

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.255>



板块俯冲过程中的 Mg-Li-Fe-Cr 同位素分馏

李东永, 肖益林*, 王洋洋, 沈 骥, 刘海洋

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

摘要: 金属稳定同位素体系是示踪板块俯冲对壳幔物质再循环影响的全新工具, 因此其在俯冲带的地球化学行为备受关注. Mg 同位素在俯冲过程中不发生显著分馏, 但大陆玄武岩具有低于洋中脊玄武岩的 Mg 同位素, 这可能是碳酸岩的俯冲再循环导致的. 与角闪岩继承原岩的 Li 同位素组成不同, 榴辉岩具有轻于原岩的 Li 同位素组成, 可归因于俯冲折返过程中的动力学扩散、脱水反应或低 Li 同位素的流体交代. 作为变价元素, Fe 和 Cr 的同位素在榴辉岩的形成过程中均不发生显著分馏, 但是蛇纹岩的 Fe 同位素和 Cr 同位素与氧逸度指标具有相关性, 指示氧化还原条件变化时脱水过程或流体交代会导致同位素分馏.

关键词: 俯冲带; Mg-Li-Fe-Cr 同位素; 分馏; 地球化学.

中图分类号: P581

文章编号: 1000-2383(2019)12-4081-05

收稿日期: 2019-08-30

Mg-Li-Fe-Cr Isotopic Fractionation during Subduction

Li Dongyong, Xiao Yilin*, Wang Yangyang, Shen Ji, Liu Haiyang

CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract: In order to investigate mantle heterogeneities induced by subducted crustal plate, many studies have been focused on geochemical characteristics of stable metal isotopic systematics in subduction zone in recent years. Limited Mg isotopic fractionation occurred during subduction and exhumation, thus lighter Mg isotopic composition of continental basalts might be caused by carbonatite metasomatism. Instead of inherited Li isotopes of amphibolite, eclogite has lighter Li isotopies, which are attributed to kinetic diffusion, dehydration, or rehydration. Isotopes of Fe and Cr have insignificant fractionation during formation of eclogite, however, Fe and Cr isotopic composition of serpentinite are related to oxidation index, suggesting dehydration or alteration of fluids during serpentinization could shift Fe and Cr isotopic composition of serpentinite.

Key words: subduction zone; Mg-Li-Fe-Cr isotope; fractionation; geochemistry.

随着 20 世纪 90 年代以来多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)的发展,很多金属稳定同位素的分析精度大大增加,使得研究各个地质过程中金属稳定同位素的精细变化成为可能.与传统稳定同位素(碳、氢、氧和硫等)相比,金属稳定同位素体系可以提供更多尚未认清的信息,一项重要地质

应用就是示踪地壳物质的再循环.近年来,通过新兴的分析技术来研究金属稳定同位素在俯冲过程中的地球化学行为逐渐成为研究的热点之一.本文将聚焦于近十年来(特别是近五年来)这些金属稳定同位素体系在地壳俯冲折返过程中地球化学行为的研究进展,进而通过新兴的研究手段来认识和

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(No.2015CB856102);国家自然科学基金项目(No.41703002).

作者简介: 李东永(1987-),男,博士后,地球化学专业. ORCID: 0000-0002-6322-2116. E-mail: ldy@ustc.edu.cn

* **通讯作者:** 肖益林, E-mail: ylxiao@ustc.edu.cn

引用格式: 李东永, 肖益林, 王洋洋, 等, 2019. 板块俯冲过程中的 Mg-Li-Fe-Cr 同位素分馏. 地球科学, 44(12):4081-4085.

