



洋壳蚀变过程中锂同位素行为研究进展

刘红玲, 田丽艳, 吴涛, 陈凌轩, 沈晨曦

Behavior of Li isotopes during the alteration of oceanic crust: A review

LIU Hongling, TIAN Liyan, WU Tao, CHEN Lingxuan, and SHEN Chenxi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2022112001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

汤加-克马德克俯冲前缘洋壳蚀变过程及控制因素研究

Alteration of oceanic crust at the Tonga-Kermadec subduction front and its controlling factors

海洋地质与第四纪地质. 2018, 38(4): 56

东马努斯盆地热液蚀变火山岩元素迁移特征及影响因素

CHARACTERISTICS AND INFLUENCE FACTORS OF ELEMENT MIGRATION OF HYDROTHERMAL ALTERED ROCK IN EASTERN MANUS BASIN

海洋地质与第四纪地质. 2017, 37(3): 86

大洋地幔化学组成不均一性成因研究回顾及展望

GEOCHEMICAL HETEROGENEITY OF OCEANIC MANTLE: A REVIEW

海洋地质与第四纪地质. 2017, 37(1): 1

西太平洋帕劳砗磲高分辨率氧同位素记录及其指示的气候环境变化

High-resolution oxygen isotope records of *Tridacna gigas* from Palau, Western Pacific and its climatic and environmental implications

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(1): 1

大洋溶解铁的物质来源及其同位素示踪

The sources of dissolved iron in the global ocean and isotopic tracing

海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(5): 46

新西兰Hikurangi俯冲带沉积物成岩作用示踪研究：来自孔隙流体Sr同位素证据

A tracing study of sediment diagenesis in the Hikurangi subduction zone, New Zealand: Evidence from Sr isotope of pore fluid

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 115



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘红玲, 田丽艳, 吴涛, 等. 洋壳蚀变过程中锂同位素行为研究进展 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2023, 43(3): 93-106.

LIU Hongling, TIAN Liyan, WU Tao, et al. Behavior of Li isotopes during the alteration of oceanic crust: A review[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2023, 43(3): 93-106.

洋壳蚀变过程中锂同位素行为研究进展

刘红玲^{1,2}, 田丽艳¹, 吴涛³, 陈凌轩^{1,2}, 沈晨曦^{1,2}

1. 中国科学院深海科学与工程研究所, 三亚, 572000

2. 中国科学院大学, 北京, 100049

3. 浙江大学海洋学院, 舟山, 316022

摘要: 洋壳自洋中脊形成到俯冲进入地幔之前, 与流体 (如海水和热液流体) 在海底表面及洋壳内部可以发生广泛的水-岩相互作用, 通过对洋壳蚀变过程中元素迁移和同位素分馏行为的研究, 可以帮助我们认识海底热液循环系统, 探究地球表层和深部的物质及能量流通。锂 (Li) 元素对流体活动敏感, 在很多地质过程中 (如风化作用、海水及热液蚀变等) 同位素分馏显著, 因此其含量和同位素比值变化可以记录洋壳蚀变过程中的重要信息。但由于蚀变洋壳的直接测试数据仍很匮乏, 已有的 Li 元素和同位素数据解释存在较大争议, 导致关于洋壳蚀变过程中 Li 元素迁移和同位素分馏的机制尚未达成共识。本文主要汇总了近年来针对大洋钻探获取的基岩岩芯 Li 同位素行为研究资料, 探讨了在玄武岩蚀变和深海橄榄岩蛇纹石化过程中影响 Li 元素迁移和同位素分馏的主要因素 (如蚀变温度、蚀变流体的化学组成、水-岩比值、次生矿物沉淀等), 并进一步提出近期工作可以在以下方面加强: ①继续完善 Li 储库和提高分析测试精度; ②进行不同空间尺度下的 Li 同位素研究; ③关注动力学分馏对高温蚀变过程中 Li 同位素行为的影响; ④开展 Li 同位素与其他同位素体系的联用。

关键词: 锂; 元素迁移; 同位素分馏; 蚀变洋壳

中图分类号: P734.4

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2022112001

Behavior of Li isotopes during the alteration of oceanic crust: A review

LIU Hongling^{1,2}, TIAN Liyan¹, WU Tao³, CHEN Lingxuan^{1,2}, SHEN Chenxi^{1,2}

1. Institute of Deep-sea Science and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Sanya 572000, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 316022, China

Abstract: Before subduction into the mantle, the oceanic crust formed at mid-ocean ridges would undergo fluid-rock interaction on the seafloor and within the crust. Study in this regard can enhance our understanding of the seafloor hydrothermal system and crust-mantle recycling. Lithium (Li) is strongly mobilized by hydrous fluids and has significant isotopic fractionation during many geological processes (e.g. weathering, seawater, and hydrothermal alteration), thus the variation in Li content and isotopic ratio provide information of the oceanic crust alteration. At present, geochemical data of altered oceanic crust are still lack, and the interpretations of available Li data are often controversial, which caused no consensus on the mechanism of the alteration process. We summarized the Li data of altered basalts and serpentinized peridotites from oceanic drilling cores, discussed the main factors controlling Li behaviors during the alteration process (e.g., the temperature of fluid-rock reaction, chemical composition of fluid, water-rock ratio, secondary mineral precipitation), and suggested that future studies shall be strengthened in the following directions: (1) keep adding new Li isotope data into the geochemical reservoirs and improving the accuracy of analysis; (2) conduct studies on Li isotopes at different spatial scales; (3) evaluate the effects of both equilibrium and kinetic fractionation when considering the high-temperature alteration processes; (4) combine Li and other isotope systems that display similar behaviors during the oceanic crust alteration.

Key words: lithium; element behavior; isotope fractionation; the alteration of oceanic crust

资助项目: 国家自然科学基金“南海初始洋壳 (IODP1502B 钻孔) 的 Li-Mg-O 同位素组成: 对洋壳蚀变过程中同位素组成和分馏行为的初步研究” (41876044)

作者简介: 刘红玲 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要从事海底岩石学及地球化学研究, E-mail: liuhl@idsse.ac.cn

通讯作者: 田丽艳 (1979—), 女, 博士, 研究员, 主要从事海底岩石学及地球化学研究, E-mail: lytian@idsse.ac.cn

收稿日期: 2022-11-20; 改回日期: 2023-01-09. 张现荣编辑

玄武质洋壳从大洋中脊生成至俯冲进入地幔的过程中,持续遭受蚀变作用,导致其化学组成发生改变,例如,经过低温海水蚀变作用的洋壳顶部,通常会富集来自海水的流体活动性元素(如Li、Mg、Sr、Ba等)^[1-3]。当蚀变洋壳作为俯冲带输入物质进入地幔,再参与到岛弧岩浆的形成,则不仅可以影响海水的化学组成,而且影响了壳-幔物质及元素的交换^[4-5]。因此,对蚀变洋壳化学组成以及相关的水-岩相互作用研究是理解地球系统物质循环的基础。

锂(Li)位于元素周期表第二周期第I A族,是自然界最轻的金属元素,有2个天然稳定同位素⁶Li和⁷Li,丰度分别为7.5%和92.5%,相对质量差高达约15%^[6]。Li元素具有多种特殊性质,例如,Li几乎完全赋存于硅酸盐^[7-8],贫于碳酸盐^[9];Li是痕量阳离子、单价态,不参与氧化还原反应,不构成水文、大气或生物循环的组成部分^[10];在部分熔融过程中,作为中度不相容元素,Li优先富集于硅酸盐熔体^[11];此外,Li具有极强的流体活动性,在很多地质过程(如风化作用、水-岩反应等)中会产生同位素分馏^[12-13],导致不同地质体的Li同位素组成差异显著(图1)^[14]。因此,Li同位素体系成为示踪洋壳蚀变过程,进而揭示壳-幔物质再循环和制约地幔不均

一性的有力指标。

近年来,基于室内水-岩反应实验和天然样品的高精度测试,关于洋壳蚀变过程中的Li同位素行为已经取得了许多认识。例如,在玄武岩低温海水蚀变和高温热液蚀变过程中,Li同位素分馏显著^[1,15-18],可能受到次生黏土矿物、流体组成和蚀变温度等因素影响;深海橄榄岩的蛇纹岩化作用会导致Li元素迁移,并造成一定程度的同位素分馏^[19-22]。但是,仍然有许多重要的科学问题存在争论,例如,玄武岩中的Li元素含量在蚀变过程中有时升高,有时降低,水-岩相互作用中控制Li元素迁移的机制仍不明确。在次生矿物沉淀、蚀变温度、蚀变流体的化学组成、水-岩比值等以外,其他因素(如蚀变程度、与水-岩界面的距离等)对水-岩相互作用中Li同位素分馏的影响仍不清楚。除了平衡分馏,动力学分馏对蚀变洋壳的Li同位素组成影响仍待探究。由于大洋钻探获取的基岩岩芯可以涵盖玄武质洋壳和上地幔橄榄岩,且能显示Li同位素体系随水-岩反应深度的变化,本文主要汇总了近20年来针对大洋钻探样品开展的Li同位素研究资料,探讨了洋壳蚀变过程中的Li元素迁移和同位素分馏行为,对今后工作中需要加强的方向提出了建议。

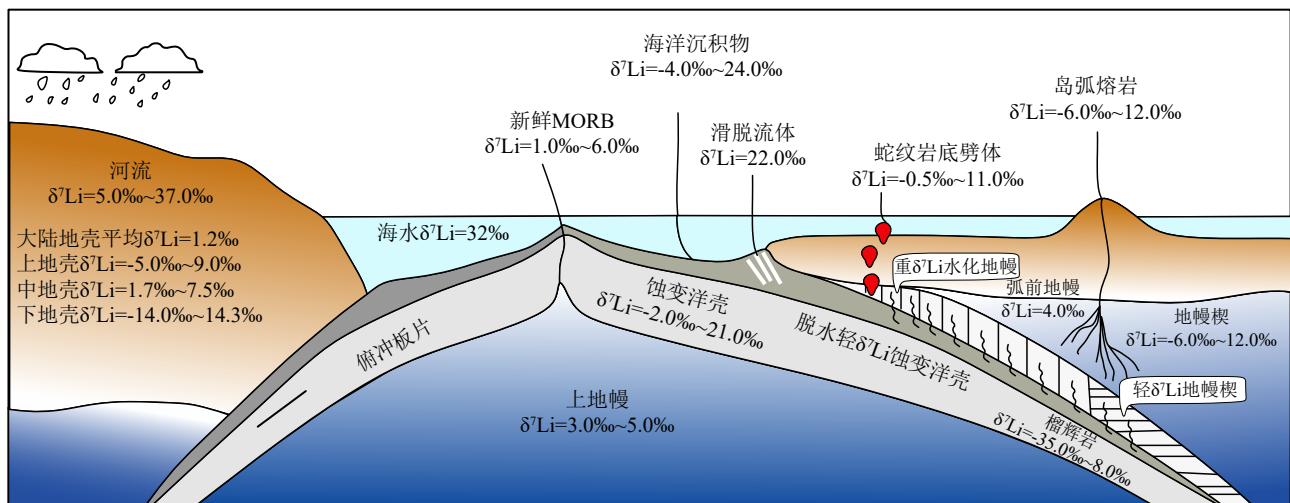


图1 不同环境下的Li同位素组成示意图^[14]

