

编号 0258-7106(2010)05-0827-16

锂同位素分析方法及其在大陆裂谷环境碳酸岩研究中的应用*

苏媛娜^{1,2}, 李真真^{2,3}, 田世洪^{2,4**}, 侯增谦⁵, 侯可军^{2,4}, 高延光⁶,
李延河^{2,4}, 杨竹森²

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

摘要 锂同位素在地质学、地球化学研究中有着广阔的应用前景, 壳-幔相互作用过程的锂同位素地球化学研究已经成为近年来国际上研究的热点之一。锂同位素在自然界中的变化较大, $\delta^7\text{Li}$ 值为 $-45\text{‰} \sim +45\text{‰}$ 。锂同位素分析手段目前主要有 TIMS、Ion Probe、SIMS、MC-ICPMS 等 4 种技术, 其中 MC-ICPMS 仪器的出现, 使锂同位素发展速度明显加快。自然界中很多地质作用过程均能使锂同位素发生分馏。目前, 锂同位素已在陨石和宇宙化学、陆壳风化过程、洋壳热液活动及蚀变、板块俯冲及壳幔物质循环、地表水地球化学、卤水来源与演化、热液成矿作用等领域的研究中取得了显著成效, 并将成为地球科学中具有巨大应用前景的一种新的地球化学手段。文章对锂同位素在大陆裂谷环境碳酸岩研究中的应用作了较全面介绍, 内容包括研究意义、锂含量和锂同位素组成以及取得的主要认识, 比如蚀变作用、岩浆分异作用、地壳同化作用和扩散分馏作用均未对碳酸岩、硅酸盐的锂同位素组成造成影响, 俯冲作用和地壳循环均没有明显影响地幔的锂同位素组成, 地幔温度条件下锂扩散模拟表明地幔中的锂更均一等等。最后简单对比了大陆裂谷环境和碰撞造山环境两类碳酸岩在锂同位素组成上的差别。

关键词 地球化学, 锂同位素, 分析方法, 碳酸岩, 地质应用

中图分类号: S18.71

文献标志码: A

Lithium isotope: Analytical methods and its application to carbonatite in continental rift environment

SU AiNa^{1,2}, LI ZhenZhen^{2,3}, TIAN ShiHong^{2,4}, HOU ZengQian⁵, HOU KeJun^{2,4}, GAO YanGuang⁶,
LI YanHe^{2,4} and YANG ZhuSen²

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

Abstract

As a useful geochemical tracer, the lithium isotope system has been used to study some important geological

* 本文得到国家自然科学基金面上与青年基金(40973013 和 40603012) 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(K0802) 国土资源大调查项目(12120108160) 公益性行业科研专项(201011027) 中国地质科学院实验室基金(2009-SYS-06) 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室资金(13-7-5) 和东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室(081206) 的联合资助

第一作者简介 苏媛娜, 女, 1984 年生, 硕士, 主要从事同位素地球化学学习和研究工作。Email: aina.su@163.com

** 通讯作者 田世洪, 男, 1973 年生, 博士, 副研究员, 主要从事矿床学和同位素地球化学研究。Email: s.h.tian@163.com

收稿日期 2009-12-14; 改回日期 2010-03-29。李德先编辑。

or geochemical problems. Recently, the research on Li isotope has become one of the most fast developing fields in the study of crust-mantle interaction. Lithium isotopes show considerable $\delta^7\text{Li}$ variation in nature from -45% to $+45\%$. At present, the analytical methods of lithium isotopic systematics mainly include TIMS, Ion Probe, SIMS and MC-ICPMS, and the advent of MC-ICPMS accelerates their applications in geology. Lithium isotope can be readily fractionated during geological processes in nature. Therefore, the application of lithium isotopic system has significant importance in the fields of meteorolite and cosmochemistry, continental crust weathering process, oceanic crust thermal activity and alteration, continental plate diving and crust-mantle material recycle, surface water geochemistry, halogenic water origin and evolution, and thermal ore mineralization. This technique will thus surely become a useful geochemical tool in the Earth sciences. This paper gives a detailed review of the application of lithium isotopic method to carbonatite in the continental rift environment in the aspects of its scientific value, lithium concentrations and isotopic compositions and the main understanding obtained. It is found that alteration, magmatic differentiation, crustal assimilation and diffusional fractionation have no effects on lithium isotopic compositions of carbonatite and silicate rocks. Modeling of Li diffusion at mantle temperatures suggests that limited $\delta^7\text{Li}$ variation in the mantle with time reflects the more effective homogenization of Li in the mantle, which may also explain the fact why there is little overall deviation of $\delta^7\text{Li}$ values of mantle-derived material from the average mantle value of $4\% \pm 2\%$. A comparison of lithium isotopic compositions of carbonatite between the continental rift environment and the collisional orogenic environment is also made in this paper.

Key words: geochemistry, lithium isotope, analytical methods, carbonatites, geological applications

稳定同位素在 20 世纪 30~40 年代就已经应用到地质研究中了(Nier et al., 1939; Dole et al., 1940; Urey, 1947; 1948),并在随后的几十年中,H、C、N、O、S 等“传统稳定同位素”在阐述地球演化和成岩成矿作用等方面发挥了根本性作用,带来了成岩成矿理论的革命。近十年来,同位素分析测试技术的革命性变革,使得大多数元素的稳定同位素体系的开发利用已成为可能,这些元素称之为“非传统稳定同位素”,包括 Li、Mg、Si、Cl、Ca、Cr、Fe、Cu、Zn、Mo、Hg 和 Tl(Maureen et al., 2009)。这些“非传统稳定同位素”体系的深入开发,必将为地球系统科学的发展提供新的研究方法手段,因此已成为同位素地球化学最热门的国际地学领域的研究前沿。

锂在自然界中广泛分布于各类矿物、岩石和流体中,并参与各种地质作用过程。对锂同位素组成变化的研究,有可能为揭示自然界中各类地质作用过程提供新的线索和证据。锂同位素研究始于 20 世纪 30 年代(Taylor et al., 1938),早期由于分析技术的限制,分析精度长期达不到要求,由于当时测定的锂同位素组成变化与实验室分析测量方法的误差在同一个数量级,因而无法发现自然界中锂同位素组成的真实变化及其地质意义。直至 20 世纪末,由于分析方法上的改进和创新,建立了锂同位素高精

度测量方法(Chan, 1987; Xiao et al., 1989; Moriguti et al., 1993; 1998a; You et al., 1996; Sahoo et al., 1998; Chaussidon et al., 1998; Decitre et al., 1999; Tomascak et al., 1999a),才开始在一些重要的科学领域中发挥作用,比如,陨石和宇宙化学、陆壳风化过程、洋壳热液活动及蚀变、板块俯冲及壳幔物质循环、地表水地球化学、卤水来源与演化、热液成矿作用等等。

近年来召开的大型国际学术会议,如美国的 AGU 年会、欧洲的 EUG 年会、Goldschmidt 地球化学与宇宙化学年会等均多次将锂同位素分析方法及其地质应用作为重要的大会议题之一,受到各国地球化学家的广泛关注,并展开了十分热烈的讨论。比如,2003 年在 Kurashiki 召开的第 13 届 Goldschmidt 地球化学与宇宙化学年会上,设置了“lithium isotope geochemistry”(锂同位素地球化学)专题,在此基础上,2004 年 Chemical Geology(212 卷)出版了专辑“lithium isotope geochemistry”(Rudnick et al., 2004a),包括 11 篇文章,涉及古海洋到地幔的锂同位素地球化学研究。又如,2007 年在德国 Cologne 召开的第 17 届 Goldschmidt 地球化学与宇宙化学年会上,增设了“Applications of light stable isotopes to high-temperature problems”(轻稳定同位

素在高温问题中的应用)和“ What do heavy stable isotopes tell us on high-temperature geological processes ?”(对于高温地质过程重稳定同位素告诉了我们什么?)两个专题,并在 2009 年 *Chemical Geology* (258 卷)针对上述两方面的内容出版了专辑“ Applications of non-traditional stable isotopes in high-temperature geochemistry”(“非传统稳定同位素”在高温地球化学中的应用),包括 33 篇文章,其中,有关锂同位素方面的文章主要有以下 3 方面的内容:① 分析技术方面,比如, SIMS 分析橄榄石的锂同位素组成研究(Bell et al., 2009);② 分馏机理方面,比如, Li、Mg、Ca、Fe、Ni 和 Si 等“非传统稳定同位素”在高温条件下非平衡(动力)分馏研究(Richter et al., 2009);③ 高温地球化学中的应用方面,比如,火山岩 Li 同位素研究(Schuessler et al., 2009)、地幔捕虏体 Li 同位素研究(Aulbach et al., 2009)。

综上所述,锂同位素作为地球化学研究中的良好示踪剂,已广泛应用于解决地球化学过程中的许多问题,是一个非常有效的工具。与国外迅猛发展势头形成鲜明对比,中国开展锂同位素研究还非常薄弱,尚处于起步阶段,仅少数研究者涉及(肖应凯等, 1993; 1994; 1999; 汪齐连等, 2006; 2008a; 2008b; 汤艳杰等, 2009; 张宏福等, 2007; Xiao et al., 1989; Tang et al., 2007a; 2007b; 2009; Zhang et al., 2010)。目前,国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室已基本建立了高精度高灵敏度的锂同位素 MC-ICPMS 分析方法(另文发表),拟将开展锂同位素在固体地球科学中的应用研究。本文将对锂同位素的一些基本特征及其在碳酸岩研究中的应用加以综述,以期抛砖引玉,推动中国在锂同位素地球化学领域的研究进程。

1 锂同位素概述及其分析方法

锂的原子序数是 3,为活泼的碱金属元素,离子半径为 0.78\AA ,在地幔部分熔融过程中不相容(Ryan et al., 1987),是稳定同位素地球化学家族中较轻的元素。地壳中锂含量(上地壳为 35×10^{-6} ; Teng et al., 2004)是地幔中的($1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$; Jagoutz et al., 1979; Ottolini et al., 2004)10~50 倍。锂具有诸多独特的地球化学特性使之示踪与流体有关的各种地质作用过程成为可能:① 锂非常容易溶解于热液流体中(Chan et al., 1992; Brenan et al.,

1998a; 1998b);② Li 有 2 个稳定同位素, ^6Li 和 ^7Li ,同位素丰度分别为 7.52% 和 92.48%。两者的质量差非常大(达 16.7%),导致了锂同位素具有非常强的分馏作用(图 1; $\delta^7\text{Li}$ 值为 $-45\text{‰} \sim +45\text{‰}$; Tomascak, 2004; Tang et al., 2007a);③ ^6Li 偏向于保留在固相中,而 ^7Li 易于进入溶液中(Chan et al., 1992; Huh et al., 1998; 2001; Rudnick et al., 2004b);④ Li 为单价元素,不受氧化还原条件影响;⑤ 锂同位素可作为一种有效的示踪手段(如板片流体、地壳物质循环等; Ishikawa et al., 1994; Chan et al., 1999; Kobayashi et al., 2004)。

目前,锂同位素组成的表示方法一般采用 $\delta^7\text{Li}$ 的形式: $\delta^7\text{Li} = [(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{样品}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{标准}} - 1] \times 1000$ 。国际上通用的锂同位素标准参考物质有 2 种:一种是美国国家标准局(NIST)的 L-SVEC 碳酸锂(Flesch et al., 1973),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 (Michils et al., 1983)。