了解板块俯冲过程的流体行为、氧逸度变化、地幔不均一等。鉴于本专辑已有文章论述俯冲隧道内壳幔相互作用、俯冲变质流体形成迁移和水岩交换过程中同位素行为(黄建等, 2019; 沈骥等, 2019), 故本文主要论述俯冲过程中板块脱水过程中的同位素行为。碍于篇幅, 本文不能对所有金属同位素体系进行汇总, 故仅选取代表性的同位素体系的研究成果进行简单汇总, 选取的同位素体系既包含对氧逸度不敏感的主量元素 Mg 和微量元素 Li, 也包含变价的主量元素 Fe 和微量元素 Cr。

1 镁同位素

作为主要造岩元素之一, 镁(Mg)在地球主要圈层中都广泛存在。相比于地幔, 上地壳具有更不均一的 Mg 同位素组成($\delta^{26}\text{Mg} = -0.35\text{‰} \sim 0.92\text{‰}$; *Li et al.*, 2010), 特别是具有极低 Mg 同位素组成的碳酸岩。碳酸岩交代地幔导致地幔的不均一已被前人认识到, 但地壳碳酸岩的俯冲是否会导致地幔 Mg 同位素的不均一依然存在争议。*Wang et al.* (2014) 发现大别—苏鲁造山带的绿片岩、角闪岩和榴辉岩这一系列不同变质相的岩石具有相似的 Mg 同位素组成(图 1), 证明 Mg 同位素在板块俯冲过程中的分馏有限, 即俯冲的大陆地壳会携带其初始的 Mg 同位素信息带入地幔深度, 进而可能导致地幔 Mg 同位素的不均一。相比于大洋玄武岩均一的 Mg 同位素特征($\delta^{26}\text{Mg} = -0.26\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$), 大陆玄武岩具有变化范围更大的 Mg 同位素组成, 许多研究将轻 Mg 同位素组成的玄武岩归因于碳酸岩的俯冲再循环(*Teng*, 2017 及其参考文献), 但地幔中的 Mg 含

量远远高于地壳, 因此质量平衡是深部碳循环解释大陆玄武岩 Mg 同位素特征很大的挑战。碳酸岩交代的榴辉岩形成的熔体具有较高的 Mg 含量, 其与尖晶石相橄榄岩的熔体混合, 可以解释大陆玄武岩低 Mg 同位素(*Wang et al.*, 2016)。近期, *Shen et al.* (2018) 发现大别造山带毛屋镁铁-超镁铁质岩体具有较低的 Mg 同位素组成, 证实了俯冲碳酸岩交代可以改变地幔楔的 Mg 同位素组成, 为深部碳循环提供了新的证据。

2 锂同位素

与 Mg 不同, Li 是中度不相容的微量元素, 在地壳中的含量远远高于地幔, 同时地表过程中的 Li 同位素分馏导致上地壳具有异于地幔且变化范围很大的 Li 同位素值($\delta^7\text{Li} = -5\text{‰} \sim 5\text{‰}$; *Teng et al.*, 2004), 因此俯冲地壳更容易造成地幔 Li 同位素的不均一。但是若要厘定壳源物质对地幔 Li 同位素组成的影响, 俯冲过程中的 Li 同位素地球化学行为是其中的关键。俯冲带的绿片岩和角闪岩具有与其原岩相似的 Li 同位素组成, 指示在 40 km 深度以上的俯冲带不会发生显著的 Li 同位素分馏(*Penniston-Dorland et al.*, 2012, 2017); 榴辉岩具有极轻的 Li 同位素组成, 但对于其成因仍存在较大的争议, 由于 Li 具有高度的流体活动性, 因此变质脱水过程导致的同位素分馏最早被用来解释榴辉岩的 Li 同位素特征(*Zack et al.*, 2003), 但是数值模拟发现脱水过程造成的 Li 同位素分馏十分有限($< 3\text{‰}$), 并不足以解释榴辉岩的成因, 而动力学扩散在某些地质过程中可能起到了重要的作用, 由于 ^6Li 比 ^7Li 扩散快,