Li具有极强的流体活动性,在很多地质过程中会产生同位素分馏。如图中所示,在地表风化过程中,⁶Li优先进入固体相,而⁷Li倾向于进入流体相,因此,河流具有比陆壳更重的Li同位素组成。河流将重Li同位素组分补给海洋,导致海水的Li同位素组成相对偏重。海水与玄武质洋壳发生相互作用形成的蚀变洋壳具有较大的Li同位素组成变化范围,但与新鲜洋壳相比,整体偏重;而在俯冲带脱水过程中,⁷Li优先进入流体相,形成具有轻Li同位素组成的脱水洋壳^[15]。

Fig.1 Illustration of Li isotopic composition in different environments^[14]

Li is highly fluid-mobile and its isotopes can fractionate in many geological processes. During surface weathering, ⁶Li preferentially enters the solid phase, while ⁷Li tends to enter the fluid phase. As a result, the Li isotopic composition of river is heavier than that of the continental crust. When rivers enter into the ocean, the seawater therefore has a relatively heavy Li isotopic composition. The altered oceanic crust has a large range of Li isotopic composition after the interaction between seawater and basaltic oceanic crust, which is also heavier than fresh MORB. During the dehydration process in the subduction zone, ⁷Li preferentially enters the fluid phase to form dehydrated oceanic crust with a light Li isotope composition^[15].

1 Li 同位素测试技术及其在自然界储库中的组成

1.1 Li 同位素的测试技术

目前广为应用的 Li 同位素测量方法包括热电离质谱法 (TIMS)^[23-25]、多接收电感耦合等离子体质谱法 (MC-ICP-MS)^[25-28]、激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱法 (LA-MC-ICP-MS)^[29-30] 和二次离子质谱法 (SIMS)^[31-32]。早期很多学者曾使用 $\delta^6\text{Li}$ 来表示 Li 同位素组成, 自 1996 年开始, 国际理论与应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, 简称 IUPAC) 规定 Li 同位素数据统一用 $\delta^7\text{Li}$ 表示:

$$\delta^7\text{Li}(\text{‰}) = [({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{样品}} / ({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{标样}} - 1] \times 1000$$

国际上通用的 Li 同位素标样物质包括两种, 一种是美国国家标准局 (NIST) 的 L-SVEC (Li_2CO_3 ; ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li} = 0.0832 \pm 0.0002$)^[33-34], 另一种是欧洲共同体联合研究中心核测量中心局 (CBNM) 的 IRMM-016 (Li_2CO_3 ; ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li} = 0.08137 \pm 0.00034$)^[35]。

(1) 热电离质谱法 (TIMS)

应用 TIMS 测定 Li 同位素组成首先需要对样品进行前处理, 即在全岩样品消解后, 再利用离子交换柱分离提纯出纯净的 Li, 将 Li 转化成 Li_2BO_2^+ 、 Li_2F^+ 、 NaLiBO_2^+ 等大质量分子离子, 以尽可能降低热电离过程中产生的同位素分馏, 最后上机测试。此种方法分析精度较高, 可达 0.30‰ (2 σ), 但电离过程会产生分馏效应, 对样品的纯度要求极高 (尽量接近 100%), 所需样品量大 (>200 ng Li), 分析时间也较长^[23-25]。

(2) 多接收电感耦合等离子体质谱法 (MC-ICP-MS)

目前 Li 同位素溶液分析技术主要是采用 MC-ICP-MS, 与 TIMS 相比, 其具有分析精度高 (2 σ 可达 0.24‰)、所需样品量少 (≤ 50 ng)、测试速度快等诸多优点^[25-26, 28]。但在质谱测试之前, 同样需要进行样品溶解和化学分离。对天然样品的分离提纯, 一般采用阳离子交换树脂 (AG 50W-X12 或 AG50W-X8), 通过两或三组离子交换柱移除样品中的 K、Ca、Fe、Mg、Na 等主量元素, 最终获得提纯后的 Li 溶液 ($\text{Na}/\text{Li} < 1$), Li 的回收率大于 99%。

(3) 激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱法 (LA-MC-ICP-MS)

通过与激光剥蚀技术联用, 该技术不需要消解

样品及化学分离提纯过程, 可以减少在上述两个过程中造成的质量分馏。此外, 该技术可以在微米尺度上对样品进行原位分析, 获得高空间分辨率的微区同位素组成变化, 大幅提高了分析速度和效率。但相对前两种技术而言, 使用 LA-MC-ICP-MS 技术发表的数据较少, 分析精度也较差。Le Roux 等^[29] 使用该技术测试了一系列美国地质调查局 (USGS) 研制的标样物质 (BIR-1G) 和德国马普化学研究所研制的 MPI-DING 系列地质样品玻璃标样物质 (MPI GOR 28-G、MPI ML3B-G、MPI T1-G、MPI KL2-G、MPI ATHO-G) 的 Li 同位素组成, 分析精度约 1‰ (2 σ), 当时的测试针对大面积区域 (500 $\mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$) 使用了较大的光斑尺寸 (150 μm)。后续的研究则使用略小的光斑尺寸 (40~150 μm), 提高了空间分辨率, 但分析精度 (2 $\sigma = 1.5\text{‰} \sim 3.0\text{‰}$) 和重现性都相对较差^[30]。

(4) 二次离子质谱法 (SIMS)

与 LA-MC-ICP-MS 相同, 该技术不需要消解样品和化学分离提纯, 可以进行高效、快捷的微区原位 Li 同位素分析测试。该技术需要的取样量仅为全岩分析方法的百万分之一, 并具有超高的灵敏度, 在约 20 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 的取样空间, 分析精度可达 1‰ (2 σ)^[31]。但是, 该技术受基体效应的影响较为显著^[32], 如果需要获得精确的 Li 同位素比值, 必须使用与样品基体相同的标样进行校正。但是, 高质量的 Li 同位素微区分析标样还很有限, 除了 MPI-DING 岩石玻璃标样和 NIST 人工合成玻璃标样外, 只有橄榄石、辉石、锆石等少数单矿物工作标样^[25]。

目前, 国际上已发表的全岩 Li 同位素数据主要通过热电离质谱法 (TIMS) 和多接收电感耦合等离子体质谱法 (MC-ICP-MS) 两种方法获得。早期发表的数据, 如 ODP 504B、896A 钻孔基岩岩芯的 Li 同位素数据主要是通过 TIMS 测试的, 分析精度 (2 σ) 为 0.5‰~1‰^[1]。近年来发表的数据则以 MC-ICP-MS 的测试为主, 如 IODP 1256C、1256D 钻孔基岩岩芯的测试数据, 分析精度 (2 σ) 高达 0.3‰^[18]。

1.2 自然界储库中的 Li 同位素组成

在累积了大量测试数据的基础上, 目前对自然界不同地质储库中 Li 同位素的组成特征已经有了较好的总结 (图 2)^[36]。例如, 新鲜大洋中脊玄武岩 (MORB) 的 $\delta^7\text{Li}$ 为 1‰~6‰^[24, 37], 平均组成为 4‰ \pm 2‰^[38]; 而地幔源橄榄岩及其捕虏体的 Li 同位素组成具有较大的变化范围, $\delta^7\text{Li}$ 为 -34‰~13‰^[39]。

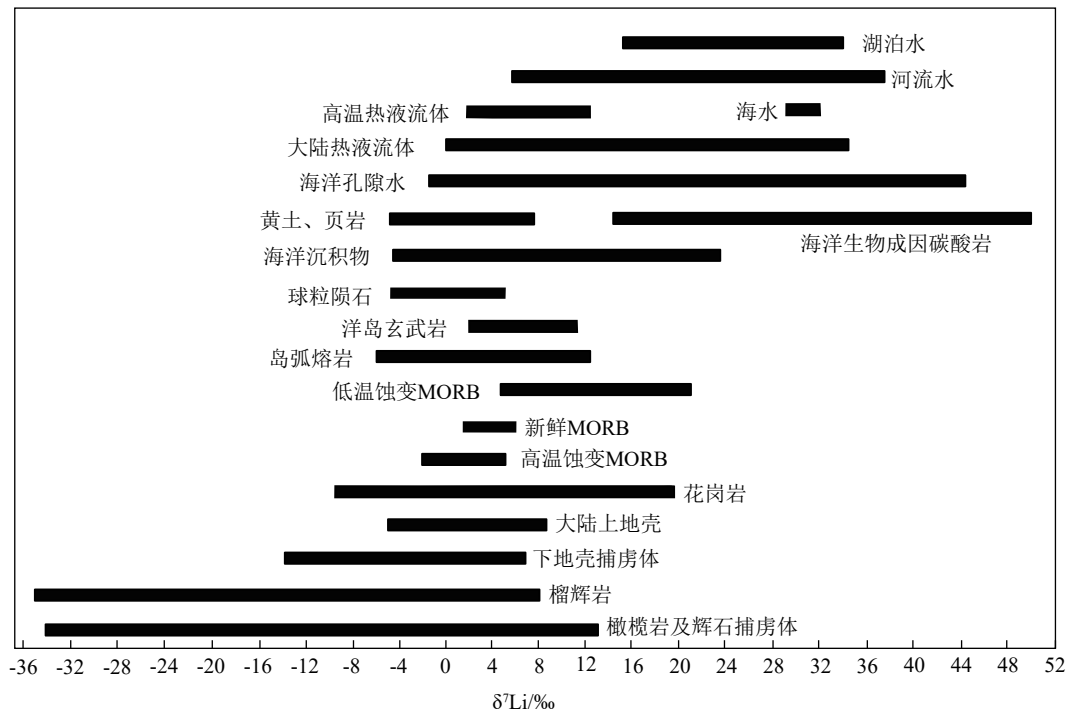


图2 自然界不同地质储库的Li同位素组成

修改自文献 [36]。

Fig.2 Li isotopic composition in major terrestrial materials

modified from reference [36].