虽然早在 1938 年 Taylor 等就开始研究锂同位素,但直到 1987 年 Chan 介绍了锂同位素的热电离质谱法后,人们才领会到锂同位素在地质学上可能

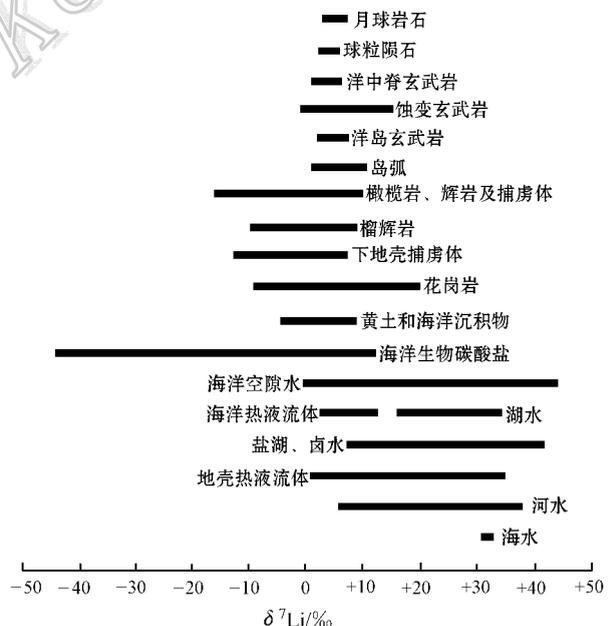


图 1 天然样品的 Li 同位素分布(据 Tomascak, 2004; Tang et al., 2007a 修改)

Fig. 1 Li isotopic composition of various reservoirs (modified from Tomascak, 2004; Tang et al., 2007a)

的应用前景,并在20世纪90年代才开始其真正意义上的地质应用研究。根据目前的资料总结,锂同位素高精度测量方法主要有3种:

(1) 热电离质谱(TIMS)分析方法 1987年,人类第一次成功地研发出了Li的化学分离方法,将其转化成 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 或 Li_3PO_4 ,并用TIMS获得了一定精度的测试数据(Chan, 1987)。运用这一方法获得的数据,对若干体系的地质作用过程开展了研究(Xiao et al., 1989; You et al., 1996; Sahoo et al., 1998; Moriguti et al., 1993; 1998a)。虽然在1987年以后,实验技术有某种程度的改进(如,由单灯丝走向多灯丝、由单带涂样走向多带涂样等),但它需要高含量、纯度高的锂样品(250 ng Li),限制了低Li含量样品的分析。总体来说,传统的TIMS法尽管其分析精度可达0.3‰,但存在以下不足(汪齐连等2006):电离过程的分馏效应常导致分析结果失真,对样品的纯度要求苛刻,所需样品量多,分析时间较长,工作效率较低。

(2) 离子探针(Ion Probe)分析方法 该方法使用的较少,主要用于陨石的同位素组成测量,分析精度较差(约1.0‰~3.4‰; Chaussidon et al., 1998; Decitre et al., 1999; Beck et al., 2006)。其优点是样品无需通过复杂的化学分离纯化过程。

(3) 多接收等离子体质谱(MC-ICPMS)分析方法 1999年,Li同位素的发展出现了重大变化,这一变化来自于MC-ICPMS技术的发展(Tomascak et al., 1999a; 1999b; 2000)。该方法分析精度优于1.1‰,比TIMS法稍差。但它也有许多优点:所需样品量少(约40 ng Li);测试速度快(每个样仪器分析只需8 min);分析精度高。与TIMS法相同,样品也需通过一定的化学分离方法,将Li分离纯化后才能通过质谱仪测量。最近几年来报道的数据多采用MC-ICPMS法测定。

除了上述方法,部分研究者也使用SIMS方法,比如Zhang等(2010)。

2 锂同位素的化学分离与质谱测定

2.1 锂的化学分离提纯

2.1.1 样品溶解

各个学者对样品溶解所采用的化学处理方法基本相同,但不同的样品稍有差异。样品溶解前,在超净环境中用超纯试剂将含锂样品清洗干净,磨成约

200目的粉末。样品粉末用3:1 HF:HNO₃混合溶液溶解,置于120℃左右的电热板上加热24h,蒸干后加入浓HNO₃去除残余的HF,此过程进行两次。为了得到100%无固体残留的纯净溶液,在溶解过程中有时需加入王水或高氯酸促进溶解。完全溶解的样品蒸干后,根据需要溶于低浓度的HCl或HNO₃等溶液备用(Tomascak et al., 1999a; 1999b; Rudnick et al., 2004b)。

2.1.2 化学分离

无论是TIMS法还是MC-ICPMS法测定,都要求将天然样品中的Li与其他元素分离提纯后才能进行测试。如果分离不彻底,存在的杂质元素将对分析结果产生严重影响。现在常用的分离提纯方法为离子交换法,一般用聚丙烯管或石英管填充阳离子交换树脂(AG50W-X8或X12)作为离子交换柱。不同学者使用的方法差异较大,分离效果也不一样。

最早应用MC-ICPMS方法测定锂同位素的Tomascak等(1999a; 1999b)所用的离子交换柱内径为8mm,填充高度为300mm的BioRad AG50W-X8(200~400目)树脂。做交换之前,首先用7mol/L HNO₃与去离子水反复清洗树脂,之后用2倍于树脂体积的0.1mol/L HNO₃和50%甲醇混合溶液平衡树脂,备用。溶解好的样品蒸干后溶于6mL 1.0mol/L HNO₃,注入柱子之前加入3mL 100%甲醇,淋洗液为1.0mol/L HNO₃和80%甲醇混合液,用130mL的淋洗液可以完全回收锂(Tomascak et al., 1999a; 1999b)。汪齐连等(2006)所用的离子交换柱与Tomascak等(1999a; 1999b)的相同,不同的是前者所用的淋洗液为0.15mol/L的HCl。做交换之前,用20mL同样的溶液分两次平衡柱子,将溶解好的样品蒸干后,用0.15mol/L HCl溶解,注入柱子中,然后用190mL淋洗液洗脱,收集后面的80mL,就可以将样品中的锂完全回收(汪齐连等2006)。

马里兰大学的Rudnick教授所用的离子交换柱和淋洗液有别于前两者所使用的方法,将离子交换过程分3步进行,这3步所用的交换柱子均填充了1mL的BioRad AG50W-X12(200~400目)树脂,使用前用10mL 6mol/L HNO₃和10mL Milli-Q水再生。溶解好的样品蒸干后溶于1mL 4mol/L HCl,注入到第一个柱子中,用11mL 2.5mol/L HCl淋洗出锂和少量主量元素,收集的溶液蒸干后溶于1.5mL 0.15mol/L HCl,注入第二个柱子,然后用30

mL 0.15 mol/L HCl 淋洗出锂和钠元素, 收集的溶液蒸干后溶于 1 mL 0.15 mol/L HCl, 最后用第三个柱子分离锂和钠, 用 18 mL 0.5 mol/L HCl 和 30% 乙醇混合液淋洗出锂 (Rudnick et al., 2004b)。

2.2 锂同位素测定

早期学者们曾经用原子吸收光谱 (AAS)、中子活化 (NA)、电感耦合等离子质谱 (ICP-MS)、离子探针 (Ion-probe) 等方法来测定 Li 同位素组成, 但精度都比较差。现阶段一般用热电离质谱法 (TIMS) 或多接收器电感耦合等离子质谱法 (MC-ICPMS), 分析精度得到显著提高。但最近几年报道的数据多采用 MC-ICPMS 法测定。在此, 笔者就 MC-ICPMS 法测定锂同位素组成做一简单介绍。

经过纯化的锂溶液蒸干后溶于 2% HNO₃ 中, 样品溶液中锂的浓度与测试中所用标样的锂浓度尽量保持一致, 一般为 100×10^{-9} 。样品由 Ar 气吸入雾化室, 雾化后吹入电离室, 电离后的 ⁶Li 和 ⁷Li 分别由低质量端 (L5) 法拉第杯和高质量端 (H6) 法拉第杯接受并进行测量。由于 Li 只有 2 个同位素, 质谱测定过程中无法进行质量分馏的内部校正。因此测试过程严格按照以下流程: 空白 → 标样 → 空白 → 样品 → 空白 → 标样。标样为 NIST 的 L-SVEC 纯 Li₂CO₃, 空白分别用 5% HNO₃ 和 2% HNO₃ 清洗, 直到 ⁷Li 信号 < 10^{-3} V。测样时每组收集 20 个数据, 每个数据积分时间为 10 s, 共采集 3~5 组数据, 统计获得该样品的 ⁷Li/⁶Li 比值, 耗时约 10 min。

MC-ICPMS 仪器的出现, 使 Li 同位素发展速度明显加快。该仪器分析具有用量低、分析精度高、化学流程短和仪器分析省时等特点。可以相信, MC-ICPMS 将是未来相当长一段时间内 Li 同位素测定的主要仪器之一。

3 自然界中锂同位素分布与组成特征

尽管对自然界中各类地质体的锂同位素组成目前仍处在数据积累阶段, 但已报导的有关数据可以大致勾画出自然界中 Li 同位素的总体变化 (图 1)。下面分别对各类不同岩石、矿物、河水、海水、湖水、卤水等的 Li 同位素含量和组成加以总结。

陨石和月球岩石 陨石中锂 $\epsilon(\text{Li})$ 较低, 大约为 $0.8 \times 10^{-6} \sim 11.7 \times 10^{-6}$, $\delta^7\text{Li}$ 值为 2.2‰ ~ 5.2‰ (James et al., 2000; Seitz et al., 2006; 2007)。而月球样品的锂同位素丰度变化范围较大,

为 $3.1 \times 10^{-6} \sim 49 \times 10^{-6}$, 但其锂同位素组成变化范围较小, $\delta^7\text{Li}$ 值为 3.5‰ ~ 6.6‰, 平均值为 5.2‰ (Tomascak, 2004; Magna et al., 2006; Seitz et al., 2006)。

火山岩 新鲜大洋中脊玄武岩 (MORBs) $\epsilon(\text{Li})$ 为 $3 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6}$, $\delta^7\text{Li}$ 值为 1‰ ~ 6‰ (Chan et al., 1992; Moriguti et al., 1998b; Elliott et al., 2006; Nishio et al., 2007; Tomascak et al., 2008)。洋岛玄武岩 (OIBs) $\epsilon(\text{Li})$ 为 $3 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6}$, $\delta^7\text{Li}$ 值为 3‰ ~ 7‰ (Tomascak et al., 1999a; Chan et al., 2003; Ryan et al., 2004; Nishio et al., 2005; Chan et al., 2009), 总体上与 MORBs 的重叠。与 HIMU (高 μ , $\mu = ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) 地幔同位素特征有关的 OIBs 显示相对较重的 $\delta^7\text{Li}$ 值 (5‰ ~ 8‰; Ryan et al., 2004; Nishio et al., 2005; Chan et al., 2009; Vlastélic et al., 2009)。HIMU 和一些岛弧熔岩中偏高的 $\delta^7\text{Li}$ 值反映了蚀变洋壳锂的加入 (Moriguti et al., 1998b; Nishio et al., 2005; Chan et al., 2009; Vlastélic et al., 2009)。弧后盆地玄武岩 (BABB) $\epsilon(\text{Li})$ 为 $3 \times 10^{-6} \sim 11 \times 10^{-6}$, $\delta^7\text{Li}$ 值为 0.7‰ ~ 2.9‰ (Decitre et al., 1999)。花岗岩的 $\epsilon(\text{Li})$ 为 $6 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6}$, 比基性岩的要高 (Chan et al., 1999)。两个花岗岩国际标准 G-2 和 JG-2 的 $\epsilon(\text{Li})$ 均为 31.8×10^{-6} , $\delta^7\text{Li}$ 值分别为 -1.5‰ ~ -0.9‰ 和 -0.5‰ ~ -0.3‰ (James et al., 2000)。

