石、单斜辉石和斜方辉石中 $\delta^7\text{Li}$ 的变化(a), $\Delta^7\text{Li}_{\text{Cpx-Ol}}$ 和 $\Delta^7\text{Li}_{\text{Opx-Ol}}$ 随 $\delta^7\text{Li}_{\text{Cpx}}$ 的变化(b), $\delta^7\text{Li}_{\text{Cpx}}$ 和 $\Delta^7\text{Li}_{\text{Cpx-Ol}}$ 随单斜辉石的 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 的变化(c), $\delta^7\text{Li}_{\text{Opx-Ol}}$ 和 $\Delta^7\text{Li}_{\text{Cpx-Opx}}$ 随 $\Delta^7\text{Li}_{\text{Cpx-Ol}}$ 的变化(d)

Fig. 3 Plots showing the variations in $\delta^7\text{Li}$ between olivine, Cpx, and Opx (a), $\Delta^7\text{Li}_{\text{Cpx-Ol}}$ and $\Delta^7\text{Li}_{\text{Opx-Ol}}$ versus $\delta^7\text{Li}_{\text{Cpx}}$ (b), $\delta^7\text{Li}_{\text{Cpx}}$ and $\Delta^7\text{Li}_{\text{Cpx-Ol}}$ versus $(\text{La}/\text{Yb})_N$ ratios in Cpx (c), and $\delta^7\text{Li}_{\text{Opx-Ol}}$ and $\Delta^7\text{Li}_{\text{Cpx-Opx}}$ versus $\Delta^7\text{Li}_{\text{Cpx-Ol}}$ (d)

图(a)和数据来自 Tang *et al.* (2007a)

流体的参与(Jeffcoate *et al.*, 2007; Rudnick and Ionov, 2007);简而言之,这种不平衡现象是由单纯的扩散作用造成的.但是,笔者的研究发现,单纯的扩散作用仅能解释部分橄榄岩中的锂同位素分馏现象(如分馏程度小,仅限于千分之几),而对于矿物之间较大的锂同位素分馏($>10\%$)以及矿物内部复杂的同位素不平衡现象,单纯的扩散机制很难给出合理解释.因为元素发生扩散的前提条件是浓度梯度的存在,即驱动锂同位素发生大规模扩散的前提是扩散介质之间锂同位素浓度梯度的存在.因此认为,外来熔体/流体的加入(产生浓度梯度)以及地幔橄榄岩与外来熔体/流体之间相互作用过程中锂同位素的扩散作用是一个合理的解释(Tang *et al.*, 2007a).

下面以我国汉诺坝地区新生代玄武岩所携带的地幔橄榄岩捕虏体中矿物的同位素组成为例对锂同位素的分馏机制进行讨论.

汉诺坝橄榄岩中矿物的锂同位素组成存在明显的不平衡现象:橄榄石的 $\delta^7\text{Li}$ 高($+3.3\%$ ~ $+6.4\%$),而单斜辉石(-4.0% ~ -6.7%)和斜方

辉石(-3.3% ~ -8.2%)较低(图3).由于造成锂同位素分馏的主要因素有3个:高温下地幔矿物间的分馏(Seitz *et al.*, 2004)、扩散驱动的同位素分馏(Teng *et al.*, 2006)以及与低 $\delta^7\text{Li}$ 熔体反应所造成的橄榄岩中矿物 $\delta^7\text{Li}$ 的降低(Nishio *et al.*, 2004),因此,下文将对这3个因素进行逐一讨论.

3.1 高温下地幔矿物间的分馏

因为在高温的岩浆过程中,体系中锂同位素的分馏作用非常微弱($<1\%$) (Tomascak *et al.*, 1999b),这一结论已被玄武质岩石的全岩和橄榄石矿物所具有的一致的锂同位素组成所证实(Chan and Frey, 2003).尽管在较高的温度下,地幔橄榄岩可能发生一定的锂同位素分馏(Seitz *et al.*, 2004),但这种分馏很小($\sim 2\%$,略高于分析误差),而且目前尚未证实这种差异是否为高温分馏所致.实验的结果也表明,在压强为 2.0 GPa,温度 $>900\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,地幔矿物之间的锂同位素分馏 $<1.0\%$ (Wunder *et al.*, 2005),上述分馏与汉诺坝橄榄岩中橄榄石与辉石之间的锂同位素分馏(9% ~

13‰; 图 3) 相比非常小, 因此, 高温分馏不是造成汉诺坝橄辉岩中锂同位素分馏现象的主要原因。

3.2 扩散驱动的锂同位素分馏

在岩浆过程中, 碱金属在硅酸盐熔体中的扩散速度比其他元素(如稀土元素)高出一个数量级(Mungall, 2002)。因为碱金属的扩散速率随离子半径的减小而增加, 所以锂是硅酸盐熔体中扩散最快的元素之一。由于⁶Li 的扩散速率是⁷Li 的 1.034 倍(Richter *et al.*, 2003), 所以岩浆过程中的扩散作用会导致锂同位素的较大分馏(Lundstrom *et al.*, 2005; Teng *et al.*, 2006)。下文将对此进行详细讨论。