海水具有相对均匀且较重的Li同位素组成($\delta^7\text{Li} = 32\%$)^[40-41];大多数蚀变洋壳玄武岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值介于地幔和海水之间(图2),其中,低温蚀变MORB的 $\delta^7\text{Li}$ 值范围为3‰~21‰,高温蚀变MORB的 $\delta^7\text{Li}$ 值范围为-3‰~5‰。大陆上地壳的Li同位素组成比新鲜MORB(代表亏损地幔)轻, $\delta^7\text{Li}$ 平均值约为 $0\pm 2\%$ ^[42],反映了在陆地风化过程中, ^7Li 会优先进入地表水体,导致风化产物具有较轻Li同位素组成。造山带榴辉岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值变化范围较大(-35‰~+8‰),其平均同位素组成比上地壳轻,可能反映了俯冲板块变质脱水过程中 ^7Li 的损失^[43-44]。海洋沉积物的主要来源包括陆源碎屑、远洋沉积物、深海软泥、海洋生物成因碳酸岩等,因此其 $\delta^7\text{Li}$ 值的变化范围也极大(-4.3‰~24.5‰)^[45-46]。

2 玄武岩低温蚀变过程中的Li同位素行为

完整的洋壳结构自上而下主要包括大洋沉积物、枕状玄武岩、席状岩墙、辉长岩至超镁铁质深成杂岩及残余的上地幔橄榄岩^[47]。根据国际大洋发现计划(IODP)的统计结果^[48],从1968—2018年,基岩岩芯长度大于100 m(即钻入完整的洋壳、构造

暴露的下地壳或上地幔)的钻孔有38个,其中仅有5个钻孔的基岩岩芯(DSDP 417A、DSDP 417D、DSDP 418A、ODP 504B、IODP 1256D)做过详细Li同位素研究^[1-2,17-18],获得了洋壳蚀变过程中Li同位素行为的一些重要认识^[1-2,15,22]。

2.1 低温蚀变过程中的Li元素迁移

玄武岩的低温蚀变作用是指在温度低于70℃时的水-岩相互作用,这种蚀变作用持续时间较长,但蚀变程度较低,在海底普遍存在。玄武岩的低温蚀变作用通常形成低级变质相,例如,玄武岩外围玻璃的橙玄玻璃化^[4],此过程伴随着流体活动性元素的迁移。Honnorez等^[49]提出在橙玄玻璃化过程的第一阶段,会形成富Na的钙十字沸石与富Mg的蒙脱石,使得玄武质玻璃中的主量元素Na、Mg含量增加但Ca含量降低;而第二阶段形成的富K的钙十字沸石会从海水中吸收大量K来代替Na,则导致玄武质玻璃中Na含量降低。此外,低温蚀变矿物结构松散、晶体构架较大,矿物晶体结构中的某些离子会被性质相近的其他离子所占据^[50],例如,皂石中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代,蒙脱石中 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 取代,而为保持电荷平衡,蚀变矿物会吸收大量碱金属元素。因此,在低温蚀变过程中,玄武质洋壳

会丢失 Mg、Ca、Si 元素^[51], 获得 Li、K、Rb 等碱金属元素^[52]。; 这一过程也伴随着水合作用, 导致蚀变玄武岩中 H₂O 组分大大提高^[53]。

表 1 汇总了大洋钻探基岩岩芯样品中低温蚀变玄武岩的 Li 元素含量和同位素比值数据^[1-2,5,17-18]。与新鲜 MORB 相比(Li 含量为 $(3\sim 6)\times 10^{-6}$), 大洋钻探样品中低温蚀变玄武岩的 Li 含量有所增高 ($(2.87\sim 71.40)\times 10^{-6}$) (表 1), 特别是 DSDP 417A、417D、418A 钻孔的基岩岩芯全岩 Li 含量明显高于新鲜 MORB(图 3a)。具体来说, DSDP 417A 钻孔基岩全岩的 Li 含量(大于 20×10^{-6})远高于附近的其他两个钻孔(DSDP 417D 和 418A), 这可能是由于该钻孔的基岩在沉积物覆盖之前与海水长时间反应(>20 Ma)持续吸收 Li 所致。

另一方面, 低温蚀变玄武岩的 Li 含量整体表现出随深度增大而降低(趋向新鲜 MORB)的现象(图 3a), 表明随着与水-岩界面的距离增大, 玄武岩受蚀变作用的影响逐渐减小。值得注意的是, 岩芯基岩随深度增加可能会出现局部 Li 异常, 例如 IODP 1256D 钻孔基岩的全岩 Li 含量在海底以下 340 m 处出现 Li 含量异常升高, 这是因为在低温蚀变过程中, Li 会吸附于绿泥石等次生矿物表面或进入矿物晶格^[51-52], 继而造成 Li 富集。此外, 也存在部分天然样品的测试数据无法用玄武岩-流体反应模拟实验结果来解释的例子, Brant 等^[16]发现东太平洋海隆赫斯裂谷(Hess Deep Rift)的蚀变玄武岩样品与新鲜玄武岩相比, 亏损了高达 43% 的 Li, 因此提出在低温条件下, Li 元素也可能经斜长石微晶中的扩散进入流体中。

2.2 低温蚀变过程中的 Li 同位素分馏

与新鲜 MORB 相比, 大洋钻探钻孔岩芯中低温蚀变玄武岩的 Li 同位素组成具有更大的变化范围

($\delta^7\text{Li}=1.00\text{‰}\sim 6.00\text{‰}$ vs. $-1.70\text{‰}\sim 12.90\text{‰}$), 不同钻孔基岩岩芯的全岩 Li 同位素组成差异较大(图 1)。例如, IODP 1256C 和 1256D 钻孔的低温蚀变玄武岩样品的 Li 同位素组成与新鲜 MORB 无异, 但 DSDP 417A、ODP 504B 和 ODP 896A 钻孔岩芯的全岩 Li 同位素组成整体表现出比新鲜 MORB 更重的现象, 而 DSDP 418A 钻孔岩芯顶部的全岩 Li 同位素组成却整体偏轻(图 3b)。

此外, 低温蚀变玄武岩的 Li 同位素组成随岩芯深度的增加表现出一定的变化趋势。例如, DSDP 417A、417D 和 418A 钻孔岩芯在距水-岩界面 0~40 m 范围内都表现出相对较轻的 Li 同位素组成, 之后随深度增大, 全岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值增高。Seyedali 等^[17]发现在玄武岩蚀变过程中, Li 的交换受线性动力学控制, 即其交换速率取决于流体-岩石反应时达到平衡状态的时间, 其交换程度取决于基岩上部被沉积物覆盖的程度。在钻孔顶部, 当流体与岩石发生反应并达到同位素平衡时, 会演化出低 Li 但高 $\delta^7\text{Li}$ 值的流体; 在流体逐渐渗透的过程中, 流体与岩石的持续反应会消耗流体中的 Li, 但进一步增加 $\delta^7\text{Li}$ 值。因此, 在 DSDP 417D 和 418A 钻孔底部的样品具有岩芯剖面中最低的 Li 含量及最高的 Li 同位素组成(图 3b)。

关于低温蚀变玄武岩 Li 同位素组成偏重的原因, Chan 等^[37]推测是具有重 Li 同位素组成的海水(+32‰)直接参与了洋壳的蚀变过程。但他们随后发现, 全岩的 Li 含量、 $\delta^7\text{Li}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值具有良好的相关性, 而且在 Li 含量(1/Li)和 $\delta^7\text{Li}$ 的关系图上, 蚀变洋壳样品的数据点并没有落在海水和新鲜玄武岩的混合线上, 而是沿着蚀变过程中形成的次生黏土矿物(Li 含量约 70×10^{-6} , $\delta^7\text{Li} = 14\text{‰}$)和新鲜玄武岩的混合线分布, 因此又提出次生矿物的沉淀是导致蚀变洋壳具有高 Li 含量和重 Li 同位素值的直接

表 1 大洋钻探钻孔岩芯中低温蚀变玄武岩的 Li 含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值汇总

Table 1 Compilation of Li content and $\delta^7\text{Li}$ values of low-temperature-altered basalts from ocean drilling cores

钻孔编号	Li 含量/ 10^{-6}	平均 Li 含量/ 10^{-6}	$\delta^7\text{Li}$ 值/ ‰	平均 $\delta^7\text{Li}$ 值/ ‰	数据来源
ODP504B	5.62~8.79	5.90	4.80~11.80	6.75	Chan 等 ^[1]
ODP896A	4.00~7.9	6.31	4.40~12.60	8.17	Chan 等 ^[1]
IODP1256C	2.87~9.25	6.00	1.06~5.28	3.02	Gao 等 ^[18]
IODP1256D	4.17~13.1	5.58	2.24~6.13	4.57	Gao 等 ^[18]
DSDP417A	12.10~71.40	30.84	0.80~9.00	5.37	Seyedali 等 ^[17]
DSDP417D	7.50~18.60	11.94	-0.80~7.10	3.73	Seyedali 等 ^[17]
DSDP418A	5.80~18.30	12.53	-1.70~12.90	1.85	Seyedali 等 ^[17]

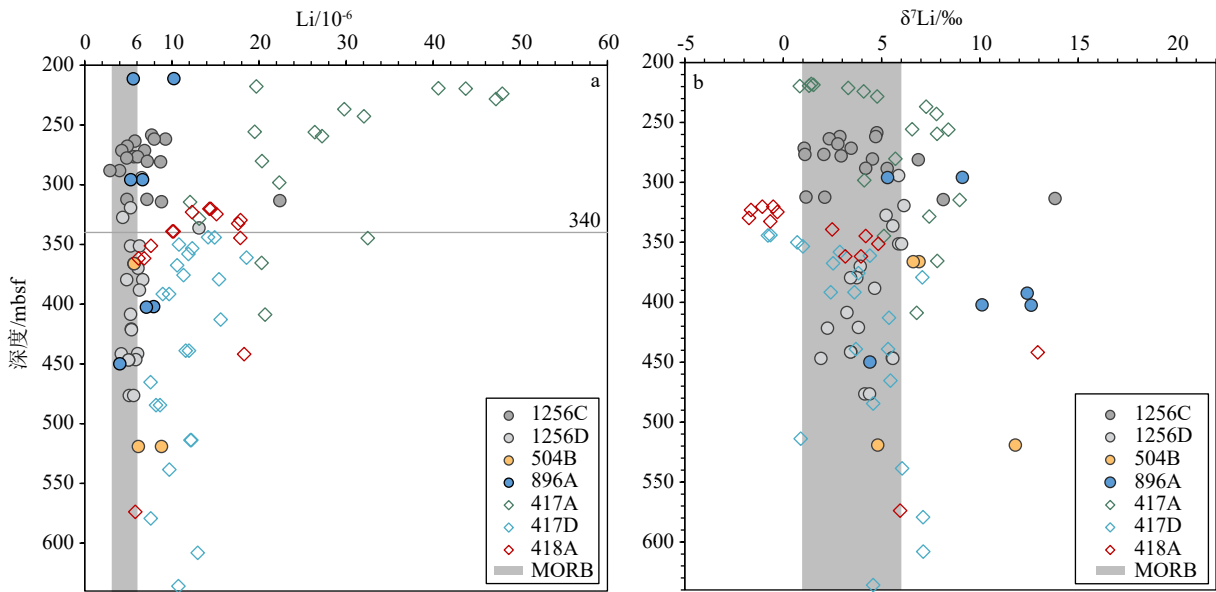


图3 不同钻孔岩芯的低温蚀变玄武岩Li含量(a)与 $\delta^7\text{Li}$ 值(b)随深度变化散点图

图中灰色区域代表新鲜 MORB, 数据来自文献 [1,36]; 低温蚀变玄武岩 Li 含量和 $\delta^7\text{Li}$ 数据来自文献 [1,16-18,54-55], 各钻孔岩芯沉积层较薄, 沉积物/岩石界面为 208~342 mbsf, 蚀变作用发生的最大深度为 DSDP 417D 钻孔 (636 mbsf^[17])。此外, 图中灰色虚线指示了 Li 元素出现局部异常的深度; 为避免散点过度压缩, 图 a 不包括 DSDP 417A 钻孔的一个样品点 (深度: 221.1 mbsf; Li 含量为 71.4×10^{-6})。