沉积岩和沉积物 新生代海相生物成因碳酸盐 $\epsilon(\text{Li})$ 为 $0.2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}$, 锂同位素组成变化大, $\delta^7\text{Li}$ 值为 -40‰ ~ 9‰, 绝大多数为 -36‰ ~ 1‰ (Hoefs et al., 1997)。深海沉积物 $\epsilon(\text{Li})$ 要高得多, 一般为 $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$, $\delta^7\text{Li}$ 值为 10.4‰ ~ 11.6‰ (Hoefs et al., 1997; Chan et al., 1999)。MANOPH 钻孔的海相沉积物的 $\epsilon(\text{Li})$ 为 45.7×10^{-6} , $\delta^7\text{Li}$ 值为 14.7‰ (Chan et al., 1998)。深海钻探项目 (ODP) 1039 孔和 1040 孔的富粘土沉积物的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 10‰ ~ 12‰ (Chan et al., 1998)。Irminger Basin (ODP 918 孔) 主要是陆源火山碎屑沉积物, 其 $\delta^7\text{Li}$ 值为 -5‰ ~ 12‰ (Zhang et al., 1998)。Nankai Trough 的增生楔沉积物 (ODP 808 孔) 的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 0.9‰ ~ 8‰ (You et al., 1995)。沉积物中, 锂主要是被吸附在粘土矿物中, 所以沉积物中粘土矿物的种属和含量对锂含量和锂同位素组成起着重要作用。

水圈 现代海水 $\epsilon(\text{Li})$ 为 0.18×10^{-6} , 锂同位

素组成比较稳定, $\delta^7\text{Li}$ 值为 31.5‰(Chan et al. , 1988 ; You et al. , 1996 ; Moriguti et al. , 1998a ; Tomascak et al. , 1999b ; James et al. , 2000)。与海水相比, 各个湖泊或盐湖锂含量及锂同位素组成存在很大差异, 如青海大柴达木湖卤水中 $\omega(\text{Li})$ 为 117 ~ 227 mg/L, $\delta^7\text{Li}$ 值为 22.2‰ \pm 1.5‰(肖应凯等, 1994) ; 加拿大耶洛奈夫卤水 $\omega(\text{Li})$ 为 40 ~ 4 350 $\mu\text{g/L}$, $\delta^7\text{Li}$ 值为 33.2‰ ~ 41.8 ‰(Bottomley et al. , 1999) ; 而坦噶尼喀湖、里海和死海的 $\delta^7\text{Li}$ 值则与海水相似(Chan et al. , 1988)。

河水 $\omega(\text{Li})$ 变化很大, 平均为 1.56 $\mu\text{g/L}$, $\delta^7\text{Li}$ 值变化范围也很大, 为 6‰ ~ 33‰(Huh et al. , 1998)。而且流经不同沉积环境的河水 $\delta^7\text{Li}$ 值也明显不同, 例如, 流经碳酸盐区的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 27‰ ~ 33‰, 流经海相蒸发盐区的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 20‰ ~ 22‰, 流经黑色页岩区的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 27‰, 流经地盾区的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 7‰ ~ 19‰, 流经硅酸盐区的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 6‰ ~ 29‰(Huh et al. , 1998)。

雨水、雪水的锂含量很低。青海大柴达木湖地区融雪 $\omega(\text{Li})$ 为 8 $\mu\text{g/L}$, $\delta^7\text{Li}$ 值为 13.3‰ ; 雨水 $\omega(\text{Li})$ 为 1 $\mu\text{g/L}$, $\delta^7\text{Li}$ 值为 29.4‰ ; 泉水 $\omega(\text{Li})$ 为 2 ~ 39 $\mu\text{g/L}$, $\delta^7\text{Li}$ 值为 6.7‰ ~ 19.9‰(肖应凯等, 1994)。

现代海底热液的 $\omega(\text{Li})$ 为 4×10^{-6} ~ 9×10^{-6} , $\delta^7\text{Li}$ 值为 2.6‰ ~ 11.5‰(Von Damn et al. , 1985a ; 1985b ; Chan et al. , 1993 ; 1994)。

4 锂同位素分馏机理及其地质应用研究

锂同位素分馏机理是讨论锂同位素所有问题的基础。根据目前已发表的研究成果, 锂同位素在高温岩浆作用过程中(Tomascak et al. , 1999a ; Halama et al. , 2007 ; 2008) 和地壳深熔作用(Bryant et al. , 2004 ; Teng et al. , 2004) 两种情况下不存在同位素分馏。存在明显的锂同位素分馏主要有 7 种情况 : ① 340 ~ 600℃ 之间的花岗岩结晶分异和伟晶岩形成过程(Teng et al. , 2006a) ; ② $\leq 350^\circ\text{C}$ 的海底蚀变过程(Chan et al. , 1993 ; Seyfried et al. , 1998) ; ③ 风化作用过程(Rudnick et al. , 2004b) ; ④ 变质脱水过程(Zack et al. , 2003 ; Benton et al. , 2004) ; ⑤ 岩浆-围岩相互作用过程(Lundstrom et al. , 2005 ; Teng et al. , 2006b) ; ⑥ 去气作用过程(Beck et al. , 2004) ; ⑦ 地幔橄榄岩与熔体的相互作用过程(Rud-

nick et al. , 2007 ; Tang et al. , 2007b ; Zhang et al. , 2010)。目前, 并没有确定碱性岩浆的火成结晶分异作用能产生锂同位素分馏。

锂同位素在如下科学领域中发挥了重要作用, 因涉及内容太多, 而且讨论的问题千变万化, 在此不做具体总结, 仅把 2007 ~ 2010 年度相应部分的主要参考文献列出, 从中可以看出研究重点主要集中在“板块俯冲及壳幔物质循环”方面。

① 陨石和宇宙化学(Maruyama et al. , 2009 ; Seitz et al. , 2007 ; Channon et al. , 2007)

② 陆壳风化过程(Wimpenny et al. , 2010 ; Pogge von Strandmann et al. , 2010 ; 2008 ; Qiu et al. , 2009 ; Vigier et al. , 2009 ; Ushikubo et al. , 2008 ; Teng et al. , 2008)

③ 洋壳热液活动及蚀变(Vils et al. , 2009 ; Scholz et al. , 2009)

④ 板块俯冲及壳幔物质循环(Hamelin et al. , 2009 ; Bell et al. , 2009 ; Chan et al. , 2009 ; Košler et al. , 2009 ; Vlastélic et al. , 2009 ; Janoušek et al. , 2009 ; Kohút et al. , 2009 ; Aulbach et al. , 2008 ; 2009 ; Kaliwoda et al. , 2008 ; Magna et al. , 2008 ; Rowe et al. , 2008 ; Vigier et al. , 2008 ; Tomascak , 2008 ; Ionov et al. , 2008 ; Halama et al. , 2007 ; 2008 ; Agostini et al. , 2008 ; Rudnick et al. , 2007 ; Parkinson et al. , 2007 ; Nishio et al. , 2007 ; Marschall et al. , 2007a ; 2007b ; Tang et al. , 2007b ; Jeffcoate et al. , 2007 ; Marks et al. , 2007 ; Agranier et al. , 2007 ; Wagner et al. , 2007)

⑤ 地表水地球化学(Millot et al. , 2010 ; Kloppmann et al. , 2009 ; Millot et al. , 2007a ; 2007b ; 汪齐连等, 2008a)

⑥ 卤水来源与演化

⑦ 热液成矿作用(Chan et al. , 2007)

5 锂同位素在大陆裂谷环境碳酸岩研究中的应用

5.1 研究意义

与板内和洋岛玄武岩相比, 发生碳酸岩岩浆作用的地质时间长, 认为碳酸岩来源于地幔源区(Nelson et al. , 1988), 前人常用碳酸岩来研究地幔的 Pb-Sr-Nd 同位素组成随时间的演化(Bell et al. , 1987 ; 1989 ; 2002)。许多碳酸岩, 包括所谓的“参考碳酸

岩 (Bell et al., 2002) 和东非裂谷碳酸岩, 具有 HIMU 同位素组成特征, 通常解释为反映了大洋岩石圈的循环 (Hofmann, 2003; Sun et al., 1989), 表明碳酸岩在示踪地壳循环方面是非常有用的。与硅酸盐熔体相比, 碳酸岩熔体具有低粘度、低温和低密度特点 (Genge et al., 1995; Krafft et al., 1989), 从而能快速上升到地表, 减少与陆壳的相互作用时间 (Bell et al., 2002)。因此, 碳酸岩是用来研究地幔同位素演化的最佳样品之一。此外, 碳酸岩熔体可从深达 100 km 的地幔源区分离出来 (McKenzie, 1985), 说明碳酸岩熔体来自于足够深的地幔区 (Halama et al., 2008), 能均一地幔橄榄岩捕虏体 (Nishio et al., 2004; Rudnick et al., 2007; Tang et al., 2007b; Zhang et al., 2010) 和蛇绿岩套中的橄榄岩 (Lundstrom et al., 2005) 存在的锂同位素组成上的不均匀。因此, 碳酸岩提供了地幔的平均锂同位素组成 (Halama et al., 2008)。为此, Halama 等 (2007; 2008) 研究了从太古代 (2.7 Ga) 到现在的大陆裂谷环境碳酸岩及其空间上与其伴生的原生镁铁质岩石, 发现碳酸岩的锂同位素组成并不随时间的改变而改变, 表明俯冲作用和地壳循环并没有明显影响地幔的锂同位素组成。

5.2 主要研究成果回顾

5.2.1 锂含量和锂同位素组成

方解石碳酸岩的 $\omega(\text{Li})$ 低于 10×10^{-6} , 而钠质碳酸岩的 $\omega(\text{Li})$ 则高于 100×10^{-6} 。碳酸岩中方解石的 $\omega(\text{Li})$ 小于 0.1×10^{-6} , 表明锂在方解石中高度不相容。锂在硅酸盐岩石中是一种中度不相容元素, 在分异程度越高的硅酸盐岩石中 $\omega(\text{Li})$ 越高, 大多数镁铁质硅酸盐的 $\omega(\text{Li})$ 为 $7 \times 10^{-6} \sim 21 \times 10^{-6}$ 。东非裂谷钠质碳酸岩与橄榄石黄长岩相比, 锂元素明显富集, $\omega(\text{Li})$ 分别为 $211 \times 10^{-6} \sim 294 \times 10^{-6}$ 和 $14 \times 10^{-6} \sim 23 \times 10^{-6}$ 。一般地幔矿物的 $\omega(\text{Li})$ 为 10^{-6} 级, MORB 和正常地幔橄榄岩的 $\omega(\text{Li})$ 为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.8 \times 10^{-6}$ (Ryan et al., 1987; Seitz et al., 2000; Ottolini et al., 2004)。而东非裂谷橄榄石黄长岩锂含量是地幔平均值的 10 倍以上, 可能是地幔部分熔融的结果。钠质碳酸岩中锂高度富集, 约是地幔平均值的 150 倍, 不但反映了高度的结晶分异作用, 而且也反映了在不混溶的流体分异过程中锂优先富集在碳酸盐熔体中 (Halama et al., 2007)。西班牙 Canary 半岛碳酸岩中 4 件黑云母 $\omega(\text{Li})$ 为 $78 \times 10^{-6} \sim 175 \times 10^{-6}$, 而加拿大地盾 Bor-

den 杂岩体硅质碳酸岩中 2 件黑云母 $\omega(\text{Li})$ 相对低, 为 $3 \times 10^{-6} \sim 14 \times 10^{-6}$ 。格陵兰 Gardar 杂岩体歪碱正长岩和橄榄石辉长岩中单斜辉石的 $\omega(\text{Li})$ 为 $8 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6}$, 与全岩的相似, 而德国 Kaiserstuhl 杂岩体橄榄石碱玄岩和玻基辉橄岩中单斜辉石的 $\omega(\text{Li})$ 低于其全岩值。德国 Kaiserstuhl 杂岩体单斜辉石巨晶的 $\omega(\text{Li})$ 为 1.5×10^{-6} , 具典型的幔源单斜辉石的特征 (Ottolini et al., 2004)。