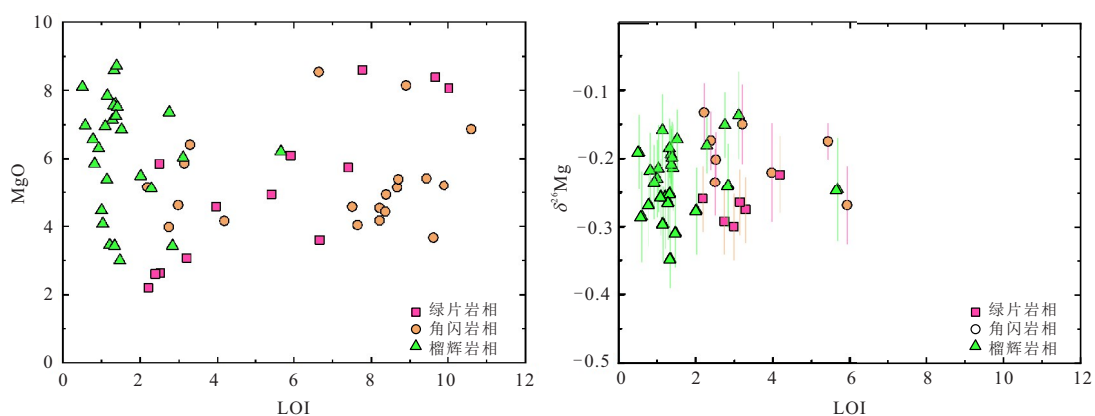


图 1 大别造山带不同变质级别变质岩的烧失量与 MgO 和 $\delta^{26}\text{Mg}$

Fig.1 MgO vs. LOI and $\delta^{26}\text{Mg}$ vs. LOI for greenschists, amphibolites and eclogites from the Dabie orogen

据李曙光(2015); 数据引自 Wang *et al.* (2014)

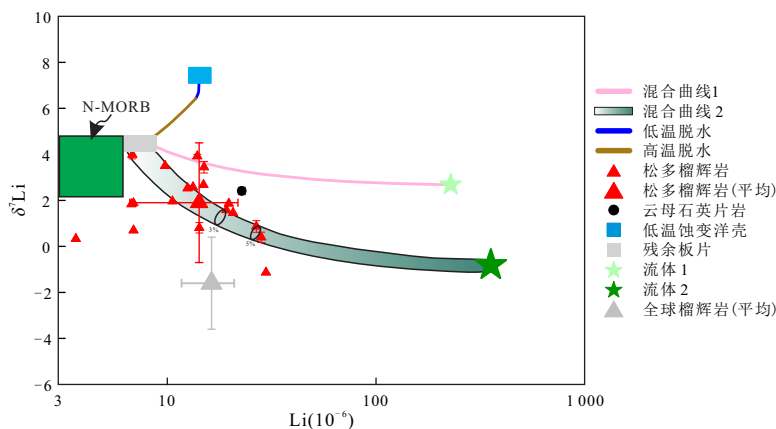


图 2 松多榴辉岩的 Li 模拟计算

Fig.2 Li model results for the Sumdo eclogites

据 Liu *et al.*(2019)

因为围岩向榴辉岩的扩散可以导致榴辉岩具有较轻的 Li 同位素组成 (Marschall *et al.*, 2007), 但是扩散影响的空间尺度往往十分有限. 近年来我们对松多榴辉岩的研究为榴辉岩的成因提供了新的可能. 松多榴辉岩位于喜马拉雅造山带, 地球化学成分以及 Sr-Nd-Pb 同位素特征显示其原岩为低温蚀变的 N-MORB, 相比于原岩, 榴辉岩具有较高的 Li 含量和较轻的 Li 同位素组成. 由于榴辉岩在空间是绵延数十公里, 动力学扩散很难影响到整个岩体, 而脱水过程导致的 Li 同位素分馏较小, 无法解释松多榴辉岩的成因. 我们的模拟表明松多榴辉岩较低 Li 同位素组成是脱水反应和流体交代共同作用所致 (图 2; Liu *et al.*, 2019).