Fig.3 Variations of Li content (a) and $\delta^7\text{Li}$ values (b) with depth of low-temperature-altered basalts from ocean drilling cores compiled

The gray area in the figure represents fresh MORB (references [1,36]). The Li contents and $\delta^7\text{Li}$ values of low-temperature altered basalts are from references [1,16-18,54-55]. The sediment layer of each drilling core is thin, and the sediment/rock interface is 208 ~ 342m below the seafloor (mbsf). For the compiled dataset, the maximum depth at which alteration occurred is taken from DSDP Hole 417D (636 mbsf^[17]). To avoid over-compression of the scatter points, Figure 3a excludes one sample from DSDP Hole 417A (depth: 221.1 mbsf; Li content of 71.4×10^{-6}).

原因^[1]。至于蚀变玄武岩的 Li 同位素组成偏轻则被解释为是岩石与具有高 Li 含量但低 $\delta^7\text{Li}$ 值的古海水反应的结果, 并与开放的水文条件有关^[17]。

ODP 504B 和 ODP 896A 钻孔岩芯蚀变玄武岩的 Li 含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值都表现出随着蚀变程度增加而增高的趋势 (图 4), 但由于缺乏其他钻孔岩芯玄武岩蚀变程度的准确数据, 目前无法阐明低温玄武岩蚀变程度与 Li 同位素分馏的关系。

3 玄武岩高温蚀变过程中的 Li 同位素行为

3.1 高温蚀变过程中的 Li 元素迁移

玄武岩的高温蚀变作用通常发生在 70~600℃, 是指海水通过岩石裂隙渗透进入洋壳深部, 受到加热后在上升的过程中与围岩发生相互作用, 对围岩进行改造、形成次生矿物的过程。高温蚀变作用多发生在大洋中脊或板内靠近岩浆活动的区域, 其持续时间较短^[56], 形成中-高级变质相 (沸石相、绿片岩相和阳起石相)。在玄武岩高温蚀变过程中, 流

体中的 Mg 元素会被玄武岩吸收, 而 Ca 元素从玄武岩中浸出, 因此玄武岩的 MgO 和 CaO 含量之间通常表现出负相关性 (斜率为 -1)。此外, K、Si、B、Rb 等元素也会从岩石中浸出, 但后期的低温反应可能导致这些元素被再次吸收; 而 Na、Fe、Mn、Sr、Ba、Co 和 Ni 等元素的含量变化则非常依赖于反应条件 (例如温度、水-岩比值和局部岩性特征等^[57])。

由于玄武岩的高温蚀变作用以热液蚀变为主^[4], 其对 Li 元素行为的影响与低温海水蚀变有所不同。相较于新鲜 MORB, 在高温蚀变过程中, Li 会从岩石中浸出, 导致高温蚀变玄武岩出现 Li 亏损。例如, ODP 504B 钻孔岩芯的高温蚀变玄武岩的平均 Li 含量 (2.45×10^{-6}) 低于新鲜 MORB Li 含量的最低值 (3×10^{-6}) (图 5a)。

受到取样限制 (如水深、沉积物盖层厚度等), 关于大洋钻探钻孔岩芯中高温蚀变玄武岩的 Li 元素行为研究仅限于 ODP 504B、IODP 1256D 和 ODP 735B 等 3 个钻孔 (表 2), 每个钻孔岩芯的 Li 含量随深度的变化趋势也不相同 (图 5a)。IODP 1256D 钻孔中高温蚀变玄武岩的 Li 含量整体表现出随深度增加而降低的趋势, 这与 ODP 504B 钻孔的变化趋

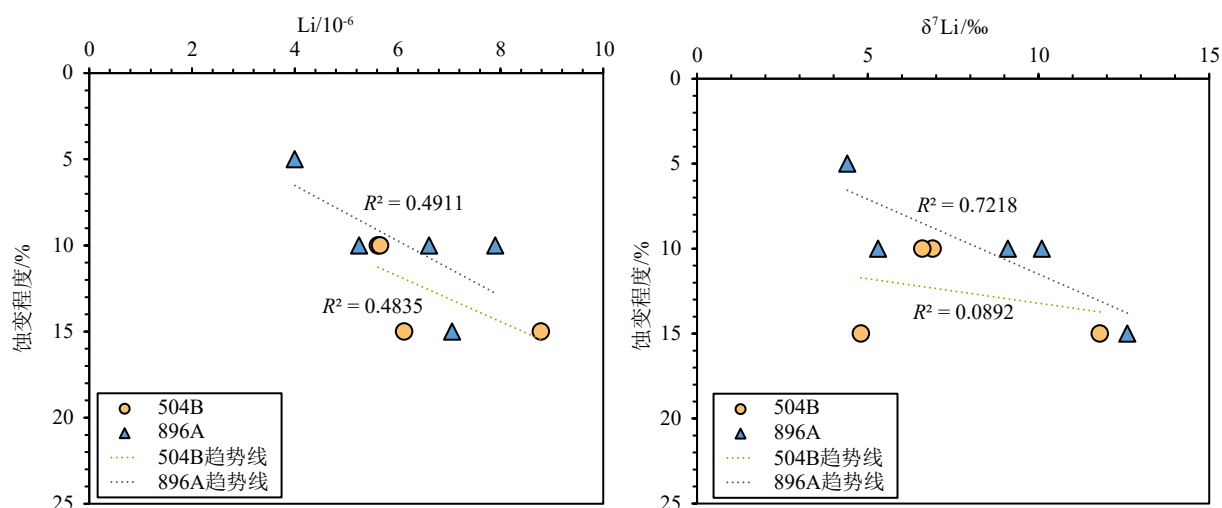


图 4 不同钻孔岩芯的低温蚀变玄武岩 Li 含量 (a)、 $\delta^7\text{Li}$ 值 (b) 随蚀变程度变化散点图

图中蓝色虚线代表 ODP 896A 钻孔的变化趋势线, 橙色虚线代表 ODP 504B 钻孔的变化趋势线。低温蚀变玄武岩 Li 含量和 $\delta^7\text{Li}$ 数据来自文献 [1]。

Fig.4 Variations of Li content (a) and $\delta^7\text{Li}$ value (b) of low-temperature-altered basalts with alteration degrees in two ocean drilling cores. The blue dashed line represents the regression line for ODP Hole 896A, and the orange dashed line is for ODP Hole 504B. The Li contents and $\delta^7\text{Li}$ values of low-temperature altered basalts are from reference [1].

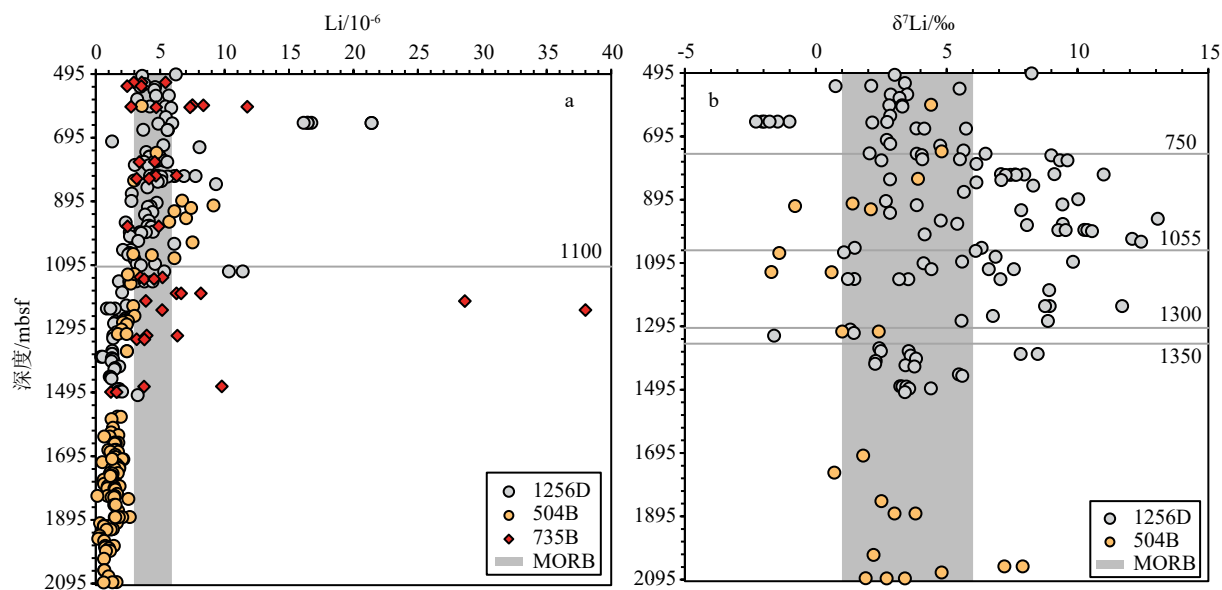


图 5 不同钻孔岩芯的高温蚀变玄武岩 Li 含量 (a) 与 $\delta^7\text{Li}$ (b) 随深度变化散点图

图中灰色区域代表新鲜 MORB, 数据来自文献 [1,36], 高温蚀变玄武岩 Li 含量和 $\delta^7\text{Li}$ 数据来自文献 [1,5,17,18,54-55]。3 个钻孔岩芯沉积层都较薄, 沉积物/岩石界面为 208 ~ 342 mbsf, 发生高温蚀变作用的最小深度在 IODP 1256D 495.86 mbsf [18]。此外, 图中灰色虚线指示了与变化趋势相关的关键深度。

Fig.5 Variations of Li content (a) and $\delta^7\text{Li}$ values (b) with depth for high-temperature-altered basalts from ocean drilling cores compiled. The gray area in the figure represents fresh MORB (references [1,36]). The Li contents and $\delta^7\text{Li}$ values of high-temperature-altered basalts are from references [1,5,17,18,54-55]. The sediment layer of each drilling core is thin, and the sediment/rock interface is 208 ~ 342 m below the seafloor (mbsf). For the compiled dataset, the minimum depth at which high-temperature alteration occurred is from IODP Hole 1256D (495.86 mbsf [18]).