首先建立一个扩散模型: 把地幔橄辉岩当作渗透熔体的围岩, 假定渗透熔体是锂的一个稳定储源(相对于围岩来说), 而且熔体具有与新鲜 MORB 相似的锂含量和同位素组成。于是该扩散模型就简化为一维扩散模型, 可以采用菲克第二定律进行计算。扩散方程(Crank, 1975)如下:

$$[(C_x - C_1)/(C_0 - C_1)] = \text{erfc}[x/2(Dt)^{1/2}], \quad (2)$$

式(2)中 x = 距熔体与围岩接触带的距离(m); C_x = 距接触带 x 处的元素浓度; C_0 = 接触带($x=0$)的元素浓度; C_1 = 未受影响的围岩中元素浓度; D = 扩散系

表 1 扩散模型计算所采用的参数

Table 1 Parameters used in diffusion model

	C ₁			C ₀	
	橄榄石	斜方辉石	单斜辉石	模型 1	模型 2
Li (10 ⁻⁶)	1.6	1.1	1.0	5.9	5.7
δ ⁷ Li(‰)	4.5	3.9	2.8	3.8	1.5

数(m²s⁻¹); t = 扩散时间(s); erfc = 补余误差函数。

在这一模型中, ⁶Li 和 ⁷Li 被当作两个不同的元素, 对其扩散曲线分别进行模拟。其比值(或 δ⁷Li) 根据不同扩散距离处⁶Li 和⁷Li 的浓度计算获得。选用文献中的一个尖晶石二辉橄辉岩的数据(此样品被认为可以代表亏损地幔(Seitz *et al.*, 2004), 笔者自己的样品不能够代表正常地幔, 故选择文献中的数据)来代表未受影响的围岩的锂含量和同位素组成, 选择 MORB 的组成作为接触带熔体的组成(表 1)。利用这些条件, 可以计算出橄榄石、斜方辉石和单斜辉石的 C_{1,6} 和 C_{1,7} 以及接触带熔体中元素的浓度 C_{0,6} 和 C_{0,7} 的值。

由于元素的两个同位素(1 和 2)的有效扩散系数 D 与其质量 m 之间遵循下述规律:

$$D_1/D_2 = (m_2/m_1)^\beta, \quad (3)$$

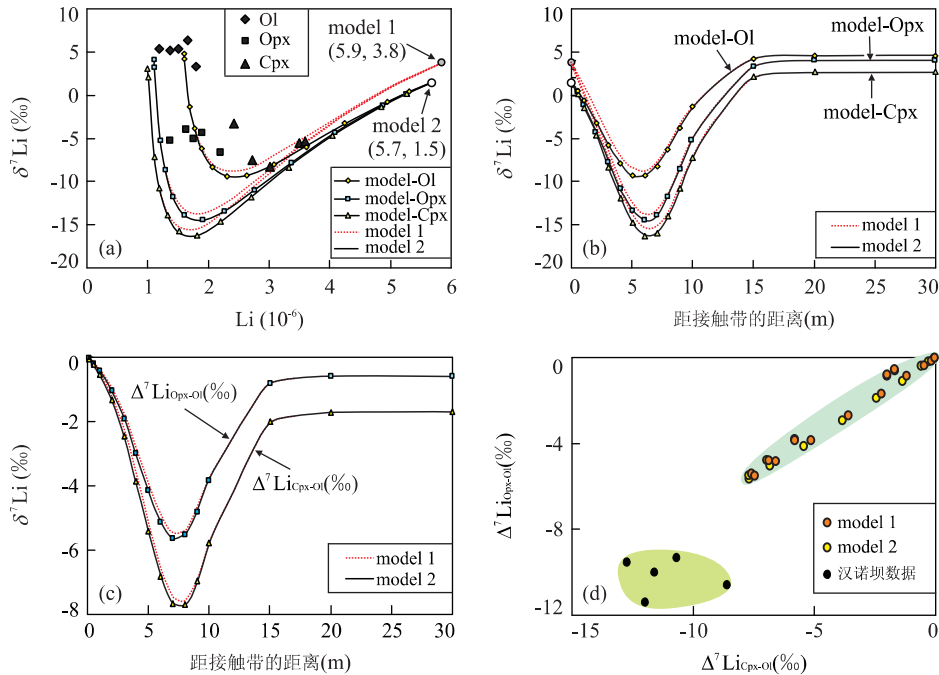


图 4 扩散模型计算结果(model 曲线)与汉诺坝橄辉岩中矿物 Li-δ⁷Li 的对比(a), 橄辉石、斜方辉石和单斜辉石的 δ⁷Li 随扩散距离的变化(b), 模拟计算的 Δ⁷Li_{Cpx-Ol} 和 Δ⁷Li_{Opx-Ol} 随扩散距离的变化(c), 计算结果与实测的 Δ⁷Li_{Cpx-Ol} 和 Δ⁷Li_{Opx-Ol} 的对比(d)

