



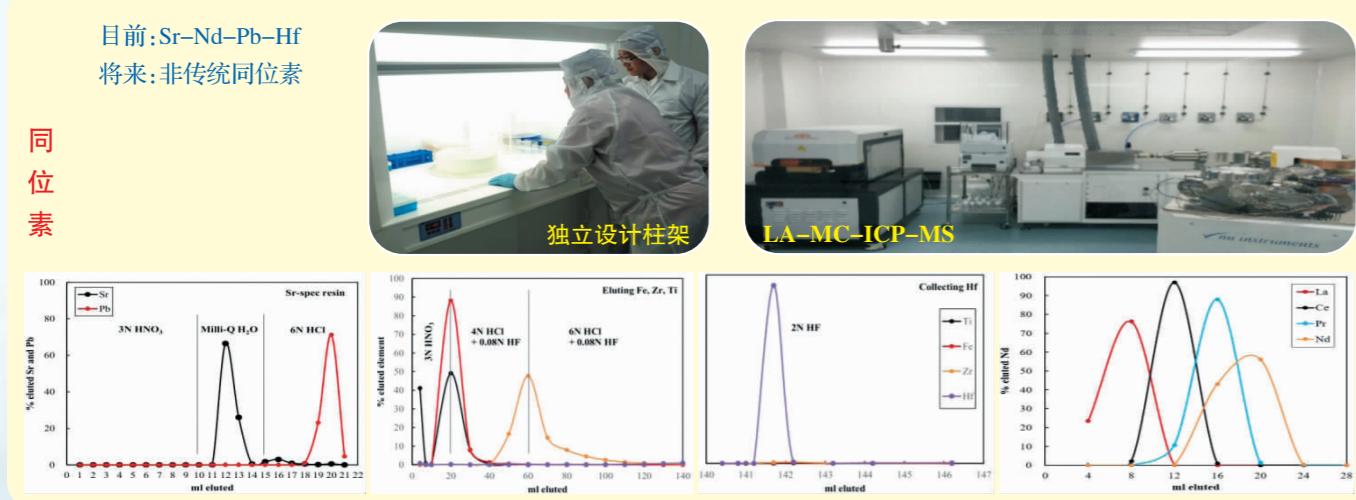
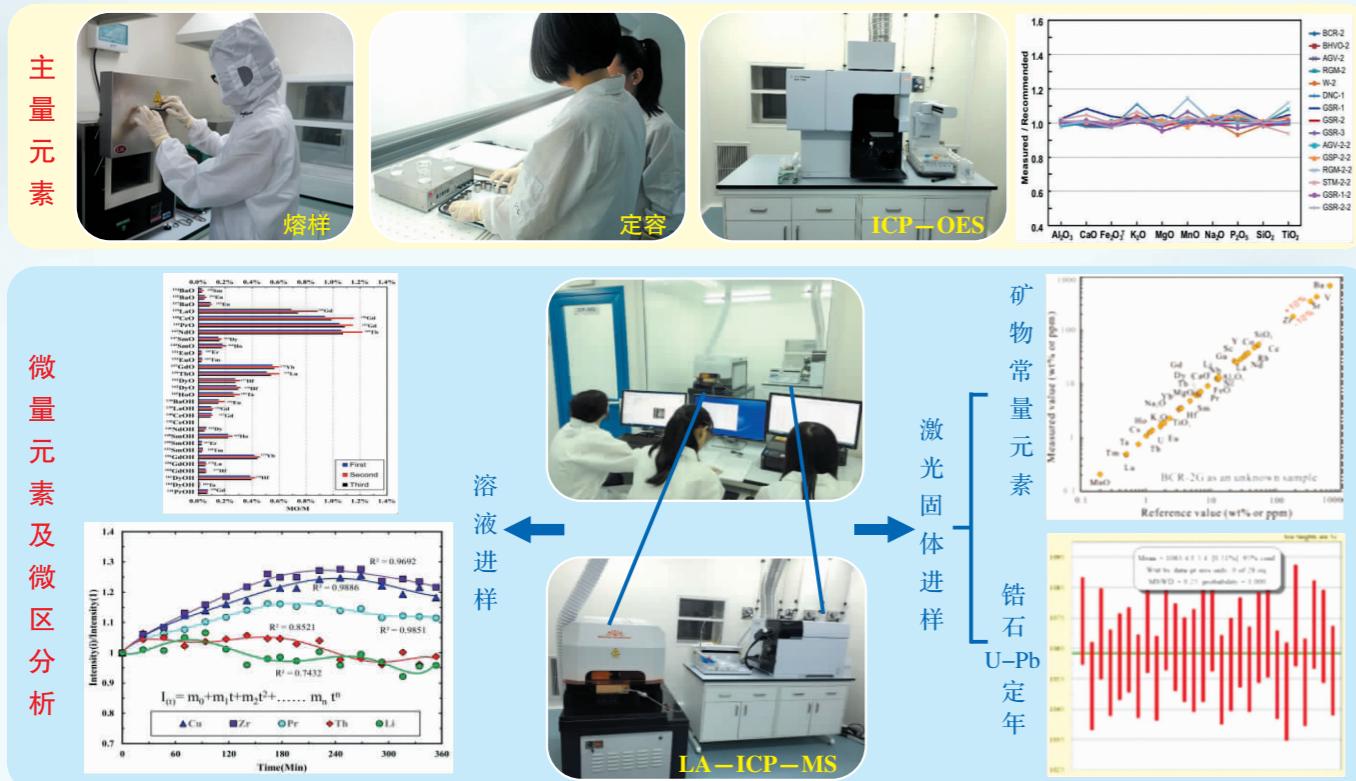
# 大洋岩石圈与地幔动力学超净实验室