3 铁同位素

相比于 Li、Mg 等单价态元素, 一些元素 (如 Fe、Cr 等) 在地质过程中呈现出多价态. 经典理论早已证实, 变价元素的高价态比低价态的化学键结合得更强, 更易富集重同位素. 如铁是典型的变价元素, 在大部分的地质过程中以 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的形式存在. 相比于二价铁, 三价铁更富集重的铁同位素, 因此地质过程中的氧化还原反映会导致铁同位素的分馏, 前人的很多研究均证实了这一点 (Dauphas *et al.*, 2017 及其参考文献). 俯冲隧道的氧逸度是一个极其重要的参数, 且不易直接测量, 而俯冲过程中铁同位素的地球化学行为则会为该过程的氧化还原状态变化提供有利信息. Debret *et al.* (2016) 发现西阿尔卑斯蛇纹岩中铁同位素组成与 Fe³⁺/ΣFe 比

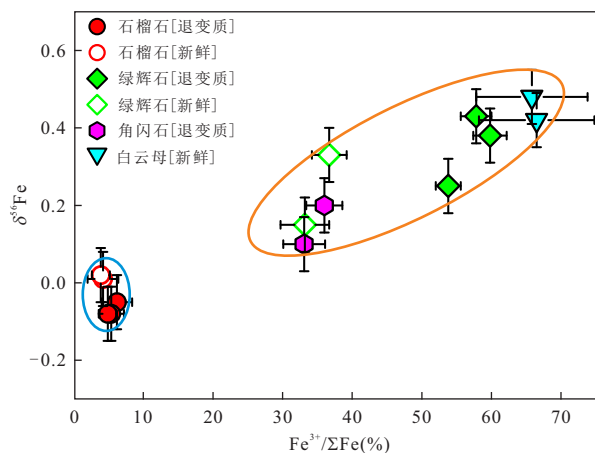


图 3 碧溪岭榴辉岩单矿物的 δ⁵⁶Fe 值和 Fe³⁺/ΣFe

Fig.3 Plot of δ⁵⁶Fe vs. Fe³⁺/ΣFe for mineral separated from the Bixiling eclogites

据 Li *et al.* (2016)

存在负相关, 证明蛇纹岩在脱水/挥发分过程中释放富集轻 Fe 同位素的流体, 故俯冲板块会引起深部地幔氧逸度的增加. 不同于大洋俯冲, 大陆俯冲形成的榴辉岩全岩铁同位素组成相对均一, 且与其原岩类似, 反映了 Fe 同位素在板块俯冲折返过程中改变不大 (Li *et al.*, 2016). 同时, 该研究发现受到高氧逸度退变质流体的影响, 退变质榴辉岩中的 Fe³⁺/ΣFe 值比新鲜榴辉岩的 Fe³⁺/ΣFe 值高. 石榴石在退变质反应中受到的改造很小, 基本保留了其峰期变质的 δ⁵⁶Fe 值和 Fe³⁺/ΣFe 值, 而共存的绿辉石具有相对变化较大的铁同位素组成和三价铁值, 指示绿辉石在峰期变质之后的折返过程中受到改造 (图 3).