Fig. 4 Diffusion model calculations (model curves) compared to data for Li and δ⁷Li of minerals in Hannuoba peridotites (a), δ⁷Li of Ol, Opx and Cpx versus distance from the contact for melt diffusion model (b), Δ⁷Li_{Cpx-Ol} and Δ⁷Li_{Opx-Ol} versus distance from the contact (c), and Δ⁷Li_{Cpx-Ol} versus Δ⁷Li_{Opx-Ol} in the diffusion calculations compared to data measured (d)

Model 1 和 model 2 分别代表两种不同组成的熔体, 它们代表 MORB 的变化范围(Moriguti and Nakamura, 1998a)。计算参数见表 1

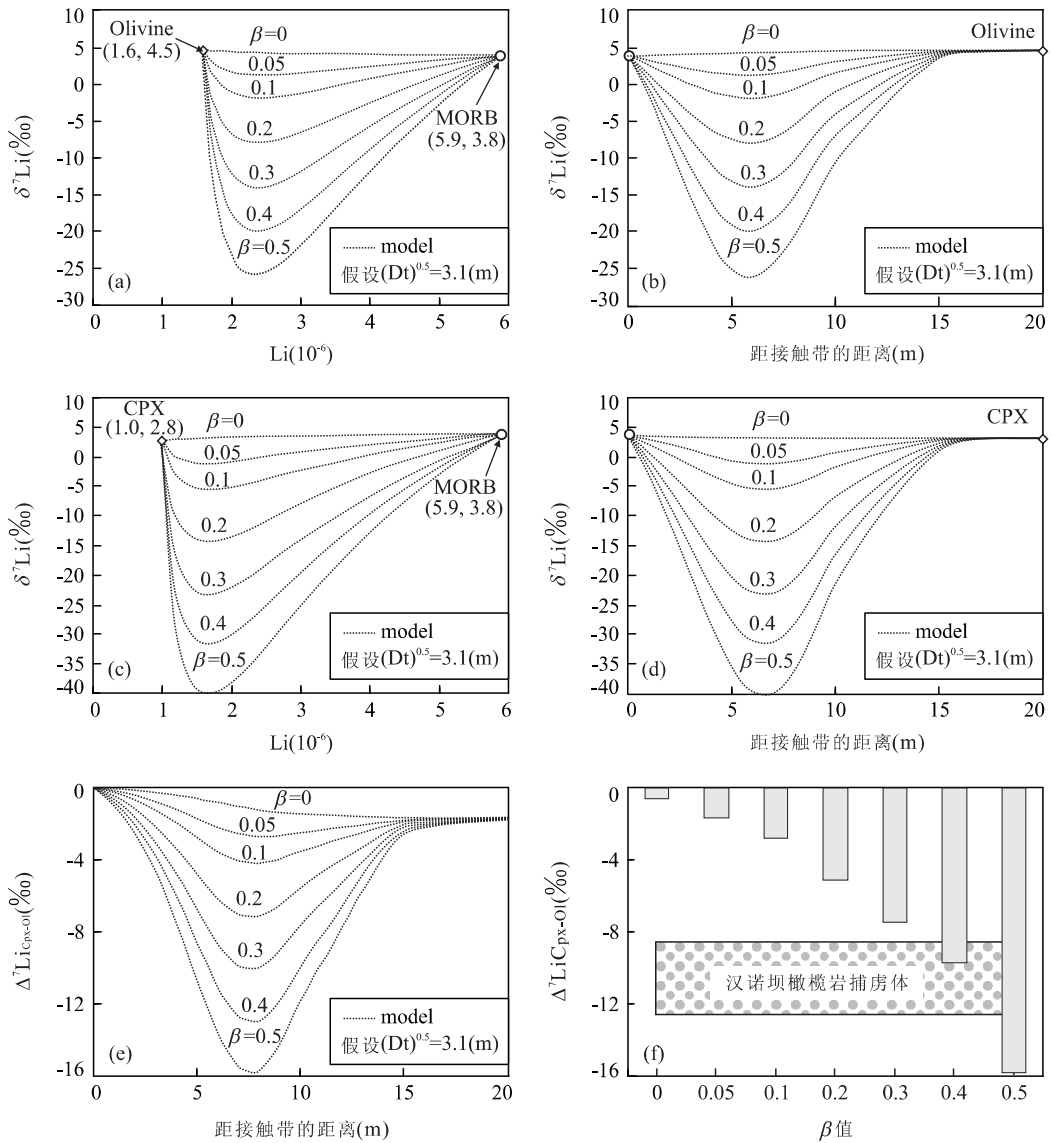


图 5 不同的 β 值对扩散分馏模型的影响

Fig. 5 Effects of different β values on diffusion fractionation mode

a. 橄榄石的 $\text{Li}-\delta^7\text{Li}$ 变化; b. 橄榄石的 $\delta^7\text{Li}$ 随扩散距离的变化; c. 单斜辉石的 $\text{Li}-\delta^7\text{Li}$ 变化; d. 单斜辉石的 $\delta^7\text{Li}$ 随扩散距离的变化; e. 单斜辉石与橄榄石之间的锂同位素分馏 $\Delta^7\text{Li}_{\text{cp-x-ol}}$ 随扩散距离的变化; f. $\Delta^7\text{Li}_{\text{cp-x-ol}}$ 随 β 值的变化, 并与汉诺坝橄榄岩数据对比

式(3)中, β 是一个经验常数 (Richter *et al.*, 1999). 本文选用 $\beta=0.215$, 它是通过 Li 在硅酸盐熔体中的扩散实验模拟计算获得的 (Richter *et al.*, 2003). 利用上述假设和边界条件, 可以模拟计算出不同矿物的锂同位素扩散曲线 (图 4).