碳酸岩全岩和镁铁质火成岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 $0 \sim 7.0\text{‰}$ 。33 件样品的 $\delta^7\text{Li}$ 值位于现今幔源玄武岩的范围之内 ($1\text{‰} \sim 6\text{‰}$; 图 2a 和 b; Chan et al., 1992; Moriguti et al., 1998b; Nishio et al., 2005; Tomascek et al., 2008)。2 件碳酸岩和 1 件粗面玄武岩具有较轻的锂同位素组成, $\delta^7\text{Li}$ 值为 0, 位于幔源玄武岩的范围之外。碳酸岩和硅质碳酸岩中黑云母的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 $1.0\text{‰} \sim 7.0\text{‰}$ 。镁铁质熔岩中单斜辉石的 $\delta^7\text{Li}$ 值变化范围大, 为 $-6.0\text{‰} \sim 8.0\text{‰}$ 。总体上, 不同时代碳酸岩的锂同位素组成彼此间没有明显差别, 其全岩平均值 $\delta^7\text{Li}$ 值为 $4.0\text{‰} \pm 1.1\text{‰}$ ($n=18, 1\sigma$)。若包括黑云母在内, 其平均值则为 $4.1\text{‰} \pm 1.3\text{‰}$ ($n=23, 1\sigma$)。从太古代到现代碳酸岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值与时间之间并不存在明显变化, 镁铁质硅酸盐岩石的平均锂同位素组成与碳酸岩的基本重叠。

5.2.2 取得的主要认识

(1) 全岩 (黑云母) 代表碳酸岩、硅酸盐的锂同位素组成

众所周知, 斑晶对低温蚀变作用和次生水反应不敏感, 经常被用来限制岩浆的稳定同位素特征 (Eiler et al., 1997)。然而, 已有研究表明橄榄石和单斜辉石的 $\delta^7\text{Li}$ 值变化范围大, 其同位素组成比全岩的轻, 在冷却过程中因受锂扩散作用的影响, 显示出明显的分带特点 (Beck et al., 2006; Halama et al., 2007; Jeffcoate et al., 2007; Parkinson et al., 2007)。因此, 橄榄石和辉石斑晶不可能是岩浆 $\delta^7\text{Li}$ 的可靠示踪剂, 由扩散作用导致的锂同位素动力分馏是单斜辉石 $\delta^7\text{Li}$ 值变化范围大的一种可能解释 (Tang et al., 2007b; Zhang et al., 2010)。因此, 使用全岩数据代表硅酸盐的 $\delta^7\text{Li}$ 值。而在方解石碳酸岩中, Li 与 K_2O 之间存在正相关关系, 与锂的主要携载体硅酸盐矿物 (云母、角闪石) 相一致。因黑云母 $\omega(\text{Li})$ 高达 175×10^{-6} , 而方解石的 $\omega(\text{Li}) < 0.1 \times 10^{-6}$, 岩浆黑云母最有可能反映寄主岩的锂同位素组成。因此, 可使用黑云母和全岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值代

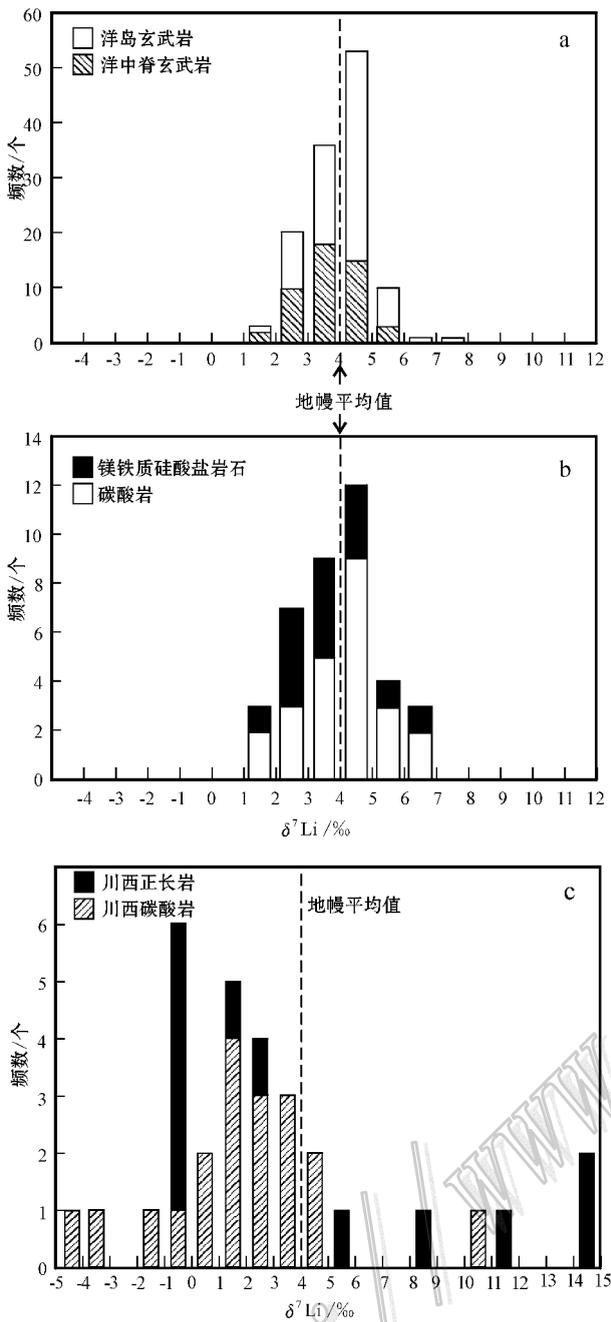


图2 $\delta^7\text{Li}$ 值频率分布图

a. MORB 与 OIB (Halama et al., 2008); b. 碳酸岩与镁铁质硅酸盐 (Halama et al., 2008); c. 川西碳酸岩和正长岩

Fig. 2 Frequency distribution diagrams of $\delta^7\text{Li}$ values
a. MORB and OIB (after Halama et al., 2008); b. Carbonatites and mafic silicate rocks (after Halama et al., 2008); c. Carbonatites and syenites in western Sichuan

表方解石碳酸岩的值。

(2) 蚀变作用、岩浆分异作用、地壳同化作用和扩散分馏作用均未对碳酸岩、硅酸盐的锂同位素组成造成影响

岩浆岩的锂同位素组成受蚀变作用影响的程

度,前人已从野外和实验两个方面进行了研究(Huh et al., 2004; Pistiner et al., 2003; Rudnick et al., 2004b)。对缺少次生矿物时,原生矿物的适当风化并未改变玄武岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值(Pistiner et al., 2003)。在潮湿地区, ^6Li 优先进入粘土或者富氧化物的蚀变产物中,产生轻同位素组成的岩石(Rudnick et al., 2004b);在干旱地区,重 Li 以海相气溶胶的形式赋存到正在形成的土壤中(Huh et al., 2004)。碳酸岩样品均采自大陆,海相气溶胶对全岩 $\delta^7\text{Li}$ 值并不能产生影响。碳酸岩也是新鲜的,保持了原生火成矿物学和不含粘土矿物的特征,而且其初始 Sr 同位素组成与典型幔源熔岩的一致。在风化作用过程中,碳酸岩 $\delta^7\text{Li}$ 值和锂含量的减少,可用瑞利蒸馏过程来解释(Rudnick et al., 2004b)。对于大陆风化作用过程,岩石-流体的锂同位素分馏系数($\alpha = (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{岩石}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{水}}$)为 0.986 ~ 0.997(Pistiner et al., 2003; Rudnick et al., 2004b),说明 ^7Li 更偏向于赋存在流体中。Halama 等(2008)使用两个极端值模拟了蚀变演化曲线,表明分馏系数越低,对丢失到流体中的一些量锂的 $\delta^7\text{Li}$ 减少得越快。蚀变模拟曲线显示 $\delta^7\text{Li}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间存在负相关关系,而所获得的数据并没有显示随着 $\delta^7\text{Li}$ 值减少, $\delta^{13}\text{C}$ 或 $\delta^{18}\text{O}$ 增加的趋势。因此,低温蚀变作用对碳酸岩的锂同位素组成影响很小。硅酸盐的 Sr 同位素组成和锂含量与幔源的一致,表明锂同位素体系也未明显受到蚀变作用影响。

与 C、O 同位素相比,锂同位素在地幔熔融和玄武岩结晶分异的高温条件下不发生同位素分馏(Chan et al., 2003; Tomascak et al., 1999a)。Halama 等(2007)研究表明,当温度降到 500 °C 时,在钠质碳酸岩体系的分异作用过程中 $\delta^7\text{Li}$ 值保持不变。Foustoukos 等(2004)研究发现在超临界相分离过程中不存在锂同位素分馏。自碳酸盐熔体与富 Na(可能也富 Li)含水流体在 700 ~ 900 °C 的岩浆温度条件下发生分离以来(Veksler et al., 2000),平衡锂同位素分馏对 $\delta^7\text{Li}$ 值的影响很小。这与实验结果相一致,研究表明 400 °C 时的气液相分离导致的锂同位素分馏 ≤ 0.5 ‰,可以忽略不计(Liebscher et al., 2007)。因此,碳酸岩和硅酸盐的 $\delta^7\text{Li}$ 值不可能受到岩浆分异作用的影响。

陆壳的锂同位素组成轻($\delta^7\text{Li}$ 值约为 1.0‰; Teng et al. 2008)。因此,同化陆壳的幔源岩浆应该向轻 $\delta^7\text{Li}$ 值方向演化。Halama 等(2008)计算了上