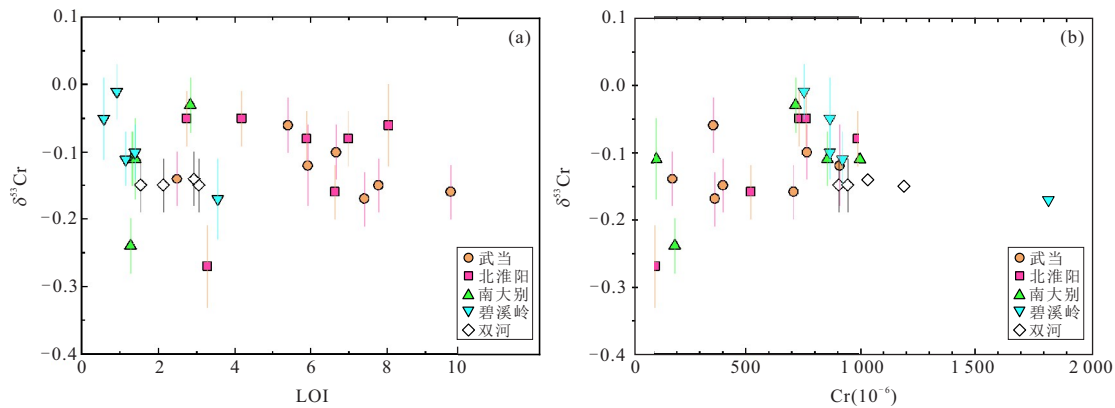


图 4 大别山榴辉岩的 $\delta^{53}\text{Cr}$ vs. 烧失量和 $\delta^{53}\text{Cr}$ vs. Cr 含量

Fig.4 $\delta^{53}\text{Cr}$ vs. LOI and $\delta^{53}\text{Cr}$ vs. Cr content for eclogites from the Dabie orogen

据 Shen *et al.* (2015)

4 铬同位素

与 Fe 类似, Cr 也是对氧逸度敏感的过渡族金属元素. 但与 Fe 不同, Cr 在地质过程中一般为微量元素, 其同位素体系一般被应用于早期行星过程、古环境的氧逸度变化等, 近几年也有一些研究将 Cr 同位素体系应用到俯冲过程. 蛇纹石具有重的 Cr 同位素值, 其被解释为蛇纹石化过程中富集 Cr(VI) 的流体交代、蛇纹石化脱水过程中的动力学分馏或晚期硫酸盐还原作用所导致 (Qin and Wang, 2017 及其参考文献). 大别—苏鲁造山带同一地区样品的 Cr 同位素存在 $\sim 0.2\%$ 的变化, 且与全岩 $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ 呈负相关, 指示变质过程中氧逸度的变化会导致全岩 Cr 同位素的分馏, 但不同地区的绿片岩、角闪岩、新鲜榴辉岩和退变质榴辉岩样品具有和原岩相似的 Cr 同位素组成, 说明在板块俯冲折返过程中 Cr 同位素不会发生分馏 (Shen *et al.*, 2015). 综上所述, Fe 和 Cr 同位素在俯冲带的地球化学行为很类似, 即有限的研究都发现蛇纹岩具有不同于原岩的同位素组成, 而榴辉岩具有与原岩类似的同位素组成, 造成这种现象的可能原因是流体的存在与否, 或其他尚未发现的原因. 总之, 俯冲过程中变价元素的同位素体系的地球化学行为由于涉及到氧逸度的变化, 因此更加复杂, 需要更多的后续研究.

5 总结与展望

综上所述, 在本文提到的几种稳定同位素体系中, Mg、Fe、Cr 三种同位素在板块俯冲过程中不发生显著的同位素分馏, Li 同位素在绿片岩和角闪岩

中不发生分馏, 而榴辉岩具有更低的 Li 同位素组成. 造成这些差异的主要原因可能为相比于其他元素, Li 易于扩散, 或 Li 较强的流体活动性.

除上面提到的几种金属稳定同位素体系外, 其他的金属稳定同位素 (如 Ca、Cu、Zn 等) 在俯冲折返过程中的分馏机制在近年来也引起越来越多的关注. 不同的金属同位素在板块俯冲折返过程中的地球化学行为逐渐被认识, 进而限定俯冲带的氧逸度变化和流体活动行为, 不仅对了解金属稳定同位素在俯冲过程中的分馏行为具有启示意义, 同时能拓展对壳幔物质再循环的认识.

致谢: 感谢郑永飞院士和陈伊翔教授的帮助, 感谢审稿专家提出的建设性审稿意见!