由于不同矿物之间锂的初始浓度、同位素组成以及 ^6Li 和 ^7Li 的扩散系数的差异, 扩散作用的结果导致了矿物之间的锂同位素分馏, 而且这种分馏与扩散距离 (在扩散剖面中距接触带的距离) 之间存在明显的函数关系 (图 4c). 模拟计算结果显示 (图 4d), 橄榄石与辉石之间锂同位素分馏的最大值为 8‰, 它小于实测的汉诺坝橄榄岩中的锂同位素分馏 (9‰~

13‰). 因此, 单纯的扩散模型似乎不能够合理地解释汉诺坝橄榄岩中的锂同位素不平衡现象. 此外, 笔者对上述地幔橄榄岩中的橄榄石、斜方辉石和单斜辉石开展了锂含量和锂同位素组成的原位分析, 研究结果进一步支持了上述推理 (Tang *et al.*, 2007a).

考虑到橄榄石和辉石是矿物晶体、而非硅酸盐熔体, 其结构和动力学特征与硅酸盐熔体之间必然存在差异. 由于上述扩散模型选择了基于硅酸盐熔体实验得出的 β 值 (0.215)、而非矿物晶体的 β 值, 所以 β 值对模拟计算结果的影响需要讨论.

根据所谓的“同位素效应”, β 值的范围应在 0~0.5 之间, $\beta=0.5$ 是气体扩散的一个特征 (Jambon,

1980). 由于目前尚未确定锂在辉石和橄榄石中扩散的 β 值, 所以这里假定 β 值为 0、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4 和 0.5 分别进行计算, 以考查 β 值对上述扩散模型的影响. 在计算过程中, 其他参数与上述模型相同.

计算结果(图 5)显示, 较低的 β 值造成的锂同位素分馏较弱, 而高 β 值则造成较强的同位素分馏. 因此, β 值的选择对于模拟计算非常关键. 根据计算结果, 汉诺坝橄榄岩中矿物之间的锂同位素分馏要求 β 值接近于 0.5(图 5f). 由于 0.5 是 β 值的上限, 它远远大于硅酸盐熔体实验所得出的 β 值(0.215)(Richter *et al.*, 2003), 因此有理由认为, 单纯的扩散过程不能很好地解释汉诺坝橄榄岩中的锂同位素分馏现象.

3.3 瑞利蒸馏与同位素混合

鉴于上述讨论, 锂同位素的高温分馏和扩散分馏均不能合理解释汉诺坝橄榄岩中的锂同位素数据. 所以, 橄榄岩中较低的 $\delta^7\text{Li}$ 值很可能是由于低 $\delta^7\text{Li}$ 介质的输入. 本部分将利用同位素二端元混合模型对此进行计算.

首先需要说明的是低 $\delta^7\text{Li}$ 介质的来源. 前已述及, 锂同位素在低温下会发生较大程度的分馏(Wunder *et al.*, 2006). Zack *et al.* (2003) 根据造山带榴辉岩的 $\delta^7\text{Li}$ (低至 -11%) 的研究, 提出了一个俯冲洋壳的锂同位素分馏模式: 俯冲的蚀变洋壳由于在俯冲过程中的脱水作用(^7Li 随之损失)而具有低的 $\delta^7\text{Li}$ 值(低于 MORB)(图 2). 在这些低 $\delta^7\text{Li}$ 的榴辉岩发现之前, 在陆地样品中还没有发现低于球粒陨石的 $\delta^7\text{Li}$ 值($\sim +4\%$)(Magna *et al.*, 2006; Seitz *et al.*, 2006). 由此推测, 汉诺坝样品中的低 $\delta^7\text{Li}$ 可能来自低 $\delta^7\text{Li}$ 硅酸盐熔体, 这种熔体来源于俯冲蚀变洋壳的部分熔融. 考虑到该区的特定演化历史, 晚古生代以来古亚洲洋向南俯冲—碰撞和早古生代古亚洲洋和鄂霍次克海的闭合不仅形成了中亚造山带, 而且对华北北缘的岩石圈结构和演化过程产生了重要影响(Zhang *et al.*, 2003), 因此认为, 上述来自蚀变洋壳的熔体很可能与这一过程有关.