势一致, 体现了随岩芯深度的增加蚀变温度升高对 Li 元素迁移的影响。其中, IODP 1256D 钻孔在深度 495~1 100 mbsf 时, 蚀变温度约为 70~250℃, 全

岩的 Li 含量平均值为 5.43×10^{-6} ; 当深度增加至 1 100 mbsf 以深, 蚀变温度升高 (>250℃), 出现绿泥石、阳起石、绿帘石和钠长石等高温蚀变绿片岩

表2 大洋钻探钻孔岩芯中高温蚀变玄武岩的Li含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值汇总
Table 2 Compilation of Li contents and $\delta^7\text{Li}$ values of high-temperature-altered basalts from ocean drilling cores

钻孔编号	Li含量/ 10^{-6}	平均Li含量/ 10^{-6}	$\delta^7\text{Li}$ 值/%	平均 $\delta^7\text{Li}$ 值/%	数据来源
IODP 1256D	0.86 ~ 21.4	4.56	-2.29 ~ 13.06	5.12	Gao等 ^[18]
ODP 504B	0.60 ~ 9.13	2.45	-1.70 ~ 7.90	2.50	Chan等 ^[1]
ODP 735B	1.18 ~ 38.00	5.61	-	-	Bach等 ^[5]

相的矿物,全岩的Li含量平均值降至 1.18×10^{-6} 。这是由于在玄武岩蚀变过程中,形成的黏土矿物在温度 $< 150^\circ\text{C}$ 的条件下,可以吸收海水中的Li^[1,51],造成全岩中的Li富集,但当蚀变温度高于黏土矿物的稳定温度(200°C)时,Li则会从玄武岩中浸出。此外,在IODP 1256D钻孔中约650 mbsf和850 mbsf处,ODP 504B钻孔中约907 mbsf处,由于存在局部的强烈热液蚀变和蒙皂石-绿泥石等次生矿物,出现了Li含量的显著增加^[1,18]。相比而言,ODP 735B钻孔的Li含量则表现出随深度增加而增高的趋势,这可能与低温蚀变作用的后期叠加有关^[5]。

3.2 高温蚀变过程中的Li同位素分馏

相对于新鲜MORB($\delta^7\text{Li}=1\text{‰} \sim 6\text{‰}$),IODP 1256D与ODP 504B钻孔岩芯的高温蚀变玄武岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值变化范围更大(IODP 1256D: $\delta^7\text{Li}=-2.29\text{‰} \sim 13.06\text{‰}$; ODP 504B: $\delta^7\text{Li}=-1.70\text{‰} \sim 7.90\text{‰}$)(图5b)。结合全岩的O同位素体系,高温蚀变玄武岩的Li同位素特征体现了蚀变温度和水-岩比值(w/r)对Li同位素分馏的共同影响。具体来说,IODP 1256D钻孔高温蚀变玄武岩在750 mbsf以浅,全岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $6.1\text{‰} \sim 9.2\text{‰}$,高于新鲜MORB($5.4\text{‰} \sim 6\text{‰}$),表明蚀变温度低于 250°C ,全岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值大部分落在新鲜MORB区域;随着深度增加,全岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值逐渐降低,在1100 mbsf左右, $\delta^{18}\text{O}$ 值由富集变为亏损,表明蚀变温度超过 250°C ,全岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值出现整体偏重的趋势。此外,随着深度的增加,蚀变环境的 w/r 值也发生了变化。例如,在750 mbsf以深,IODP 1256D钻孔高温蚀变玄武岩的全岩重Li同位素特征,指示了一个高温、以流体为主导的环境;而当深度至1300 mbsf,全岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值发生降低,表明渗透到席状岩墙深部的海水量迅速减少;在深度约1350 mbsf时,全岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值达到最低,指示了蚀变环境从流体为主($w/r > 1$)向以岩石为主($w/r < 1$)转变。而ODP 504B钻孔中高温蚀变玄武岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值则表现出随深度增加先降低后增高的趋势,即在846~1055 mbsf范围内,蚀变玄武岩具

有较轻的Li同位素组成($-0.8\text{‰} \sim 2.1\text{‰}$),而在1055 mbsf以深,全岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值随深度的降低,趋向于与新鲜MORB一致的Li同位素组成($1\text{‰} \sim 4.8\text{‰}$)。

关于ODP 504B钻孔中高温蚀变玄武岩Li同位素组成偏轻的原因,可能是玄武岩与热液流体($\delta^7\text{Li}=5\text{‰} \sim 7\text{‰}$)发生反应的结果^[1]。例如,在ODP 504B钻孔岩芯中,位于1063~1124 mbsf范围内的3个样品的 $\delta^7\text{Li}$ 值极低($-1.7\text{‰} \sim 0.6\text{‰}$),被解释为高温和低 w/r 值($0.1 \sim 1.5$)条件下,玄武岩与热液流体的相互作用形成绿片岩和亚角闪岩相岩石的结果。但需要指出的是,低温蚀变的后期叠加也可能导致全岩的Li同位素值异常偏高,例如ODP 504B钻孔岩芯中深度在约2053 mbsf深度的两个样品的 $\delta^7\text{Li}$ 值高达 $+7.9\text{‰}$ 。

此外,实验岩石学结果表明在流体温度 $> 350^\circ\text{C}$ 时,尽管地幔矿物之间Li的分馏程度非常微弱($< 2.00\text{‰}$)[^{11,26,58}],但流体-玄武岩相互作用过程中,次生矿物(绿泥石、石英)的形成对Li同位素行为有重要影响,这与低温蚀变作用相似。例如,Yu等^[59]发现高温蚀变玄武岩的低 $\delta^7\text{Li}$ 值(-4.3‰)与绿泥石形成温度(235°C)和绿泥石含量(25.1%)都具有极高的相关系数($R^2 > 0.82$)。而且,蚀变温度对Li同位素分馏程度的影响也从一系列的模拟实验中得到证实。例如,Lynton等^[60]在石英与流体反应实验中发现随着温度的升高,Li同位素的分馏程度升高:当温度为 400°C 时,石英的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 5.8‰ ,流体的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 0.7‰ ;当温度为 500°C 时,石英的 $\delta^7\text{Li}$ 值增高至 11.5‰ ,而流体的 $\delta^7\text{Li}$ 值降低为 -0.6‰ 。Yang等^[61]对流体包裹体中的石英-流体之间的Li同位素研究也取得了相似结果,得出了Li同位素分馏值(即 $\Delta\delta^7\text{Li}_{\text{石英-流体}}$:Li同位素在石英和流体中的 $\delta^7\text{Li}$ 值之差)与温度之间的关系式: $\Delta\delta^7\text{Li}_{\text{石英-流体}} = -8.9382 \times 1000/T + 22.22 (R^2 = 0.98; 175 \sim 340^\circ\text{C})$ 。另一方面,Verney-Carron等^[62]提出,在低温($T < 20^\circ\text{C}$)条件下,Li扩散程度较低($< 1.0\text{‰}$),但在中高温下($50 \sim 100^\circ\text{C}$),Li扩散程度逐渐提高

(约 1.50‰); 但当温度超过 100℃ 时, Li 的扩散程度尚不明确^[39,63]。因此, 在高级变质过程中, Li 的扩散可能非常迅速, 其产生的动力分馏不可忽视。此外, 与低温蚀变作用不同, ODP 504B 和 ODP 735B 钻孔高温蚀变玄武岩的 Li 含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值与蚀变程度并未显示任何相关性(图 6)。

4 深海橄榄岩蛇纹石化过程中的 Li 同位素行为

深海橄榄岩的蛇纹石化过程主要是指超镁铁质岩石与流体在 500℃ 以下和 0.2~7 GPa 压力^[64-65]环境下的相互作用, 形成的次生矿物主要包括蛇纹石、磁铁矿、滑石、水镁石、透闪石等^[66]。它是海洋岩石圈与水圈相互作用的重要组成部分, 对蚀变玄武质洋壳的 Li 收支及同位素组成可能会造成一定程度的影响^[18-21]。

与新鲜橄榄岩相比, 蛇纹石化橄榄岩的 Li 含量变化范围较大($(1\sim 3)\times 10^{-6}$ vs $(0.6\sim 8.2)\times 10^{-6}$)^[19,21]。不同钻孔岩芯的蛇纹石化橄榄岩 Li 含量与深度(即与水-岩反应界面的距离)变化趋势不同, 其中 ODP 1272A 钻孔的蛇纹石化橄榄岩 Li 含量随深度增加而明显增高, 但 ODP 1274A 钻孔的 Li 含量随深度变化趋势不明显(图 7a)。蛇纹石化过程造成的 Li 含量变化可能与蚀变温度有关, Decitre 等^[19]研究西印度洋脊(SWIR)蛇纹石化橄榄岩时发现, 在较

低温度下形成(112~155℃)的橄榄岩 Li 含量较高(高达 8.2×10^{-6}), 而在相对高温的条件下(240~360℃)形成的橄榄岩 Li 含量非常低(0.6×10^{-6})。这个结论与 Hansen 等^[67]之后的实验研究结果一致, 即在压力约 40 MPa 的条件下, 新鲜橄榄岩($1.6\ \mu\text{g/g}$)与流体($0.2\sim 0.5\ \mu\text{g/g}$)发生反应, 形成的蛇纹石化橄榄岩的 Li 含量随着温度升高而降低(温度 = 100℃ 时: $2.1\ \mu\text{g/g}$; 温度 = 200℃ 时: $0.77\ \mu\text{g/g}$)。另一方面, 热液喷口流体的 Li 含量($(6\sim 9)\times 10^{-6}$)远高于海水(0.19×10^{-6}), 因此蛇纹石化橄榄岩中较高的 Li 含量也可能是橄榄岩与热液流体而非海水反应的结果^[19], 即蛇纹石化过程造成的 Li 含量变化也可能与反应流体中的 Li 含量相关。