References

- Dauphas, N., John, S. G., Rouxel, O., 2017. Iron Isotope Systematics. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82 (1):415–510. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.11>
- Debret, B., Millet, M. A., Pons, M. L., et al., 2016. Isotopic Evidence for Iron Mobility during Subduction. *Geology*, 44 (3):215–218. <https://doi.org/10.1130/g37565.1>
- Huang, J., Huang, F., Xiao, Y. L., 2019. Fe–Mg Isotopic Compositions of Altered Oceanic Crust and Subduction-Zone Fluids. *Earth Science*, 44(12): 4050–4056 (in Chinese with English abstract).
- Li, D. Y., Xiao, Y. L., Li, W. Y., et al., 2016. Iron Isotopic Systematics of UHP Eclogites Respond to Oxidizing Fluid during Exhumation. *Journal of Metamorphic Geology*, 34 (9):987–997. <https://doi.org/10.1111/jmg.12217>
- Li, W. Y., Teng, F. Z., Ke, S., et al., 2010. Heterogeneous Magnesium Isotopic Composition of the Upper Continen-

- tal Crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23): 6867—6884. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.030>
- Li, S. G., 2015. Tracing Deep Carbon Recycling by Mg Isotopes. *Earth Science Frontiers*, 22(5): 43—159 (in Chinese with English abstract).
- Liu, H. Y., Sun, H., Xiao, Y. L., et al., 2019. Lithium Isotope Systematics of the Sumdo Eclogite, Tibet: Tracing Fluid/Rock Interaction of Subducted Low-T Altered Oceanic Crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 246(1): 385—405. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.12.002>
- Marschall, H. R., von Strandmann, P. A. E. P., Seitz, H. M., et al., 2007. The Lithium Isotopic Composition of Orogenic Eclogites and Deep Subducted Slabs. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(3—4): 563—580. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.08.005>
- Penniston-Dorland, S. C., Bebout, G. E., von Strandmann, P. A. E. P., et al., 2012. Lithium and Its Isotopes as Tracers of Subduction Zone Fluids and Metasomatic Processes: Evidence from the Catalina Schist, California, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 530—545. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.038>
- Penniston-Dorland, S. C., Liu, X. M., Rudnick, R. L., 2017. Lithium Isotope Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 165—217. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.6>
- Qin, L. P., Wang, X. L., 2017. Chromium Isotope Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 379—414. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.10>
- Shen, J., Li, S. G., Wang, S. J., et al., 2018. Subducted Mg-Rich Carbonates into the Deep Mantle Wedge. *Earth and Planetary Science Letters*, 503: 118—130. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.09.011>
- Shen, J., Li, W. Y., Li, S. G., et al., 2019. Crust-Mantle Interactions at Different Depths in the Subduction Channel: Magnesium Isotope Records of Ultramafic Rocks from the Mantle Wedges. *Earth Science*, 44(12): 4102—4111 (in Chinese with English abstract).
- Shen, J., Liu, J., Qin, L. P., et al., 2015. Chromium Isotope Signature during Continental Crust Subduction Recorded in Metamorphic Rocks. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(11): 3840—3854. <https://doi.org/10.1002/2015gc005944>
- Teng, F. Z., 2017. Magnesium Isotope Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 219—287. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.7>
- Teng, F. Z., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., et al., 2004. Lithium Isotopic Composition and Concentration of the Upper Continental Crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(20): 4167—4178. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.03.031>
- Wang, S. J., Teng, F. Z., Li, S. G., et al., 2014. Magnesium Isotopic Systematics of Mafic Rocks during Continental Subduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 143: 34—48. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.029>
- Wang, S. J., Teng, F. Z., Scott, J. M., 2016. Tracing the Origin of Continental HIMU-Like Intraplate Volcanism Using Magnesium Isotope Systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 185: 78—87. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.007>
- 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 and Planetary Science Letters*, 208(3—4): 279—290. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(03\)00035-9](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(03)00035-9)

附中文参考文献

- 黄建, 黄方, 肖益林, 2019. 蚀变洋壳和俯冲带变质流体的 Fe-Mg 同位素组成. *地球科学*, 44(12): 4050—4056.
- 李曙光, 2015. 深部碳循环的 Mg 同位素示踪. *地学前缘*, 22(5): 143—159.
- 沈骥, 李王晔, 李曙光, 等, 2019. 俯冲隧道内不同深度的壳幔相互作用——地幔楔超镁铁质岩的镁同位素记录. *地球科学*, 44(12): 4102—4111.