为了验证上述推理, 这里采用 Zack *et al.* (2003) 的瑞利蒸馏模型, 假设高度蚀变的玄武岩洋壳(如含有 8% 的层间水)的锂含量为 $80 \times 10^{-6} (C_0)$, $\delta^7\text{Li}$ 为 $+14\%$ ($\delta^7\text{Li}_0$), 锂同位素分馏系数 $\alpha=1.015$, 锂在全岩和流体之间的分配系数 $D=0.05$. 根据这些假设, 利用下面的方程可以计算脱水后剩余固体的锂同位素组成:

$$\delta^7\text{Li} = [(\delta^7\text{Li})_0 + 1000]f^{(\alpha-1)} - 1000, \quad (4)$$

$$C_s = C_0(1-F)^{1/D-1},$$

式(4)中 $f(=C_s/C_0)$ 代表岩石中剩余锂的份数, C_0 代表含水蚀变玄武岩的初始锂含量, F 代表岩石中流体释放的份数.

如图 6 所示, 瑞利蒸馏作用的结果可以产生低 $\delta^7\text{Li}$ 的残余洋壳. 这样, 来自脱水洋壳(可能包括随之一同俯冲的大洋沉积物)(Moriguti and Nakamura, 1998a) 部分熔融产生的熔体具有低的 $\delta^7\text{Li}$ 值, 这种熔体与地幔橄榄岩的混合可以造成橄榄岩中辉石的低 $\delta^7\text{Li}$ 值. 因此, 来自再循环的蚀变洋壳所释放的低 $\delta^7\text{Li}$ 熔体与地幔橄榄岩的互相作用造成了汉诺坝橄榄岩中的锂同位素分馏以及辉石较低的 $\delta^7\text{Li}$ 特征.

同辉石相比, 汉诺坝橄榄岩中的橄榄石具有较高的 $\delta^7\text{Li}$, 说明熔体—橄榄岩反应对橄榄石的锂同位素组成的影响较小. 这可能与橄榄岩—铁镁质硅酸盐熔体反应过程中辉石更富集锂有关, 这种现象暗示锂在橄榄石中的扩散速度比在辉石中慢, 或者与矿物捕获锂的机制有关. 根据岛弧熔岩中单斜辉石和橄榄石斑晶的锂同位素组成特征, Parkinson *et al.* (2007) 认为, 锂在橄榄石中的扩散速度稍慢于 Fe-Mg, 而锂在单斜辉石中的扩散速度明显大于 Fe-Mg 在橄榄石中的扩散速度. 即锂在橄榄石中的扩散速度比在单斜辉石中慢, 这为笔者的观察结果提供了有利的证据.

在橄榄岩—熔体反应过程中, 矿物间的分馏随反应程度的变化而变化. 单斜辉石和橄榄石之间的分馏 ($\Delta^7\text{Li}_{\text{Cpx-Ol}}$) 与单斜辉石的锂同位素组成

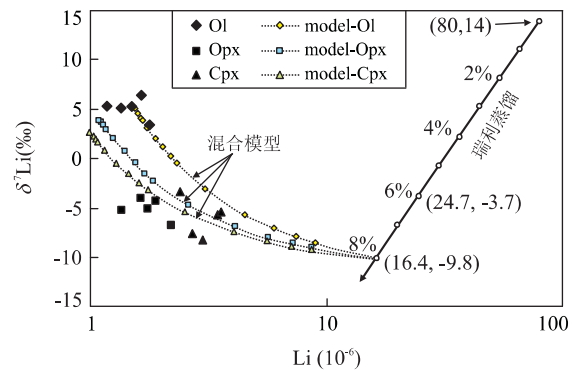


图 6 汉诺坝橄榄岩中矿物的锂含量和同位素组成以及瑞利蒸馏和同位素二端元混合模型

Fig. 6 Diagram of Li versus $\delta^7\text{Li}$ for minerals in Hannuoba peridotites, and Rayleigh distillation model and two-end-member mixing model

图中的百分数表示蚀变洋壳脱水的百分比. 二端元混合模型参数: 端元 1(熔体)锂含量为 11.5×10^{-6} , $\delta^7\text{Li} = -15\%$, 端元 2(矿物)与图 4 相同

($\delta^7\text{Li}_{\text{Cpx}}$) 之间(图 3b)以及 $\Delta^7\text{Li}_{\text{Cpx-Ol}}$ 和 $\Delta^7\text{Li}_{\text{Cpx-Opx}}$ 之间(图 3d)的相关关系反映了橄榄岩—熔体反应程度的变化以及单斜辉石中锂的相对富集. 图 3c 显示了 $\delta^7\text{Li}_{\text{Cpx}}$ 和 $\Delta^7\text{Li}_{\text{Cpx-Ol}}$ 随着 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 的增大而呈现一致性的变化. 通常情况下, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 被用来指示部分熔融程度的大小, 而在本研究中它可以指示交代(反应)的程度. 由于锂同位素在部分熔融过程中几乎不发生大的分馏, 所以, 图 3c 暗示了随着橄榄岩—熔体反应程度的增加, 单斜辉石的 $\delta^7\text{Li}$ 逐渐降低, 而单斜辉石与橄榄石之间的锂同位素分馏程度增加.