此外, Vils 等^[21]发现, 与蛇纹石化程度较低的 ODP 1274A 钻孔橄榄岩相比, 几乎完全蛇纹石化的 ODP 1272A 钻孔橄榄岩却显示出相对较低的 Li 含量(图 7a), 因此推断蛇纹石化过程会导致橄榄岩 Li 含量降低。与前者相反, Decitre 等^[19]却发现西南印度洋脊(SWIR)蛇纹石化橄榄岩的 Li 含量随蛇纹石化程度增加而增高(图 8a)。

如前所述, 深海橄榄岩蛇纹石化过程会造成 Li 元素迁移, 已有的研究表明该过程同样会导致 Li 同位素分馏(图 7b 和图 8b), 深海蛇纹石化橄榄岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值的变化范围($-28.46\text{‰}\sim 14.20\text{‰}$)远大于新鲜橄榄岩($-5.47\text{‰}\sim 4.42\text{‰}$)^[19,22]。关于橄榄岩蛇纹石化过程导致 Li 同位素分馏的原因可能有多

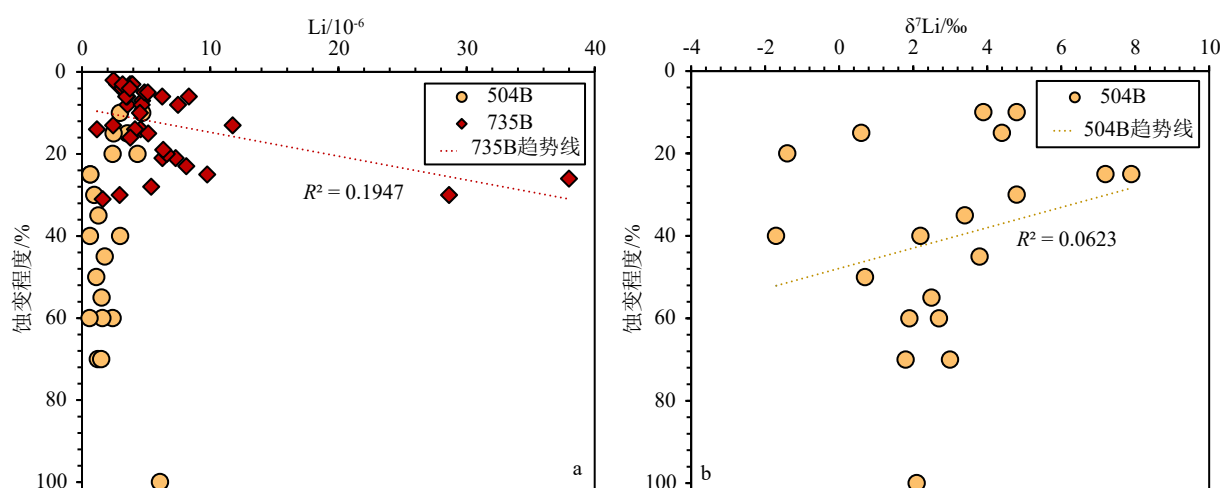


图 6 不同钻孔岩芯高温蚀变玄武岩 Li 含量 (a) 与 $\delta^7\text{Li}$ (b) 随蚀变程度变化散点图

图中暗红色虚线代表 ODP 735B 钻孔的变化趋势线, 橙色代表 ODP 504B 钻孔的变化趋势线。高温蚀变玄武岩 Li 含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值来自文献 [1,5]。

Fig.6 Variations of Li content (a) and $\delta^7\text{Li}$ (b) with alteration degrees of high temperature-altered basalts from two ocean drilling cores

The dark red dashed line in the figure represents the regression line for ODP Hole 735B, and the orange dashed line is for ODP Hole 504B. The Li contents and $\delta^7\text{Li}$ values of high-temperature-altered basalts are from references [1,5].

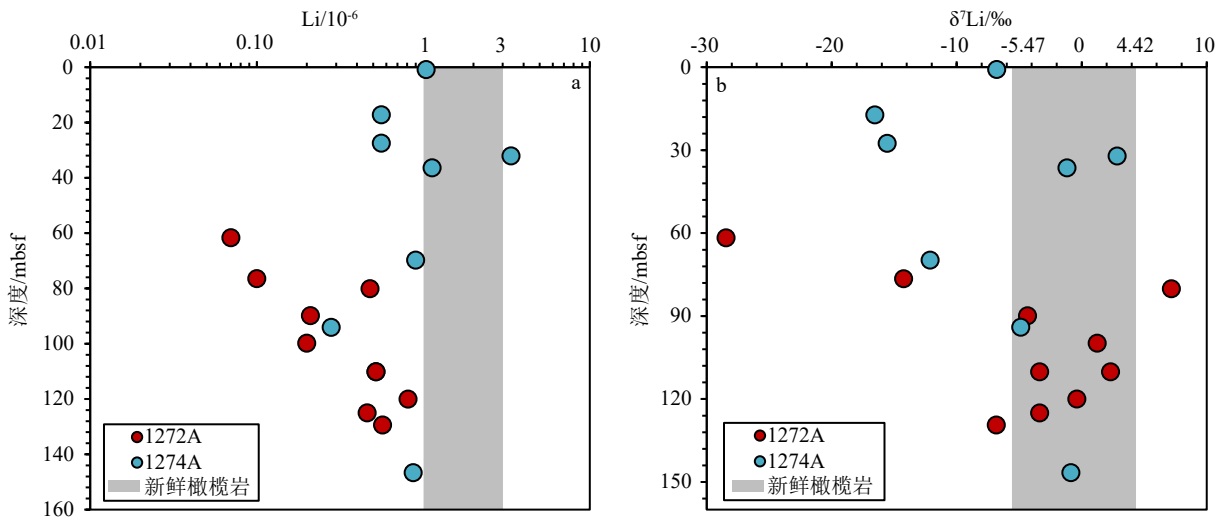


图 7 ODP 1272A、1274A 钻孔岩芯蛇纹石化橄榄岩 Li 含量 (a) 与 $\delta^7\text{Li}$ (b) 随深度变化散点图

图中灰色区域代表新鲜橄榄岩, 数据来自文献 [18-21]; 蛇纹石化橄榄岩 Li 含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值来自文献 [21,22]。其中图 a 横坐标采取对数坐标。

Fig.7 Variations of Li content (a) and $\delta^7\text{Li}$ values (b) with depth of serpentinized peridotites from ODP Hole 1272A and Hole 1274A

The gray area in the figure represents fresh peridotites (references [18-21]). The Li contents and $\delta^7\text{Li}$ values of serpentinized peridotites are from references [21-22]. The horizontal coordinates of Figure 7a are in logarithmic scales.

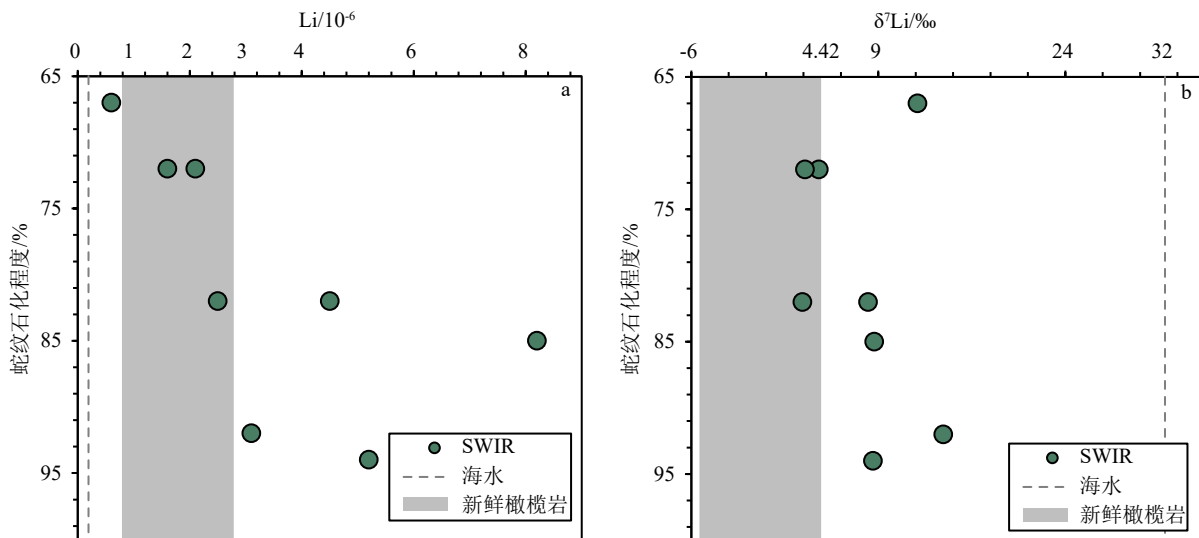


图 8 西南印度洋脊 (SWIR) 蛇纹石化橄榄岩 Li 含量 (a) 与 $\delta^7\text{Li}$ (b) 随蛇纹石化程度变化散点图

图中灰色区域代表新鲜橄榄岩, 数据来自文献 [19,22]; 黑色虚线代表海水中的 Li 含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值, 数据来自文献 [22,28]; 蛇纹石化橄榄岩 Li 含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值来自文献 [19]。

Fig.8 Scatter plots of Li content (a) and $\delta^7\text{Li}$ values (b) of with serpentinization degrees for serpentinized peridotites from the Southwest Indian Ridge (SWIR)

The gray area in the figure represents fresh peridotites (references [19,22]). The black dashed line represents the Li content and $\delta^7\text{Li}$ value of seawater (references [22,28]). The Li contents and $\delta^7\text{Li}$ values of serpentinized peridotites are from reference [19].