地壳和碳酸岩岩浆之间的混合曲线。对于富 Li 钠质碳酸岩岩浆, 即使与地壳物质混合达到 50% 也不改变 $\delta^7\text{Li}$ 值。在钠质碳酸岩中 $\delta^7\text{Li}$ 值变化 2‰ 就需要与大约 80% 的地壳发生同化, 这与其主量元素组成不一致。而方解石碳酸岩中明显低锂含量意味着 $\delta^7\text{Li}$ 值明显改变将在贫 Li 方解石碳酸岩岩浆中需要与大约 10% 的地壳发生同化。如, 利用已获得的方解石碳酸岩的 Li、Sr、Nd 含量, 大约 10% 地壳加入将使 $\delta^7\text{Li}$ 值降低 2‰, 而只引起 ϵ_{Sr} 和 ϵ_{Nd} 微小变化, Sr、Nd 同位素组成仍位于“正常”幔源碳酸岩范围。与单斜辉石和橄榄石相比, 因锂偏向于富集在熔体中, 原生幔源碳酸岩熔体可能具有高的锂含量 (Blundy et al., 2000)。因此, 方解石碳酸岩贫锂特征不可能是熔体的初始特点, 而是与碳酸岩的累积特性或霓长岩化作用导致的锂丢失有关 (Cooper et al., 1995)。与具有类似不相容性的重元素相比, 方解石碳酸岩低的 Li/Y 比值 (0.02~0.1) 也表明锂发生了丢失。如果方解石碳酸岩岩浆本身就更加富 Li, 那么在上升过程中地壳混染的影响就会得到很大程度的缓冲。尽管模拟显示地壳同化作用在理论上影响了方解石碳酸岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值, 但碳酸岩岩浆与玄武岩岩浆相区别的几个物理特征抑制了碳酸岩与地壳之间的同化作用。比如, 碳酸岩岩浆低粘度、快速上升到地表 (Genge et al., 1995), 从而减少了熔体与地壳作用的时间。钠质碳酸岩岩浆的温度为 490~540°C (Krafft et al., 1989), 而方解石碳酸岩的温度为 700~950°C (Haynes et al., 2003; Demény et al., 2004), 明显地抑制了地壳的同化作用。因此, 碳酸岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值不可能明显地受到地壳同化作用影响。

因 ^6Li 的扩散速度比 ^7Li 的快约 3%, 扩散作用能在岩浆温度条件下使锂同位素以浓度或热梯度形式发生同位素分馏 (Richter et al., 2003; Lundstrom et al., 2005; Beck et al., 2006; Teng et al., 2006b; Jeffcoate et al., 2007; Rudnick et al., 2007; Tang et al., 2007b; Zhang et al., 2010)。假设一批正在上升的碳酸岩岩浆, 可能有两种情况: 初始富 Li 岩浆从熔体通道进入围岩中时更易丢失 ^6Li , 以具有比初始熔体略重的同位素组成喷发, 或者贫 Li 碳酸岩岩浆选择性地通过扩散作用从围岩中获得 ^6Li , 使其 $\delta^7\text{Li}$ 值变轻。碳酸岩 $\delta^7\text{Li}$ 值的有限变化可与 OIB 和 MORB 的值相比较, 正如地壳同化作用一样, 扩散作用对碳酸岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值也没有明显造成影响。

(3) 俯冲作用和地壳循环均没有明显影响地幔的锂同位素组成

研究表明, 大洋岩石圈尤其是大洋地壳的循环可能改变了地幔的组成 (Elliott et al., 2004; Tang et al., 2007a; 2007b)。在俯冲过程中因脱水作用部分锂从板片中释放出来, 但更多的锂 (约 45%) 仍保持在板片中, 俯冲到更深的深度甚至进入到地幔中 (Marshall et al., 2007b)。俯冲物质的锂同位素组成受两个方面的影响: 不同板片组成的相对贡献大小和在俯冲作用过程中所受到的改变 (Wunder et al., 2007)。蚀变洋壳和海洋沉积物的 $\delta^7\text{Li}$ 值变化范围较大, 分别为 -2‰~14‰ 和 -4‰~15‰ (Chan et al., 1992; 2006)。蚀变洋壳的加权平均值 ($\delta^7\text{Li} = 11‰$; Elliott et al., 2006) 与新鲜 MORB 的 ($\delta^7\text{Li} \approx 4‰$) 明显不同, 而全球海洋沉积物的质量加权平均值 ($\delta^7\text{Li} = 3‰$; Chan et al., 2006) 与新鲜 MORB 的相一致。在俯冲作用过程中, 脱水作用仍可能降低了板片的 $\delta^7\text{Li}$ 值 (Halama et al., 2008)。在全球尺度上, MORB、IAB 和 OIB 的 $\delta^7\text{Li}$ 值有相当大的重叠, 可能意味着板片输入与地幔之间存在很少的成分差异 (Tomascak, 2004; Chan et al., 2006)。Elliott 等 (2004) 基于河流锂注入海洋的研究模拟了俯冲作用对地幔锂同位素组成的影响, 研究认为在 15 亿年期间, 若是整个地幔对流, 循环对地幔 $\delta^7\text{Li}$ 值的影响增幅少于 0.5‰, 若是上地幔对流则增幅约为 1.2‰。所有碳酸岩的平均 $\delta^7\text{Li}$ 值与整个地幔对流模式非常一致, 因为随着年龄的减少 $\delta^7\text{Li}$ 值没有明显增加。碳酸岩数据显示 Nd、Sr 同位素组成都与 $\delta^7\text{Li}$ 值不存在相关关系, 表明缺乏与循环物质加入有关的系统趋势。正如放射性同位素结果所显示的一样, 洋岛玄武岩 (Hofmann, 2003) 和碳酸岩 (Bell et al., 2001; 2002) 不存在明显区别, 不同地幔端元的 $\delta^7\text{Li}$ 值也无明显差别。在碳酸岩地幔源区 (Bell et al., 2002) 明显缺乏亏损地幔 (DMM) 的同位素特征, 表明碳酸岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值不可能反映大陆地壳的挤出。

太古代到现代碳酸岩 $\delta^7\text{Li}$ 值变化幅度 (1.3‰~6.7‰) 与新鲜 MORB (1.5‰~6.8‰) 和 OIB (2.5‰~7.4‰) 的 (Chan et al., 2003; Elliott et al., 2006; Nishio et al., 2005; 2007; Tomascak, 2004; Tomascak et al., 2008) 基本一致。元古代和太古代地幔源区的平均锂同位素组成与其他太阳系幔源库的相似, 比如, 月岩玄武岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值为 3.4‰~

6.4‰, 火星的 $\delta^{7}\text{Li}$ 值为 3.6‰~6.6‰ (Magna et al., 2006; Seitz et al., 2006)。所有这些结果表明循环锂能有效地被均一或者循环锂的平均 $\delta^{7}\text{Li}$ 值类似于上地幔。因此,自太古代以来,地壳和水圈的出现并没有明显地通过循环改变地幔的平均锂同位素组成。尽管碳酸岩的锂同位素组成并不随时间的改变而改变,但单个碳酸岩的锂同位素组成确实存在变化,如某些地方的碳酸岩 $\delta^{7}\text{Li}$ 值为 1‰~7‰。由于 $\delta^{7}\text{Li}$ 值与其他地球化学示踪剂之间缺乏相关性,这种变化难于用固有的地幔不均匀来解释 (Elliott et al., 2006)。因此, Tomascak 等 (2008) 和 Halama 等 (2008) 认为这种变化是在熔体运移和岩浆储存过程中因扩散作用造成的锂同位素分馏产生的。

(4) 地幔温度条件下锂扩散模拟表明地幔中的锂更均一

在熔体 (Richter et al., 2003) 和地幔矿物 (Coogan et al., 2005) 中 Li 是扩散最快的元素之一,因此,地幔中的锂同位素不均匀将可能在相对短的时间内消失。这种性质决定了在幔源岩石中 $\delta^{7}\text{Li}$ 值相对均一,而放射性同位素示踪剂 (如 Sr、Nd、Pb) 的扩散速度相当慢,更可能记录了源区的不均匀。

为了评价在地幔温度条件下锂不均匀的保存情况, Halama 等 (2008) 使用 Crank (1975) 的公式模拟了球状模型的锂扩散。研究表明,对于半径为 50 m 的球体,锂浓度差异在 1 300℃ 条件下经过 1 Ma 就会消失,锂浓度的明显变化只能维持在 1 250℃ 以下。因此,在接近 1 400℃ 的地幔温度条件下,在 50 m 范围内锂不均匀保持超过 2 Ma 是不可能的。此外,锂的热扩散速度相当快 ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$; Stacey, 1992), 导致俯冲物质与周围地幔之间快速达到热平衡,从而成分和同位素梯度迅速减小。对于半径为 1 000 m 的球体,在地幔温度高于 1 350℃ 条件下,扩散在 100 Ma 内就充分达到平衡。因此,在这种情况下,与地幔对流有关的锂不均匀,尤其在下地幔 (温度高于 1 400℃) 将很难保留。而且,锂和放射性同位素的扩散速度明显不同,两者的相关性不可能存在。地幔的锂不均匀只能长期 (大约 100 Ma 或更长) 保存在低温条件下 ($< 1 300^\circ\text{C}$) 或者非常大 (直径大于 2 km) 的物体完整地保存下来并进入地幔中。地幔对流、质量交换和循环方面的地球物理和地球化学证据 (Hofmann, 2003) 也表明,循环锂在地幔中被有效屏蔽以及通过岩浆作用再次未被同化的可能性看起来是不可能的。即使俯冲的成分 (脱水

玄武岩地壳和沉积物) 具有宽的 $\delta^{7}\text{Li}$ 值范围 ($-12\text{‰} \sim 15\text{‰}$; Bouman et al., 2004; Chan et al., 2006; Zack et al., 2003), 有关数据显示俯冲锂仍具有类似地幔的同位素组成。

6 大陆裂谷环境和碰撞造山环境碳酸岩锂同位素特征简单对比

川西碳酸岩位于印度-亚洲大陆碰撞带东缘,与受非造山作用产生的裂谷环境碳酸岩在 Pb-Sr-Nd 同位素组成上具有明显的差异 (Hou et al., 2006), 前者主要位于 EMI-EMII 之间,而后者则位于 HIMU-EMI 之间。为了研究这两类碳酸岩在锂同位素组成是否有所差别,笔者在美国马里兰大学学习锂同位素实验技术期间,分析了 15 件碳酸岩全岩、2 件碳酸岩中的钠铁闪石、2 件碳酸岩中的黑云母以及 10 件正长岩中的长石和 2 件正长岩全岩的锂同位素组成。初步研究表明,其锂含量变化范围大,主要为 $1.1 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$, 而钠铁闪石和黑云母中的高达 $360 \times 10^{-6} \sim 1 925 \times 10^{-6}$ 。锂同位素组成 $\delta^{7}\text{Li}$ 值分为 3 组 (图 2c), 碳酸岩和正长岩分别为 ① $-4.4\text{‰} \sim -0.4\text{‰}$ (4 件) 和 $-0.9\text{‰} \sim -0.2\text{‰}$ (5 件), 可能与下地壳镁铁质麻粒岩的同化作用有关; ② $0.5\text{‰} \sim 4.6\text{‰}$ (14 件) 和 $1.6\text{‰} \sim 8.7\text{‰}$ (4 件), 与 MORB 和 OIB 的类似, 具有典型地幔锂同位素组成特征; ③ 10.8‰ (1 件) 和 $11.5\text{‰} \sim 14.3\text{‰}$ (3 件), 反映了蚀变洋壳锂的加入 (Moriguti et al., 1998b; Nishio et al., 2005)。图 2c 表明碰撞造山环境碳酸岩与裂谷环境碳酸岩的锂同位素组成既有相似的一面,又有独特的特征。两类碳酸岩在 Pb-Sr-Nd 同位素组成上是明显不同的,但是它们的锂同位素组成却既有相同的一面,又有不同的一面,为什么碰撞造山环境碳酸岩会出现低值和高值 (甚至比 HIMU 的还高得多, $\delta^{7}\text{Li}$ 值为 $5\text{‰} \sim 8\text{‰}$; Chan et al., 2009; Vlastélic et al., 2009) 两组,这究竟是什么因素造成的? 在此基础上,详细讨论碰撞造山环境碳酸岩的岩浆源区特征及其深部作用过程。关于这些科学问题,将另文详细讨论。