综上所述, 低 $\delta^7\text{Li}$ 熔体的输入造成了汉诺坝橄榄岩中辉石的锂含量的增加和 $\delta^7\text{Li}$ 的降低. 在橄榄岩—熔体反应的过程中, 锂同位素的扩散分馏也可能对汉诺坝橄榄岩中的同位素分馏有一定的贡献, 但是, 汉诺坝橄榄岩中辉石的低 $\delta^7\text{Li}$ 值要求低 $\delta^7\text{Li}$ 熔体的参与.

4 结论

锂同位素地球化学的研究近年来发展非常迅速, 但是该领域的研究远非成熟. 一些重要的问题尚需深入探讨, 尤其是锂同位素分馏机制的认识, 它对于数据解释的合理与否起着至关重要的作用. 总之, 锂同位素体系是一个新兴的地球化学示踪工具, 它对于更好地理解风化作用和壳—幔物质再循环, 尤其是地幔化学不均一性的认识都具有重要意义. 若将锂同位素与放射性同位素(例如 Sr、Nd 和 Pb)的数据相结合, 必将给出更合理的地质解释, 而对锂同位素分馏机制及其影响因素进行广泛、深入的探讨是实现上述目标的关键.

致谢: 感谢郑建平教授给本文提出的宝贵修改意见.

References

Benton, L. D., Ryan, J. G., Savov, I. P., 2004. Lithium abundance and isotope systematics of forearc serpentinites, Conical Seamount, Mariana forearc: Insights into the mechanics of slab-mantle exchange during subduction. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5; doi: 10.1029/2004GC000708.

Bouman, C., Elliott, T., Vroon, P. Z., 2004. Lithium inputs to subduction zones. *Chem. Geol.*, 212; 59—79.

Brenan, J. M., Neroda, E., Lundstrom, C. C., et al., 1998a. Behaviour of boron, beryllium and lithium during melting and crystallization; Constraints from mineral-melt

partitioning experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62; 2129—2141.

Brenan, J. M., Ryerson, F. J., Shaw, H. F., 1998b. The role of aqueous fluids in the slab-to-mantle transfer of boron, beryllium, and lithium during subduction; Experiments and models. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62; 3337—3347.

Chan, L. H., 1987. Lithium isotope analysis by thermal ionization mass spectrometry of lithium tetraborate. *Anal. Chem.*, 59; 2662—2665.

Chan, L. H., Alt, J. C., Teagle, D. A. H., 2002a. Lithium and lithium isotope profiles through the upper oceanic crust: A study of seawater-basalt exchange at ODP Sites 504B and 896A. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 201; 187—201.

Chan, L. H., Edmond, J. M., 1988. Variation of lithium isotope composition in the marine environment: A preliminary report. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52; 1711—1717.

Chan, L. H., Edmond, J. M., Thompson, G., 1993. A lithium isotope study of hot-springs and metabasalts from midocean ridge hydrothermal systems. *Journal of Geophysical Research (Solid Earth)*, 98(B6); 9653—9659.

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. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 108(1—3); 151—160.

Chan, L. H., Frey, F. A., 2003. Lithium isotope geochemistry of the Hawaiian plume: Results from the Hawaii Scientific Drilling Project and Koolau volcano. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 4(3); doi: 10.1029/2002GC000365.

Chan, L. H., Gieskes, J. M., You, C. F., et al., 1994a. Lithium isotope geochemistry of sediments and hydrothermal fluids of the Guaymas basin, Gulf of California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(20); 4443—4454.

Chan, L. H., Gieskes, J. M., You, C. F., et al., 1994b. Lithium isotope geochemistry of sediments and hydrothermal fluids of the Guaymas basin, Gulf of California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58; 4443—4454.

Chan, L. H., Kastner, M., 2000. Lithium isotopic compositions of pore fluids and sediments in the Costa Rica subduction zone; Implications for fluid processes and sediment contribution to the arc volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 183; 275—290.

Chan, L. H., Leeman, W. P., You, C. F., 2002b. Lithium isotopic composition of Central American volcanic arc lavas; Implications for modification of subarc mantle by slab-derived fluids; Correction. *Chem. Geol.*, 182; 293—300.