种。Decitre 等^[19]发现 SWIR 蛇纹石化橄榄岩的全岩 $\delta^7\text{Li}$ 值为 2.9‰~14.2‰^[19], 蛇纹石矿物 $\delta^7\text{Li}$ 值的变化范围则较大(-18.65‰~27.00‰), 他们推测蛇纹石优先吸收⁶Li, 会导致矿物中的 Li 同位素变轻和流体中的 Li 同位素变重, 富重 Li 的流体与橄榄岩进一步反应最终造成蛇纹石化橄榄岩全岩的

Li 同位素组成偏重。

蚀变温度、蛇纹石矿物相以及水-岩比值等也都可能会造成深海橄榄岩蛇纹石化过程中的 Li 同位素分馏。例如, Hansen 等^[67]的橄榄岩-流体反应实验结果说明, 蚀变温度对蛇纹石化过程中 Li 同位素的分馏存在影响, 即在压力约 40 MPa 的条件下,

新鲜橄榄岩($\delta^7\text{Li} = 5.3\%$)与流体($\delta^7\text{Li} = 55\%$)发生反应,当温度为 100°C 时,所形成的蛇纹石化橄榄岩 $\delta^7\text{Li}$ 值为 16.76% ;当温度为 200°C 时,所形成的蛇纹石化橄榄岩 $\delta^7\text{Li}$ 值为 15.70% ;而当温度大于 200°C 时,所形成的蛇纹石化橄榄岩 $\delta^7\text{Li}$ 值增高到 19.74% 。蛇纹石化次生矿物相也可能造成 Li 同位素分馏。通常轻同位素 ^6Li 会优先进入具有更高配位数的矿物(例如具有六次配位数的利蛇纹石和叶蛇纹石和纤蛇纹石),因此,矿物的配位数越高, Li 同位素组成越轻^[68]。另一方面,纤蛇纹石的特殊结构(复合纳米管),会被重同位素 ^7Li 优先占据^[69]。此外, Vils 等^[22] 利用水-岩相互作用过程中流体和岩石(平衡)同位素演化模型,发现在蛇纹石化过程中,较高的水-岩比值($w/r > 1$)会导致蛇纹岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值发生变化。

从 Li 同位素组成与蛇纹石化程度关系来看(图 8b), SWIR 蛇纹石化橄榄岩 $\delta^7\text{Li}$ 值整体表现出随蛇纹石化程度增加而增大的趋势。虽然 ODP 1272A 钻孔岩芯的橄榄岩蛇纹石化程度高于 ODP 1274A,但其 $\delta^7\text{Li}$ 值与蛇纹岩化程度并没有明显的相关性,只是变化范围更大(ODP 1272A: $-28.46\% \sim 7.17\%$; ODP 1274A: $-16.55\% \sim 2.84\%$)(图 8b);而且,这两个钻孔岩芯的橄榄岩并没有蛇纹石化程度的定量数据,无法判定蛇纹石化程度与 Li 同位素分馏的关系。

5 结语与展望

认识海底表面及洋壳内部的水-岩相互作用是了解海底热液循环过程、探讨全球尺度地球深部和浅部物质交换的前提。随着质谱测试技术的发展,实验岩石学和理论计算模型工作的推进,关于洋壳蚀变过程的 Li 同位素行为已经取得了许多认识。但由于蚀变洋壳的测试数据仍很匮乏,已有 Li 元素和同位素数据解释存在较大争议,导致对洋壳蚀变过程中 Li 元素迁移和同位素分馏机制尚未达成共识。例如,在低温蚀变过程中,蒙脱石、绿泥石类次生矿物的形成会导致蚀变玄武岩中的 Li 元素发生富集^[1,17-18],但 Li 从斜长石向流体中的扩散却会造成玄武岩中 Li 的亏损^[15];而在高温蚀变过程中, Li 的浸出会导致蚀变玄武岩中的 Li 元素亏损^[1,18],后期叠加的低温蚀变作用又会造成 Li 的富集^[15],因此,洋壳蚀变过程中 Li 元素的迁移规律及机制还需要更多的模拟实验以及天然样品测试加以论证和解释。已有的研究工作表明次生矿物沉淀、环境温度

及水文条件、水-岩比、蚀变程度等都和蚀变洋壳的 Li 同位素比值存在一定的相关性,但每个因素对 Li 同位素分馏的影响程度和相关机制仍有待进一步验证。此外,实验岩石学的结果表明在高温蚀变过程中($70 \sim 600^\circ\text{C}$),高温蚀变矿物(绿泥石^[59]、石英^[60-61])与流体之间的反应、Li 在高温时的扩散作用^[39,63]都会导致 Li 同位素分馏,但由于高温蚀变次生矿物的 Li 同位素测试数据有限,动力学扩散对高温蚀变过程中 Li 同位素分馏的影响程度也尚不明确。在深海橄榄岩蛇纹石化过程中, Li 元素可以发生迁移并出现一定程度的同位素分馏^[19-22],目前已经发现的影响因素包括温度、反应流体组成、Li 在蛇纹石类矿物的分配、水-岩比值等,但各因素之间的相互制约以及对 Li 同位素行为的影响也需要更多的研究工作^[19-22]。

在今后开展洋壳蚀变过程中 Li 同位素行为的研究时,建议强化以下几个方面工作:

(1)继续完善 Li 储库和提高分析测试精度:随着质谱分析测试技术的提高,海底玄武岩 Li 同位素组成的测试数据逐渐增多,但是与传统的放射性同位素(Sr、Nb、Pb、Hf)数据相比,蚀变洋壳样品的 Li 同位素数据仍较少,大部分样品没有完整的数据集可以与其他元素进行相关性研究。此外,微区原位的测试技术可以大幅度减少样品的消耗(甚至无损),同时减少消解和提纯等过程造成的质量分馏,但利用 LA-ICP-MS 或者 SIMS 进行全岩样品 Li 同位素分析测试的精度仍然较差($2\sigma=1\%$);而且对于单矿物来说,测试所需的标样物质也有限,只有橄榄石、辉石、锆石等少数单矿物标样物质^[25]。因此,仍需要提高微区原位测试技术的分析精度,开发更多的标样物质。

(2)加强不同空间尺度下的 Li 同位素研究:目前已有的 Li 同位素组成数据大多为全岩数据,单矿物及包裹体的同位素微区原位的分析数据仍有待加强。结合全岩数据以及单矿物的原位微区数据^[25],才有可能深入探讨绿泥石^[59]、蛇纹石类矿物^[67]等次生矿物对洋壳蚀变过程中 Li 同位素分馏的影响及机制。

(3)关注动力学分馏对高温蚀变过程中 Li 同位素行为的影响:除了平衡分馏,在温度 $> 350^\circ\text{C}$ 时, Li 元素在高级变质过程中扩散可能非常迅速,通过扩散产生的同位素分馏不可忽视。通过更多的实验工作揭示 Li 在不同次生矿物的扩散速率^[70-71],探讨 Li 的扩散机制,将有助于更好的解释水-岩相互作用中 Li 元素含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值变化,揭示洋壳蚀变过

程的持续时间。

(4)开展Li同位素与其他同位素体系的联合使用:近年来,针对蚀变洋壳金属稳定同位素特征的研究日益增加,通过与其他同位素体系联用,可以更好约束Li同位素分馏的控制因素,进而建立海底热液循环系统的演化模型。例如,通过与成熟的流体示踪指标Sr同位素的联用^[17-18],可以限定或模拟蚀变流体组成、蚀变程度、水-岩比等对Li同位素分馏的影响。通过与对蚀变温度变化极其敏感的O同位素联用^[1,17-18],可以定量的约束温度对Li同位素分馏的影响。通过与同样具有流体活动性,但赋存于碳酸盐矿物中的Mg同位素联用^[72-73],可以判定次生碳酸盐矿物对Li同位素分馏的影响。通过与对氧化还原程度敏感的Cu-Zn同位素联用,可以限定硫化物溶解对Li同位素分馏的影响^[74]。通过与流体活动性更强,且在较低水-岩比值(w/r 约为1)时出现明显分馏的B同位素联用^[22],可以排除海底风化影响,约束深海橄榄岩蛇纹石化过程对Li同位素分馏的影响。

参考文献 (References)

- [1] Chan L H, Leeman W P, You C F. Lithium isotopic composition of Central American volcanic arc lavas: implications for modification of subarc mantle by slab-derived fluids: correction [J]. *Chemical Geology*, 2002, 182 (2-4): 293-300.
- [2] Alt J C, Laverne C, Coggon R M, et al. Subsurface structure of a submarine hydrothermal system in ocean crust formed at the East Pacific Rise, ODP/IODP Site 1256 [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11 (10): Q10010.
- [3] Zhang G L, Smith-Duque C. Seafloor basalt alteration and chemical change in the ultra thinly sedimented South Pacific [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2014, 15 (7): 3066-3080.
- [4] Thompson G. Metamorphic and hydrothermal processes: basalt-seawater interactions[M]//Floyd P A. *Oceanic Basalts*. Dordrecht: Springer, 1991: 148-173.
- [5] Bach W, Alt J C, Niu Y L, et al. The geochemical consequences of late-stage low-grade alteration of lower ocean crust at the SW Indian Ridge: results from ODP Hole 735B (Leg176) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (19): 3267-3287.
- [6] Rudnick R L, Nakamura E. Preface to "Lithium isotope geochemistry" [J]. *Chemical Geology*, 2004, 212 (1-2): 1-4.
- [7] Hathorne E C, James R H. Temporal record of lithium in seawater: a tracer for silicate weathering? [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 246 (3-4): 393-406.
- [8] Misra S, Froelich P N. Lithium isotope history of Cenozoic seawater: changes in silicate weathering and reverse weathering [J]. *Science*, 2012, 335 (6070): 818-823.
- [9] Tomascak P B, Magna T, Dohmen R. *Advances in Lithium Isotope Geochemistry*[M]. Cham: Springer, 2016.
- [10] Elliott T, Jeffcoate A, Bouman C. The terrestrial Li isotope cycle: light-weight constraints on mantle convection [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 220 (3-4): 231-245.
- [11] Seitz H M, Brey G P, Lahaye Y, et al. Lithium isotopic signatures of peridotite xenoliths and isotopic fractionation at high temperature between olivine and pyroxenes [J]. *Chemical Geology*, 2004, 212 (1-2): 163-177.
- [12] Pistiner J S, Henderson G M. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 214 (1-2): 327-339.
- [13] Millot R, Scaillet B, Sanjuan B. Lithium isotopes in island arc geothermal systems: Guadeloupe, Martinique (French West Indies) and experimental approach [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74 (6): 1852-1871.
- [14] Liu J Y, Liu Q Y, Meng Q Q, et al. The distribution of lithium in nature and the application of lithium isotope tracing [J]. *IOP Conference Series:Earth and Environmental Science*, 2020, 600: 012018.
- [15] 汤艳杰, 张宏福, 英基丰. 锂同位素分馏机制讨论[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2009, 34 (1): 43-55. [TANG Yanjie, ZHANG Hongfu, YING Jifeng. Discussion on fractionation mechanism of lithium isotopes [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2009, 34 (1): 43-55.]
- [16] Brant C, Coogan L A, Gillis K M, et al. Lithium and Li-isotopes in young altered upper oceanic crust from the East Pacific Rise [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 96: 272-293.
- [17] Seyedali M, Coogan L A, Gillis K M. Li-isotope exchange during low-temperature alteration of the upper oceanic crust at DSDP Sites 417 and 418 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 294: 160-173.
- [18] Gao Y, Vils F, Cooper K M, et al. Downhole variation of lithium and oxygen isotopic compositions of oceanic crust at East Pacific Rise, ODP Site 1256 [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2012, 13 (10): Q10001.
- [19] Decitre S, Deloule E, Reisberg L, et al. Behavior of Li and its isotopes during serpentinization of oceanic peridotites [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2002, 3 (1): 1-20.
- [20] Lee C T A, Oka M, Luffi P, et al. Internal distribution of Li and B in serpentinites from the Feather River Ophiolite, California, based on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2008, 9 (12): Q12011.
- [21] Vils F, Pelletier L, Kalt A, et al. The Lithium, Boron and Beryllium content of serpentinized peridotites from ODP Leg 209 (Sites 1272A and 1274A): Implications for lithium and boron budgets of oceanic lithosphere [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72 (22): 5475-5504.
- [22] Vils F, Tonarini S, Kalt A, et al. Boron, lithium and strontium isotopes as tracers of seawater-serpentinite interaction at Mid-Atlantic ridge, ODP Leg 209 [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 286 (3-4): 414-425.
- [23] Sahoo S K, Masuda A. Precise determination of lithium isotopic composition by thermal ionization mass spectrometry in natural samples