7 结 语

以上笔者简单介绍了锂同位素的分析方法、锂同位素的化学分离与质谱测定、自然界中锂同位素

分布与组成特征、锂同位素分馏机理及其地质应用、锂同位素在大陆裂谷环境碳酸岩研究中的应用以及对大陆裂谷环境和碰撞造山环境碳酸岩的锂同位素特征。前已述及, 锂同位素地球化学在“陨石和宇宙化学、陆壳风化过程、洋壳热液活动及蚀变、板块俯冲及壳幔物质循环、地表水地球化学、卤水来源与演化、热液成矿作用”等方面都取得了大量成果。但是, 与国外如火如荼地进行锂同位素研究相比, 中国在锂同位素研究方面起步较晚, 所涉及的研究领域也非常有限, 主要在盐湖(肖应凯等, 1993; 1994; 1999)、长江水及其悬浮物(汪齐连等, 2008a)、橄榄岩捕虏体(Tang et al., 2007b; Zhang et al., 2010)等方面开展了工作, 为锂同位素在卤水来源、地表水地球化学和岩石圈地幔等方面提供了研究范例, 取得了良好效果。因此, 不难预测, 在未来一段时间内, 锂同位素将在中国地质学界, 尤其是岩石学界获得更加广泛的应用, 为解决中国地质演化和地球动力学研究中的关键科学问题提供新的重要资料 and 新的约束条件。

References

- Agostini S, Ryan J G, Tonarini S and Innocenti F. 2008. Drying and dying of a subducted slab: Coupled Li and B isotope variations in western Anatolia Cenozoic Volcanism[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 272: 139-147.
- Agranier A, Lee C A, Li Z A and Leeman W P. 2007. Fluid-mobile element budgets in serpentinized oceanic lithospheric mantle: Insights from B, As, Li, Pb, PGEs and Os isotopes in the Feather River Ophiolite, California[J]. *Chem. Geol.*, 245(3/4): 230-241.
- Aulbach S and Rudnick R L. 2009. Origins of non-equilibrium lithium isotopic fractionation in xenolithic peridotite minerals: Examples from Tanzania[J]. *Chem. Geol.*, 258: 17-27.
- Aulbach S, Rudnick R L and McDonough W F. 2008. Li-Sr-Nd isotope signatures of the plume and cratonic lithospheric mantle beneath the margin of the rifted Tanzanian craton(Labait)[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 155: 79-92.
- Beck P, Barrat J A, Chaussidon M, Gillet P H and Bohn M. 2004. Li isotopic variations in single pyroxenes from the northwest Africa 480 shergottite(NWA 480): A record of degassing of Martian magmas [J]? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(13): 2925-2933.
- Beck P, Chaussidon M, Barrat J A, Gillet P and Bohn M. 2006. Diffusion induced Li isotopic fractionation during the cooling of magmatic rocks: The case of pyroxene phenocrysts from nakhlite meteorites [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 4813-4825.
- Bell D R, Hervig R L, Buseck P R and Aulbach S. 2009. Lithium isotope analysis of olivine by SIMS: Calibration of a matrix effect and application to magmatic phenocrysts[J]. *Chem. Geol.*, 258: 5-16.
- Bell K and Blenkinsop J. 1987. Archean depleted mantle: Evidence from Nd and Sr initial isotopic ratios of carbonatites[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 291-298.
- Bell K and Blenkinsop J. 1989. Neodymium and strontium isotope geochemistry of carbonatites[M]. In: Bell K, ed. *Carbonatites*[M]. Unwin Hyman, London. 278-300.
- Bell K and Tilton G R. 2001. Nd, Pb and Sr isotopic compositions of East African Carbonatites: Evidence for mantle mixing and plume inhomogeneity[J]. *J. Petrol.*, 42: 1927-1945.
- Bell K and Tilton G R. 2002. Probing the mantle: The story from carbonatites[J]. *EOS Transactions, AGU* 83, 273: 276-277.
- Benton L D, Ryan J G and 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[J]. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 5: Q08J12, doi: 10.1029/2004 GC000708.
- Blundy J and Dalton J. 2000. Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems, and implications for mantle metasomatism[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 139: 356-371.
- Bottomley D J, Katz A, Chan L H, et al. 1999. The origin and evolution of Canadian Shield brines: Evaporation or freezing of seawater? New lithium isotope and geochemical evidence from the Slave craton [J]. *Chem. Geol.*, 155: 295-320.
- Bouman C, Elliott T and Vroon P Z. 2004. Lithium inputs to subduction zones[J]. *Chem. Geol.*, 212(1/2): 59-79.
- Brenan J M, Neroda E, Lundstrom C C, Shaw H F, Ryerson F J and Phinney D L. 1998a. Behaviour of boron, beryllium and lithium during melting and crystallization: Constraints from mineral-melt partitioning experiments[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 2129-2141.
- Brenan J M, Ryerson F J and 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[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 3337-3347.
- Bryant C J, Chappell B W, Bennett V C and McCulloch M T. 2004. Lithium isotopic composition of the New England Batholith: Correlations with inferred source rock compositions, Trans. R. Soc. Edin[J]. *Earth Sci.*, 95: 199-214.
- Chan L H and Edmond J M. 1988. Variation of lithium isotope composition in the marine environment: A preliminary report[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1711-1717.
- Chan L H and Frey F A. 2003. Lithium isotope geochemistry of the Hawaiian plume: Results from the Hawaii Scientific Drilling Project and Koolau Volcano[J]. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 4(3): 8707, doi: 10.1029/2002 GC000365.
- Chan L H and Hein J R. 2007. Lithium contents and isotopic compositions of ferromanganese deposits from the global ocean[J]. *Deep-Sea Research II*, 54: 1147-1162.
- Chan L H and Kastner M. 1998. Lithium isotopic composition of fluids

- and sediments at the Costa Rica subduction zone : Results from ODP Sites 1039 and 1040 [J]. *Transaction of American Geophysics Union* , 79 , F395.
- Chan L H , Edmond J M and Thompson G. 1993. A lithium isotope study of hot springs and metabasalts from mid-ocean ridge hydrothermal system [J]. *J. Geophys. Res.* , 98 : 9653-9659.
- Chan L H , Edmond J M , Thompson G and Gillis K. 1992. Lithium isotopic composition of submarine basalts : Implications for the lithium cycle in the oceans [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 108 : 151-160.
- Chan L H , Gieskes J M , You C F , et al. 1994. Lithium isotope geochemistry of sediments and hydrothermal fluids of the Guaymas basin , Gulf of California [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 58 : 4443-4454.
- Chan L H , Lassiter J C , Hauri E H , Hart S R and Blusztajn J. 2009. Lithium isotope systematics of lavas from the Cook-Austral Islands : Constraints on the origin of HIMU mantle [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 277 : 433-442.
- Chan L H , Leeman W P and Plank T. 2006. Lithium isotopic composition of marine sediments [J]. *Geochem. Geophys. Geosys.* , 7 : Q06005 , doi : 10.1029/2005GC001202.
- Chan L H , Leeman W P and You C F. 1999. Lithium isotopic composition of Central American Volcanic Arc lavas : Implications for modification of subarc mantle by slab-derived fluids [J]. *Chem. Geol.* , 160 : 255-280.
- Chan L H. 1987. Lithium isotope analysis by thermal ionization mass spectrometry of lithium tetraborate [J]. *Analytica Chimica Acta* , 59 : 2662-2665.
- Channon M , Bell D R , Hervig R L and Buseck P R. 2007. Isotopic composition of lithium in the Allende meteorite [C]. In 38th Lunar and Planetary Science Conference , CD-ROM , # 1877 (abstr.).
- Chaussidon M and Robert F. 1998. $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ and $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ variations in chondrules from the Semarkona unequilibrated chondrite [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 164 : 577-589.
- Coogan L A , Kasemann S A and Chakraborty S. 2005. Rates of hydrothermal cooling of new oceanic upper crust derived from lithium-geospeedometry [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 240 : 415-424.
- Cooper A F , Paterson L A and Reid D L. 1995. Lithium in carbonatites - consequence of an enriched mantle source [J]? *Mineral. Mag.* , 59 : 401-408.
- Crank J. 1975. *The mathematics of diffusion* [M]. Oxford : Clarendon Press. 414.
- Decitre S and Deloué E. 1999. Determination of Li contents and isotopic compositions in various oceanic basalts by ion microprobe : Implications for the Li geochemical cycle [J]. *EUG-10 Jour. Conference Abstract* , 4(1) : 814.
- Demény A , Vennemann T W , Ahijado A and Casillas R. 2004. Oxygen isotope thermometry in carbonatites , Fuerteventura , Canary Islands , Spair [J]. *Mineral. Petrol.* , 80 : 155-172.
- Dole M and Slobod R L. 1940. Isotopic composition of oxygen in carbonate rocks and iron oxide ores [J]. *J. Am. Chem. Soc.* , 62 : 471-479.
- Eiler J M , Farley K A , Valley J W , Hauri E , Craig H , Hart S R and Stolper E M. 1997. Oxygen isotope variations in ocean island basalt phenocrysts [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 61 : 2281-2293.
- Elliott T , Jeffcoate A and Bouman C. 2004. The terrestrial Li isotope cycle : light-weight constraints on mantle convection [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 220 : 231-245.
- Elliott T , Thomas A , Jeffcoate A and Niu Y. 2006. Lithium isotope evidence for subduction-enriched mantle in the source of midocean-ridge basalts [J]. *Nature* , 443 : 565-568.
- Flesch G D , Anderson A J and Svec H J. 1973. A secondary isotopic standard for lithium determinations [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Process* , 12 : 265-272.
- Foustoukos D I , James R H , Berndt M E and Seyfried W E. 2004. Lithium isotopic systematics of hydrothermal vent fluids at the Main Endeavour Field , Northern Juan de Fuca Ridge [J]. *Chem. Geol.* , 212(1/2) : 17-26.
- Genge M J , Price G D and Jones A P. 1995. Molecular dynamics simulation of CaCO_3 melts to mantle pressures and temperatures : Implications for carbonatite magmas [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 131 : 225-238.
- Halama R , McDonough W F , Rudnick R L and Bell K. 2008. Tracking the lithium isotopic evolution of the mantle using carbonatites [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 265 : 726-742.
- Halama R , McDonough W F , Rudnick R L , Ionov D A , Keller J and Klaudius J. 2007. The Li isotopic composition of Oldoinyo Lengai : Nature of the mantle sources and lack of isotopic fractionation during carbonatite petrogenesis [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 254 : 77-89.
- Hamelin C , Seitz H M , Barrat J A , Dosso L , Maury R C and Chaussidon M. 2009. A low $\delta^7\text{Li}$ lower crustal component : Evidence from an alkalic intraplate volcanic series (Chaîne des Puys , French Massif Central) [J]. *Chem. Geol.* , 266 : 205-217.
- Haynes E A , Moecher D P and Spicuzza M J. 2003. Oxygen isotope composition of carbonates , silicates , and oxides in selected carbonatites : Constraints on crystallization temperatures of Carbonatite magma [J]. *Chem. Geol.* , 193 : 43-57.
- Hoefs J and Sywall M. 1997. Lithium isotope composition of Quaternary and Tertiary biogenic carbonates and a global lithium isotope balance [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 61 : 2679-2690.
- Hofmann A W. 2003. Sampling mantle heterogeneity through oceanic basalts : Isotopes and trace elements [A]. In : Carlson R W , ed. *Treatise on Geochemistry* , 2 : The mantle and core [M]. 61-101.
- Hou Z Q , Tian S H , Yuan Z X , Xie Y L , Yin S P , Yi L S , Fei H C and Yang Z M. 2006. The Himalayan collision zone carbonatites in western Sichuan , SW China : Petrogenesis , mantle source and tectonic implication [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 244 : 234-250.
- Huh Y S , Chan L H and Edmond J M. 2001. Lithium isotopes as a probe of weathering processes : Orinoco River [J]. *Earth. Planet. Sci. Lett.* , 194 : 189-199.
- Huh Y S , Chan L H , Zhang L B and Edmond J M. 1998. Lithium and its isotopes in major world rivers : Implications for weathering and the