- Chaussidon, M., Robert, F., 1998. $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ and $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ variations in chondrules from the Semarkona unequilibrated chondrite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 164:577–589.
- Coogan, L. A., Kasemann, S. A., Chakraborty, S., 2005. Rates of hydrothermal cooling of new oceanic upper crust derived from lithium-geospeedometry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 240:415–424.
- Crank, J., 1975. The mathematics of diffusion. Clarendon Press, Oxford, 1–414.
- Decitre, S., Deloule, E., Reisberg, L., et al., 2002. Behaviour of Li and its isotope during serpentinization of oceanic peridotites. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 3(1): doi: 10.1029/2001GC000187.
- Elliott, T., Jeffcoate, A., Bouman, C., 2004. The terrestrial Li isotope cycle: Light-weight constrains on mantle convection. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 220:231–245.
- Elliott, T., Thomas, A., Jeffcoate, A., et al., 2006. Lithium isotope evidence for subduction-enriched mantle in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature*, 443:565–568.
- Flesch, G. D., Anderson Jr., A. R., Svec, H. J., 1973. A secondary isotopic standard for $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ determinations. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 12(3):265–272.
- Foustoukos, D. I., James, R. H., Berndt, M. E., et al., 2004. Lithium isotopic systematics of hydrothermal vent fluids at the Main Endeavour Field, Northern Juan de Fuca Ridge. *Chem. Geol.*, 212(1–2):17–26.
- Hoefs, J., Sywall, M., 1997. Lithium isotope composition of Quaternary and Tertiary biogenic carbonates and a global lithium isotope balance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61:2679–2690.
- Huh, Y., Chan, L. H., Edmond, J. M., 2001. Lithium isotopes as a probe of weathering processes; Orinoco river. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 194:189–199.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62(12):2039–2051.
- Jambon, A., 1980. Isotopic fractionation: A kinetic model for crystals growing from magmatic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44(9):1373–1380.
- James, R. H., Palmer, M. R., 2000. The lithium isotope composition of international rock standards. *Chem. Geol.*, 166:319–326.
- James, R. H., Rudnicki, M. D., Palmer, M. R., 1999. The alkali element and boron geochemistry of the Escanaba trough sediment-hosted hydrothermal system. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 171(1):157–169.
- Jeffcoate, A. B., Elliott, T., Kasemann, S. A., et al., 2007. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71(1):202–218.
- Kerrick, D. M., Connolly, J. A. D., 2001a. Metamorphic devolatilization of subducted marine sediment and the transport of volatiles into the earth's mantle. *Nature*, 411:293–296.
- Kerrick, D. M., Connolly, J. A. D., 2001b. Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: Implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 189(1–2):19–29.
- Kisakürek, B., Widdowson, M., James, R. H., 2004. Behaviour of Li isotopes during continental weathering; The Bidar laterite profile, India. *Chem. Geol.*, 212(1–2):27–44.
- Kobayashi, K., Tanaka, R., Moriguti, T., et al., 2004. Lithium, boron, and lead isotope systematics of glass inclusions in olivines from Hawaiian lavas: Evidence for recycled components in the Hawaiian plume. *Chem. Geol.*, 212(1–2):143–161.
- Kosler, J., Kucera, M., Sylvester, P., 2001. Precise measurement of Li isotope in planktonic foraminiferal tests by quadrupole ICPMS. *Chem. Geol.*, 181:169–179.
- Li, Y. H., 1982. A brief discussion on the mean oceanic residence time of elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46:2671–2675.
- Lundstrom, C. C., Chaussidon, M., Hsui, A. T., et al., 2005. Observations of Li isotopic variations in the Trinity ophiolite; Evidence for isotopic fractionation by diffusion during mantle melting. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69:735–751.
- Magna, T., Wiechert, U., Grove, T. L., et al., 2006. Lithium isotope fractionation in the southern Cascadia subduction zone. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 250(3–4):428–443.
- Marriott, C. S., Henderson, G. M., Belshaw, N. S., et al., 2004a. Temperature dependence on $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{44}\text{Ca}$ and Li/Ca incorporation into calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 222:615–624.
- Marriott, C. S., Henderson, G. M., Crompton, R., et al., 2004b. Effect of mineralogy, salinity, and temperature on Li/Ca and Li isotope composition of calcium carbonate. *Chem. Geol.*, 212(1–2):5–15.
- Marschall, H. R., Pogge von Strandmann, P. A. E., Seitz, H. M., et al., 2007. The lithium isotopic composition of orogenic eclogites and deep subducted slabs. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 262(3–4):563–580.
- Moriguti, T., Nakamura, E., 1998a. Across-arc variation of Li isotopes in lavas and implications for crust/mantle