- such as seawater [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 370(2-3): 215-220.
- [24] Moriguti T, Nakamura E. High-yield lithium separation and the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples [J]. *Chemical Geology*, 1998, 145(1-2): 91-104.
- [25] 李献华, 刘宇, 汤艳杰, 等. 离子探针Li同位素微区原位分析技术与应用[J]. *地学前缘*, 2015, 22(5): 160-170. [LI Xianhua, LIU Yu, TANG Yanjie, et al. In situ Li isotopic microanalysis using SIMS and its applications [J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, 22(5): 160-170.]
- [26] Tomascak P B, Tera F, Helz R T, et al. The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation: new measurements by multi-collector sector ICP-MS [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(6): 907-910.
- [27] Magna T, Wiechert U H, Halliday A N. Low-blank isotope ratio measurement of small samples of lithium using multiple-collector ICPMS [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2004, 239(1): 67-76.
- [28] Millot R, Guerrot C, Vigier N. Accurate and high-precision measurement of lithium isotopes in two reference materials by MC-ICP-MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28(1): 153-159.
- [29] Le Roux P J. Lithium isotope analysis of natural and synthetic glass by laser ablation MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(7): 1033-1038.
- [30] Xu R, Liu Y S, Tong X R, et al. In-situ trace elements and Li and Sr isotopes in peridotite xenoliths from Kuandian, North China Craton: insights into Pacific slab subduction-related mantle modification [J]. *Chemical Geology*, 2013, 354: 107-123.
- [31] Li X H, Li Q L, Liu Y, et al. Further characterization of M257 zircon standard: a working reference for SIMS analysis of Li isotopes [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(2): 352-358.
- [32] Bell D R, Hervig R L, Buseck P R, et al. Lithium isotope analysis of olivine by SIMS: calibration of a matrix effect and application to magmatic phenocrysts [J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(1-2): 5-16.
- [33] Flesch G D, Anderson A J Jr, Svee H J. A secondary isotopic standard for ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ determinations [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1973, 12(3): 265-272.
- [34] Kasemann S A, Jeffcoate A B, Elliott T. Lithium isotope composition of basalt glass reference material [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(16): 5251-5257.
- [35] Michiels E, De Bièvre P. Absolute isotopic composition and the atomic weight of a natural sample of lithium [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1983, 49(2): 265-274.
- [36] Tang Y J, Zhang H F, Ying J F. A brief review of isotopically light Li—a feature of the enriched mantle? [J]. *International Geology Review*, 2010, 52(9): 964-976.
- [37] Chan L H, Edmond J M, Thompson G, et al. Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 108(1-3): 151-160.
- [38] Tang Y J, Zhang H F, Ying J F. Review of the lithium isotope system as a geochemical tracer [J]. *International Geology Review*, 2007, 49(4): 374-388.
- [39] Parkinson I J, Hammond S J, James R H, et al. High-temperature lithium isotope fractionation: insights from lithium isotope diffusion in magmatic systems [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 257(3-4): 609-621.
- [40] You C F, Chan L H. Precise determination of lithium isotopic composition in low concentration natural samples [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(5): 909-915.
- [41] Tomascak P B. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 153-195.
- [42] Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, et al. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(20): 4167-4178.
- [43] Zack T, Tomascak P B, Rudnick R L, et al. Extremely light Li in orogenic eclogites: the role of isotope fractionation during dehydration in subducted oceanic crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 208(3-4): 279-290.
- [44] Wunder B, Meixner A, Romer R L, et al. Lithium isotope fractionation between Li-bearing staurolite, Li-mica and aqueous fluids: an experimental study [J]. *Chemical Geology*, 2007, 238(3-4): 277-290.
- [45] Bouman C, Elliott T, Vroon P Z. Lithium inputs to subduction zones [J]. *Chemical Geology*, 2004, 212(1-2): 59-79.
- [46] Leeman W P, Tonarini S, Chan L H, et al. Boron and lithium isotopic variations in a hot subduction zone—the southern Washington Cascades [J]. *Chemical Geology*, 2004, 212(1-2): 101-124.
- [47] Karson J A. Geologic structure of the uppermost oceanic crust created at fast-to intermediate-rate spreading centers [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2002, 30: 347-384.
- [48] Michibayashi K, Tominaga M, Ildefonse B, et al. What lies beneath: the formation and evolution of oceanic lithosphere [J]. *Oceanography*, 2019, 32(1): 138-149.
- [49] Honnorez J. The aging of the oceanic crust at low temperature [M]// Emiliani C. *The Sea*, Vol. 7. New York: John Wiley and Sons, 1981: 525-587.
- [50] Seitz H M, Woodland A B. The distribution of lithium in peridotitic and pyroxenitic mantle lithologies—an indicator of magmatic and metasomatic processes [J]. *Chemical Geology*, 2000, 166(1-2): 47-64.
- [51] Pichler T, Ridley W I, Nelson E. Low-temperature alteration of dredged volcanics from the southern Chile Ridge: additional information about early stages of seafloor weathering [J]. *Marine Geology*, 1999, 159(1-4): 155-177.
- [52] James R H, Allen D E, Seyfried W E Jr. 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*, 2003, 67(4): 681-691.
- [53] Böhlke J K, Honnorez J, Honnorez-Guerstein B M, et al. Heterogeneous alteration of the upper oceanic crust: correlation of rock chemistry, magnetic properties, and O isotope ratios with alteration patterns in basalts from site 396B, DSDP [J]. *Journal of Geophysical*

- Research:Solid Earth*, 1981, 86 (B9): 7935-7950.
- [54] Mengel K, Hoefs J. Li-¹⁸O-SiO₂ systematics in volcanic rocks and mafic lower crustal granulite xenoliths [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1990, 101 (1): 42-53.
- [55] Zuleger E, Alt J C, Erzinger J, et al. Data-report: trace-element geochemistry of the lower sheeted dike complex, hole 504B (Leg 140) [J]. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 1996, 148: 455-466.
- [56] Browne P R L. Hydrothermal alteration in active geothermal fields [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1978, 6: 229-248.
- [57] Humphris S E, Thompson G. Trace element mobility during hydrothermal alteration of oceanic basalts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42 (1): 127-136.
- [58] Wunder B, Meixner A, Romer R L, et al. Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2006, 151 (1): 112-120.
- [59] Yu C L, Xiao Y L, Wang Y Y, et al. Lithium isotopic compositions of Mesozoic and Cenozoic basalts from South-Eastern China: implications for extremely low $\delta^7\text{Li}$ of continental-type eclogites [J]. *Frontiers in Earth Science*, 2022, 10: 844353.
- [60] Lynton S J, Walker R J, Candela P A. Lithium isotopes in the system Qz-Ms-fluid: an experimental study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69 (13): 3337-3347.
- [61] Yang D, Hou Z Q, Zhao Y, et al. Lithium isotope traces magmatic fluid in a seafloor hydrothermal system [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 13812.
- [62] Verney-Carron A, Vigier N, Millot R. Experimental determination of the role of diffusion on Li isotope fractionation during basaltic glass weathering [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 (12): 3452-3468.
- [63] Marschall H R, Tang M. High-temperature processes: is it time for lithium isotopes? [J]. *Elements*, 2020, 16 (4): 247-252.
- [64] Niu Y L. Bulk-rock major and trace element compositions of abyssal peridotites: Implications for mantle melting, melt extraction and post-melting processes beneath Mid-Ocean Ridges [J]. *Journal of Petrology*, 2004, 45 (12): 2423-2458.
- [65] Mével C. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges [J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2003, 335 (10-11): 825-852.
- [66] McCollom T M, Shock E L. Fluid-rock interactions in the lower oceanic crust: thermodynamic models of hydrothermal alteration [J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 1998, 103 (B1): 547-575.
- [67] Hansen C T, Meixner A, Kasemann S A, et al. New insight on Li and B isotope fractionation during serpentinization derived from batch reaction investigations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 217: 51-79.
- [68] Wunder B, Meixner A, Romer R L, et al. Li-isotope fractionation between silicates and fluids: Pressure dependence and influence of the bonding environment [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2011, 23 (3): 333-342.
- [69] Wunder B, Deschamps F, Watenphul A, et al. The effect of chrysotile nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2010, 159 (6): 781-790.
- [70] Dohmen R, Kasemann S A, Coogan L, et al. Diffusion of Li in olivine. Part I: experimental observations and a multi species diffusion model [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74 (1): 274-292.
- [71] Richter F, Watson B, Chaussidon M, et al. Lithium isotope fractionation by diffusion in minerals. Part 1: pyroxenes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 126: 352-370.
- [72] 陈洁, 龚迎莉, 陈露, 等. 镁同位素地球化学研究新进展及其在碳酸岩研究中的应用 [J]. *地球科学*, 2021, 46 (12): 4366-4389. [CHEN Jie, GONG Yingli, CHEN Lu, et al. New advances in magnesium isotope geochemistry and its application to carbonatite rocks [J]. *Earth Science*, 2021, 46 (12): 4366-4389.]
- [73] Huang J, Ke S, Gao Y J, et al. Magnesium isotopic compositions of altered oceanic basalts and gabbros from IODP site 1256 at the East Pacific Rise [J]. *Lithos*, 2015, 231: 53-61.
- [74] Huang J, Liu S A, Gao Y J, et al. Copper and zinc isotope systematics of altered oceanic crust at IODP Site 1256 in the eastern equatorial Pacific [J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 2016, 121 (10): 7086-7100.