- oceanic budget [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 62 : 2039-2051.
- Huh Y , Chan L H and Chadwick O A. 2004. Behavior of lithium and its isotopes during weathering of Hawaiian basalt [J]. *Geochem. Geophys. Geosys.* , 5 : Q09002 , doi : 10.1029/2004GC000729.
- Ionov D A and Seitz H M. 2008. Lithium abundances and isotopic compositions in mantle xenoliths from subduction and intra-plate settings : Mantle sources vs. eruption histories [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 266 : 316-331.
- Ishikawa T and Nakamura E. 1994. Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes [J]. *Nature* , 370 : 205-208.
- Jagoutz E , Palme H , Baddenhausen H , Blum K , Cendales M , Dreibus G , Spettel B , Lorenz V and Wänke H. 1979. The abundances of major , minor and trace elements in the earth 's mantle as derived from primitive ultramafic nodules [C]. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 10th* : 2031-2050.
- James R H and Palmer M R. 2000. The lithium isotope composition of international rock standard [J]. *Chem. Geol.* , 166 : 319-326.
- Janoušek V , Magna T , Holub F V , Oberli F and Wiechert U. 2009. On the origin of Li isotope signatures in magmatic rocks from the Central Bohemian Plutonic Complex [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 73 : A586.
- Jeffcoate A B , Elliott T , Kasemann S A , Ionov D , Cooper K and Brooker R. 2007. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 71 : 202-218.
- Kaliwoda M , Ludwig T and Altherr R. 2008. A new SIMS study of Li , Be , B and $\delta^{7}\text{Li}$ in mantle xenoliths from Harrat Uwayrid (Saudi Arabia) [J]. *Lithos* , 106 : 261-279.
- Kloppmann W , Chikurel H , Picot G , Guttman J , Pettenati M , Aharoni A , Guerrot C , Millot R , Gaus I and Wintgens T. 2009. B and Li isotopes as intrinsic tracers for injection tests in aquifer storage and recovery system [J]. *Applied Geochemistry* , 24 : 1214-1223.
- Kobayashi K , Tanaka R , Moriguti T , Shimizu K and Nakamura E. 2004. Lithium , boron , and lead isotope systematics of glass inclusions in olivines from Hawaiian lavas : Evidence for recycled components in the Hawaiian plume [J]. *Chem. Geol.* , 212(1/2) : 143-161.
- Kohút M , Magna T , Janoušek V , Oberli F and Wiechert U. 2009. Fingerprinting sources of granitic rocks with Li isotopes [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 73 : A676.
- Koehler J , Magna T , Měloch B , Mixa P , Nyvlt D and Holub F V. 2009. Combined Sr , Nd , Pb and Li isotope geochemistry of alkaline lavas from northern James Ross Island (Antarctic Peninsula) and implications for back-arc magma formation [J]. *Chem. Geol.* , 2009 : 207-218.
- Krafft M and Keller J. 1989. Temperature measurements in carbonatite lava lakes and flows from Oldoinyo Lengai , Tanzania [J]. *Science* , 245 : 18-170.
- Liebscher A , Meixner A , Romer R L and Heinrich C A. 2007. Experimental calibration of the vapour-liquid phase relations and lithium isotope fractionation in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}$ at 400°C / 20-28 MPa [J]. *Geofluids* , 7 : 1-7.
- Lundstrom C C , Chaussidon M , Hsui A T , Kelemen P and Zimmermann M. 2005. Observations of Li isotopic variations in the Trinity Ophiolite : Evidence for isotopic fractionation by diffusion during mantle melting [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 69(3) : 735-751.
- Magna T , Ionov D A , Oberli F and Wiechert U. 2008. Links between mantle metasomatism and lithium isotopes : Evidence from glass-bearing and cryptically metasomatized xenoliths from Mongolia [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 276 : 214-222.
- Magna T , Wiechert U and Halliday A N. 2006. New constraints on the lithium isotope compositions of the Moon and terrestrial planet [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 243 : 336-353.
- Marks M A W , Rudnick R L , McCammon C , Vennemann T and Markl G. 2007. Arrested kinetic Li isotope fractionation at the margin of the Ilimaussaq complex , South Greenland : Evidence for open-system processes during final cooling of peralkaline igneous rocks [J]. *Chem. Geol.* , 246 : 207-230.
- Marschall H R , Altherr R and Rüpke L. 2007b. Squeezing out the slab - modelling the release of Li , Be and B during progressive high-pressure metamorphism [J]. *Chem. Geol.* , 239 : 323-335.
- Marschall H R , Pogge von Strandmann P A E , et al. 2007a. The lithium isotopic composition of orogenic eclogites and deep subducted slab [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 262 : 563-580.
- Maruyama S , Watanabe M , Kunihiro T and Nakamura E. 2009. Elemental and isotopic abundances of lithium in chondrule constituents in the Allende meteorite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 73 : 778-793.
- Maureen F , Sarah P D , Franck P and Stefan W. 2009. Applications of non-traditional stable isotopes in high-temperature geochemistry [J]. *Chem. Geol.* , 258 : 1-4.
- McKenzie D. 1985. The extraction of magma from the crust and mantle [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 74 : 81-91.
- Michils E and Bivre P D. 1983. Absolute isotopic composition and the atomic weight of a natural sample of lithium [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* , 49 : 264-274.
- Millot R and Négrel P. 2007a. Multi-isotopic tracing ($\delta^{7}\text{Li}$, $\delta^{11}\text{B}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and chemical geothermometry : Evidence from hydrogeothermal systems in France [J]. *Chem. Geol.* , 244 : 664-678.
- Millot R , Négrel P and Petelet-Giraud E. 2007b. Multi-isotopic (Li , B , Sr , Nd) approach for geothermal reservoir characterization in the Limagne Basin (Massif Central , France) [J]. *Applied Geochemistry* , 22(11) : 2307-2325.
- Millot R , Scaillet B and Sanjuan B. 2010. Lithium isotopes in island arc geothermal systems : Guadeloupe , Martinique (French West Indies) and experimental approach [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 74 : 1852-1871.
- Moriguti T and Nakamura E. 1993. Precise lithium isotopic analysis by thermal ionization mass spectrometry using lithium phosphate as an ion source material [J]. *Process of Japanese Academe* , 69 : 123-128.
- Moriguti T and Nakamura E. 1998a. High-yield lithium separation and

- the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples [J]. *Chem. Geol.* , 145 : 91-104.
- Moriguti T and Nakamura E. 1998b. Across-arc variation of Li isotopes in lavas and implications for crust/mantle recycling at subduction zones [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 163 : 167-174.
- Nelson D R , Chivas A R , Chappell B W and McCulloch M T. 1988. Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island sources [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 52 : 1-17.
- Nier A O and Gulbransen E A. 1939. Variations in the relative abundance of the carbon isotopes [J]. *J. Am. Chem. Soc.* , 61 : 697-698.
- Nishio Y , Nakai S , Ishii T and Sano Y. 2007. Isotope systematics of Li , Sr , Nd , and volatiles in Indian Ocean MORBs of the Rodrigues Triple Junction : Constraints on the origin of the DUPAL anomaly [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 71 : 745-759.
- Nishio Y , Nakai S , Kogiso T and Barszczus H G. 2005. Lithium , strontium , and neodymium isotopic compositions of oceanic island basalts in the Polynesian region : Constraints on a Polynesian HIMU origin [J]. *Geochem. J.* , 39 : 91-103.
- Nishio Y , Nakai S , Yamamoto J , Sumino H , Matsumoto T , Prikhod'ko V S and Arai S. 2004. Lithium isotopic systematics of the mantle-derived ultramafic xenoliths : Implications for EM1 origin [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 217 : 245-261.
- Ottolini L , Le Fèvre B and Vannucci R. 2004. Direct assessment of mantle boron and lithium contents and distribution by SIMS analyses of peridotite mineral [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 228 : 19-36.
- Parkinson I J , Hammond S J , James R H and Rogers N W. 2007. High-temperature lithium isotope fractionation : Insights from lithium isotope diffusion in magmatic systems [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 257 : 609-621.
- Pistiner J S and Henderson G M. 2003. Lithium-isotope fraction during continental weathering processes [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 214 : 327-339.
- Pogge von Strandmann P A E , Burton K W , James R H , Calsteren P and Gislason S R. 2010. Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain [J]. *Chem. Geol.* , 270 : 227-239.
- Pogge von Strandmann P A E , James R H , Calsteren P , Gislason S R and Burton K W. 2008. Lithium , magnesium and uranium isotope behaviour in the estuarine environment of basaltic islands [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 274(3-4) : 462-471.
- Qiu L , Rudnick R L , McDonough W F and Merriman R J. 2009. Li and ⁷Li in mudrocks from the British Caledonides : Metamorphism and source influences [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 73 : 7325-7340.
- Richter F M , Dauphas N and Teng F Z. 2009. Non-traditional fractionation of nontraditional isotopes : Evaporation , chemical diffusion and Soret diffusion [J]. *Chem. Geol.* , 258 : 92-103.
- Richter F M , Davis A M , DePaolo D J and Watson E B. 2003. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 67 : 3905-3923.
- Rowe M C , Kent A J R and Thornber C R. 2008. Using amphibole phenocrysts to track vapor transfer during magma crystallization and transport : An example from Mount St. Helens , Washington [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* , 178 : 593-607.
- Rudnick R L and 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 [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 256 : 278-293.
- Rudnick R L and Nakamura E. 2004a. Preface to " Lithium isotope geochemistry " [J]. *Chem. Geol.* , 212 : 1-4.
- Rudnick R L , Tomasack P B , Njo H B and Gardner L R. 2004b. Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina [J]. *Chem. Geol.* , 212 : 45-57.
- Ryan J G and Kyle P R. 2004. Lithium abundance and lithium isotope variations in mantle sources : Insights from intraplate volcanic rocks from Ross Island and Marie Byrd Land (Antarctica) and other oceanic island [J]. *Chem. Geol.* , 212(1/2) : 125-142.
- Ryan J G and Langmuir C H. 1987. The systematics of lithium abundances in young volcanic rocks [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 51 : 1727-1741.
- Sahoo S K and Masuda A. 1998. Precise determination of lithium isotopic composition by thermal ionization mass spectrometry in natural samples such as seawater [J]. *Analytica Chimica Acta* , 370 : 215-220.
- Scholz F , Hensen C , Reitz A , Romer R L , Liebetrau V , Meixner A , Weise S M and Haeckel M. 2009. Isotopic evidence (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr , δ ⁷Li) for alteration of the oceanic crust at deep-rooted mud volcanoes in the Gulf of Cadiz , NE Atlantic Ocean [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 73 : 5444-5459.
- Schuessler J A , Schoenberg R and Sigmarsson O. 2009. Iron and lithium isotope systematics of the Hekla volcano , Iceland-Evidence for Fe isotope fractionation during magma differentiation [J]. *Chem. Geol.* , 25 : 78-91.
- Seitz H M and Woodland A B. 2000. The distribution of lithium in peridotitic and pyroxenitic mantle lithologies : An indicator of magmatic and metasomatic processes [J]. *Chem. Geol.* , 166 : 47-64.
- Seitz H M , Brey G P , Weyer S , Durali S , Ott U , Münker C and Mezger K. 2006. Lithium isotope compositions of Martian and lunar reservoir [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 245 : 6-18.
- Seitz H M , Brey G P , Zipfel J , et al. 2007. Lithium isotope composition of ordinary and carbonaceous chondrites , and differentiated planetary bodies : Bulk solar system and solar reservoirs [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 260 : 582-596.
- Seyfried W E , Chen X and Chan L H. 1998. Trace element mobility and lithium isotope exchange during hydrothermal alteration of seafloor weathered basalt : An experimental study at 350°C , 500 bars [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 62 : 949-960.
- Stacey F D. 1992. *Physics of the earth* [M]. Brookfield , Brisbane : 513.

- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalt[A]: Implications for mantle composition and processes[A]. In : Saunders A D and Norry M J. eds. *Magmatism in the Ocean Basin*[M]. Geological Society , London. Special Publication. 313-345.
- Tang Y J , Zhang H F and Yin J F. 2009. Discussion on fractionation mechanism of lithium isotopes[J]. *Earth Science* , 34(1):43-55(in Chinese with English abstract).
- Tang Y J , Zhang H F and Ying J F. 2007a. Review of the lithium isotope system as a geochemical tracer[J]. *International Geology Review* , 49 : 374-388.
- Tang Y J , Zhang H F and Ying J F. 2009. A brief review of isotopically light Li-a feature of the enriched mantle[J]? *International Geology Review* , doi : 10. 1080/00206810903211385.
- Tang Y J , Zhang H F , Nakamura E , et al. 2007b. Lithium isotopic systematics of peridotite xenoliths from Hannuoba , North China Craton : Implications for melt-rock interaction in the considerably thinned lithospheric mantle[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 71 : 4327-4341.
- Taylor T I and Urey H C. 1938. Fractionation of lithium and potassium isotopes by chemical exchange with zeolites[J]. *The Journal of Chemical Physics* , 6 : 429-438.
- Teng F Z , McDonough W F , Rudnick R L and Walker R J. 2006b. Diffusion-driven extreme lithium isotopic fractionation in country rocks of the Tin Mountain pegmatite[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 243 : 701-710.
- Teng F Z , McDonough W F , Rudnick R L , Dalpé C , Tomascak P B , Chappell B W and Gao S. 2004. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 68 : 4167-4178.
- Teng F Z , McDonough W F , Rudnick R L , Walker R and Sirbesu M L C. 2006a. Lithium isotopic systematics of granites and pegmatites from the Black Hills , South Dakota[J]. *Am. Mineral.* , 91 : 1488-1498.
- Teng F Z , Rudnick R L , McDonough W F , Gao S , Tomascak P B and Liu Y S. 2008. Lithium isotopic composition and concentration of the deep continental crust[J]. *Chem. Geol.* , 255 : 47-59.
- Tomascak P B , Carlson R W and Shirey S B. 1999b. Accurate and precise determination of Li isotopic compositions by multi-collector sector ICP-MS[J]. *Chem. Geol.* , 158 : 145-154.
- Tomascak P B , Langmuir C H , le Roux P J and Shirey S B. 2008. Lithium isotopes in global mid-ocean ridge basalts[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 72 : 1626-1637.
- Tomascak P B , Ryan J G and Defant M J. 2000. Lithium isotope evidence for light element decoupling in the Panama subarc mantle[J]. *Geology* , 28 : 505-510.
- Tomascak P B , Tera F , Helz R T and Walker R J. 1999a. The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation : New measurements by multicollector sector ICP-MS[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 63 : 907-910.
- Tomascak P B. 2004. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences[A]. In : Johnson C , Beard B , Albarède F , eds. *Geochemistry of Non-Traditional Isotopes Systems*[C]. America : Mineralogical Society of America geochemical society , 153-195.
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances [J] *J. Chem. Soc.* , 562-581.
- Urey H C. 1948. Oxygen isotopes in nature and in the laboratory[J]. *Science* , 108 : 489-496.
- Ushikubo T , Kita N T , Cavosie A J , Wilde S A , Rudnick R L and Valley J W. 2008. Lithium in Jack Hills zircons : Evidence for extensive weathering of Earth 's earliest crust[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 272 : 666-676.
- Veksler I V and Keppler H. 2000. Partitioning of Mg , Ca , and Na between carbonatite melt and hydrous fluid at 0. 1-0. 2 GPa[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 138 : 27-34.
- Vigier N , Decarreau A , Millot R , Carignan J , et al. 2008. Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 72 : 780-792.
- Vigier N , Gislason S R , Burton K W , Millot R and Mokadem F. 2009. The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 287 : 434-441.
- Vils F , Tonarini S , Kalt A and Seitz H M. 2009. Boron , lithium and strontium isotopes as tracers of seawater- serpentinite interaction at Mid-Atlantic ridge , ODP Leg 209[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 286 : 414-425.
- Vlastelic I , Koga K , Chauvel C , Jacques G and Télouk P. 2009. Survival of lithium isotopic heterogeneities in the mantle supported by HIMU-lavas from Rurutu Island , Austral Chair[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 286 : 456-466.
- Von Dam K L , Edmond J M , Grant B , Measures C I , Walden B and Weiss R F. 1985b. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21° , East Pacific Rise[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 49 : 2197-2220.
- Von Dam K L , Edmond J M , Measures C I and Grant B. 1985a. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin , Gulf of California[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 49 : 2221-2237.
- Wagner C and Deloule E. 2007. Behaviour of Li and its isotopes during metasomatism of French Massif Central lherzolites[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 71(17): 4279-4296.
- Wang Q L , Liu C Q , Zhao Z Q , Chetelat B and Ding H. 2008a. Lithium isotopic composition of the dissolved and suspended loads of the Yangtze River , China[J]. *Advances in Earth Science* , 23(9): 952-959(in Chinese with English abstract).
- Wang Q L , Zhao Z Q , Liu C Q and Ling H W. 2006. Separation and isotopic determination of lithium in natural samples[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* , 34(6): 764-768(in Chinese with English abstract).
- Wang Q L , Zhao Z Q , Liu C Q and Zhang W. 2008b. Progress in geochemical research of lithium isotope during continental weathering

- [J]. *Earth Science Frontiers*, 15(6): 332-337 (in Chinese with English abstract).
- Wimpenny J, James R H, Burton K, W, Gannoun A, Mokadem F and Gislason S. 2010. Glacial effects on weathering processes: New insights from the elemental and lithium isotopic composition of West Greenland river[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 290: 427-437.
- Wunder B, Meixner A, Romer R L, Feenstra A, Schettler G and Heinrich W. 2007. Lithium isotope fractionation between Li-bearing staurolite, Li-mica and aqueous fluids: An experimental study[J]. *Chem. Geol.*, 238: 277-290.
- Xiao Y K and Beary E S. 1989. High-precision isotopic measurement of lithium by thermal ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 94: 101-114.
- Xiao Y K, Liu W G, Wang Y H, Qi H P and Zhou Y M. 1999. Application of the method for determination of the velocity by lithium isotopes in water regime investigation in Chaerhar[J]. *Journal of Salt Lake Science*, 7(4): 1-8 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Y K, Qi H P, Wang Y H and Jin L. 1994. Isotopic composition of lithium in the brine, sediments and source water from DaQaidam lake of Qinhai Province[J]. *Geochemistry*, 23(4): 329-338 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Y K, Qi H P, Wang Y H and Liu W G. 1993. The investigation for isotopic compositions of lithium in first exploitation area in Chaerhar[J]. *Journal of Salt Lake Science*, 1(3): 52-56 (in Chinese with English abstract).
- You C F and Chan L H. 1996. Precise determination of lithium isotopic composition in low concentration natural samples[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 909-915.
- You C H, Chan L H, Spivack A J and Gieskes J M. 1995. Lithium, Boron, and their isotopes in sediments and pore waters of Ocean Drilling Program Site 808, Nankai Trough: Implications for fluid expulsion in accretionary prism[J]. *Geology*, 23: 37-40.
- Zack T, Tomascak P B, Rudnick R L, Dalpé C and McDonough W F. 2003. Extremely light Li in orogenic eclogites: the role of isotope fractionation during dehydration in subducted oceanic crust[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 208: 279-290.
- Zhang H F, Deloule E, Tang Y J and Ying J F. 2010. Melt/rock interaction in remains of refertilized Archean lithospheric mantle in Jiaodong Peninsula, North China Craton: Li isotopic evidence[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, doi: 10.1007/s00410-00009-00476-00414.
- Zhang H F, Tang Y J, Zhao X M and Yang Y H. 2007. Significance and prospective of non-traditional isotopic systems in mantle geochemistry[J]. *Earth Science Frontiers*, 14(2): 37-57 (in Chinese with English abstract).
- Zhang L B, Chan L H and Gieskes J M. 1998. Lithium isotope geochemistry of pore waters from Ocean Drilling Program Sites 918 and 919, Irminger Basin[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 2437-2450.

附中文参考文献

- 汤艳杰, 张宏福, 英基丰. 2009. 锂同位素分馏机制讨论[J]. *地球科学*, 34(1): 43-55.
- 汪齐连, 刘丛强, 赵志琦, Chetelat B, 丁一虎. 2008a. 长江流域河水和悬浮物的锂同位素地球化学研究[J]. *地球科学进展*, 23(9): 952-959.
- 汪齐连, 赵志琦, 刘丛强, 凌宏文. 2006. 天然样品中锂的分离及其同位素比值的测定[J]. *分析化学*, 34(6): 764-768.
- 汪齐连, 赵志琦, 刘丛强, 张伟. 2008b. 大陆风化过程的锂同位素地球化学研究进展[J]. *地学前缘*, 15(6): 332-337.
- 肖应凯, 刘卫国, 王蕴慧, 祁海平, 周引民. 1999. 锂同位素测速法在察尔汗水动态中的应用[J]. *盐湖研究*, 7(4): 1-8.
- 肖应凯, 祁海平, 王蕴慧, 刘卫国. 1993. 察尔汗首采区卤水中锂同位素组成盐湖研究[J]. *盐湖研究*, 1(3): 52-56.
- 肖应凯, 祁海平, 王蕴慧, 金琳. 1994. 青海柴达木湖卤水、沉积物和水源中锂同位素组成[J]. *地球化学*, 23(4): 329-338.
- 张宏福, 汤艳杰, 赵新苗, 杨岳衡. 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[J]. *地学前缘*, 14(2): 37-57.