- recycling at subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 163(1-4):167-174.
- Moriguti, T., Nakamura, E., 1998b. High-yield lithium separation and the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples. *Chem. Geol.*, 145(1-2):91-104.
- Moriguti, T., Shibata, T., Nakamura, E., 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. *Chem. Geol.*, 212(1-2):81-100.
- Mungall, J. E., 2002. Empirical models relating viscosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(1):125-143.
- Nishio, Y., Shun'ichi, N., Yamamoto, J., et al., 2004. Lithium isotopic systematics of the mantle-derived ultramafic xenoliths; Implications for EM1 origin. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 217(3-4):245-261.
- 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. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 257:609-621.
- Pistiner, J. S., Henderson, G. M., 2003. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 214(1-2):327-339.
- Raymo, M. E., Ruddiman, W. F., Froelich, P. N., 1988. Influence of Late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology*, 16(7):649-653.
- Richter, F. M., Davis, A. M., Depaolo, D. J., et al., 2003. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalts and rhyolite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(20):3905-3923.
- Richter, F. M., Liang, Y., Davis, A. M., 1999. Isotope fractionation by diffusion in molten oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(18):2853-2861.
- Rudnick, R. L., Ionov, D. A., 2007. Lithium elemental and isotopic disequilibrium in minerals from peridotite xenoliths from far-east Russia; Product of recent melt/fluid-rock reaction. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 256(1-2):278-293.
- Rudnick, R. L., Tomascak, P. B., Njo, H. B., et al., 2004. Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina. *Chem. Geol.*, 212(1-2):45-57.
- Ryan, J. G., Benton, L. D., Savov, I., 2001. Isotopic and elemental signatures of the forearc and impacts on subduction recycling; Evidence from the Marianas. *EOS*, 82:V11B-11.
- Ryan, J. G., 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. *Chem. Geol.*, 212(1-2):125-142.
- Ryan, J. G., Langmuir, C. H., 1987. The systematics of lithium abundances in young volcanic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51(6):1727-1741.
- Seitz, H. M., Brey, G. P., Lahaye, Y., et al., 2004. Lithium isotopic signatures of peridotite xenoliths and isotopic fractionation at high temperature between olivine and pyroxenes. *Chem. Geol.*, 212(1-2):163-177.
- Seitz, H. M., Brey, G. P., Weyer, S., et al., 2006. Lithium isotope compositions of Martian and Lunar reservoirs. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 245(1-2):6-18.
- Seitz, H. M., Woodland, A. B., 2000. The distribution of lithium in peridotitic and pyroxenitic mantle lithologies—An indicator of magmatic and metasomatic processes. *Chem. Geol.*, 166(1-2):47-64.
- Seyfried Jr., W. E., Chen, X., Chan, L. H., 1998. Trace element mobility and lithium isotope exchange during hydrothermal alteration of seafloor weathered basalts; An experimental study at 350 °C, 500 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62(6):949-960.
- Tang, Y. J., Zhang, H. F., Nakamura, E., et al., 2007a. Lithium isotopic systematics of peridotite xenoliths from Hannuoba, North China Craton; Implications for melt-rock interaction in the considerably thinned lithospheric mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71(17):4327-4341.
- Tang, Y. J., Zhang, H. F., Ying, J. F., 2007b. Review of the lithium isotope system as a geochemical tracer. *Int. Geol. Rev.*, 49(4):374-388.
- Teng, F. Z., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., et al., 2004. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(20):4167-4178.
- Teng, F. Z., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., et al., 2006. Diffusion-driven extreme lithium isotopic fractionation in country rocks of the Tin Mountain pegmatite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 243(3-4):701-710.
- Tomascak, P. B., 2004. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences. In: Johnson, C. M., Beard, B. I., Albarede, F., eds., *Geochemistry of non-traditional stable isotope; Reviews in mineralogy and geochemistry*. Mineral Soc. Am., 55:153-195.
- Tomascak, P. B., Carlson, R. W., Shirey, S. B., 1999a. Accurate and precise determination of Li isotopic composi-

- tions by multi-collector sector ICP-MS. *Chem. Geol.*, 158(1-2): 145-154.
- Tomascak, P. B., Tera, F., Helz, R. T., et al., 1999b. The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation: New measurements by multicollector sector ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 907-910.
- Tomascak, P. B., Langmuir, C. H., 1999. Lithium isotope variability in MORB. *EOS*, 80: F1086-F1087.
- Tomascak, P. B., Ryan, J. G., Defant, M. J., 2000. Lithium isotope evidence for light element decoupling in the Panama subarc mantle. *Geology*, 28(6): 507-510.
- Tomascak, P. B., Widom, E., Benton, L. D., et al., 2002. The control of lithium budgets in island arcs. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 196(3-4): 227-238.
- Weaver, B. L., Wood, D. A., Tarney, J., et al., 1986. Role of subducted sediment in the genesis of ocean-island basalts: Geochemical evidence from South Atlantic Ocean islands. *Geology*, 14(4): 275-278.
- Woodland, A. B., Seitz, H. M., Yaxley, G. M., 2004. Varying behaviour of Li in metasomatised spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia. *Lithos*, 75(1-2): 55-66.
- Wunder, B., Meixner, A., Romer, R. L., et al., 2005. The geochemical cycle of boron: Constraints from boron isotope partitioning experiments between mica and fluid. *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. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 151: 112-120.
- You, C. F., Castillo, P. R., Gieskes, J. M., et al., 1996. Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 140(1-4): 41-52.
- You, C. F., Chan, L. H., 1996. Precise determination of lithium isotopic composition in low concentration natural samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(5): 909-915.
- 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. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 208(3-4): 279-290.
- Zhang, H. F., Sun, M., Zhou, X. H., et al., 2003. Secular evolution of the lithosphere beneath the eastern North China craton: Evidence from Mesozoic basalts and high-Mg andesites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(22): 4373-4387.
- Zhang, H. F., Tang, Y. J., Zhao, X. M., et al., 2007. Significance and prospective of non-traditional isotopic systems in mantle geochemistry. *Earth Science Frontiers*, 14(2): 37-57 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L. B., Chan, L. H., Gieskes, J. M., 1998. Lithium isotope geochemistry of pore waters from Ocean Drilling Program Sites 918 and 919, Irminger basin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62(14): 2437-2450.

附中文参考文献

- 张宏福, 汤艳杰, 赵新苗, 等, 2007. 非传统同位素体系在地幔地球化学研究中的重要性及其前景. *地学前缘*, 14(2): 37-57.