## 中国科学院海洋研究所

在中国科学院海洋研究所及青岛海洋科学与技术国家实验室的大力支持下，在中国科学院海洋研究所“千人计划”特聘研究员牛耀龄及其团队成员的共同努力下，大洋岩石圈与地幔动力学超净实验室建成。该实验室旨在通过分析测试地质样品中元素含量及同位素组成，探讨全球大洋岩石圈成因和地幔动力学问题。该超净实验室设施、条件、环境均属国际一流，并于2017年1月1日正式对外开放。



目前，可进行全岩主—微量元素、Sr-Nd-Pb-Hf同位素组成的分析测试以及激光原位微区分析测试（包括锆石U-Pb定年和矿物元素测试）。同时现已开始建立Fe、Si、Ti、Zr、U等非传统同位素的元素提纯和测试方法。



为了有效提升中国在海洋地质研究中的国际地位，2013年8月在青岛召开了“大洋岩石圈科学发展战略研讨会”，国内外20余家科研单位的45位专家及相关负责人出席了会议，就如何实现“海洋强国梦”进行了讨论。会议建议由中国科学院海洋研究所国家“千人计划”特聘研究员牛耀龄牵头，组织国内同行，群策群力，以关键科学问题为指导，以重大项目为支撑，5~10年建立一支年轻的大洋岩石圈研究队伍，并尽可能快地做出具有引领性的科研成果。

目前，一个年轻团队正在成长，他们为实验室的建设和分析测试方法的建立献出了智慧，付出了辛勤的劳动，同时还全身心地探索地质过程的奥秘。该团队的科研可概括为“用岩石学和地球化学方法探索大洋岩石圈的成因和演化、地幔动力学过程和全球构造”。目前在研的科学问题包括：

- ① 地幔源区组成和海底扩张速度对全球大洋中脊岩浆作用的控制；
- ② 俯冲带岩浆作用和岛弧火山岩组成特征的成因；
- ③ 岩石圈厚度对板内玄武岩岩浆作用的控制；
- ④ 大洋岩石圈与软流圈界面（LAB）的岩石学控制；
- ⑤ 大洋上地幔地震波低速带（LVZ）的成因；
- ⑥ 俯冲带变质过程中元素的迁移和化学地
- 球动力学；
- ⑦ 俯冲带成因最佳假说的地质学验证；
- ⑧ 地幔柱假说的地质学验证；
- ⑨ 底部加水弱化是导致中生代以来中国东部岩石圈减薄的最佳地质过程；
- ⑩ 大陆碰撞带是陆壳增长主要场所假说的岩石学和地球化学验证；
- ⑪ 造山带同碰撞花岗岩的形成机理；
- ⑫ 中国东部燕山期花岗岩的板内成因机制；
- ⑬ 中国东部中—新生代玄武岩的成因；
- ⑭ 中国东部大陆架的成因；
- ⑮ 黄海海盆的成因；
- ⑯ 深海橄榄岩和前弧橄榄岩的对比研究和地幔动力学意义；
- ⑰ 大洋中脊“岩浆房”过程和岩浆演化；
- ⑱ Nd-Hf同位素解耦的成因和地质意义等。

此外，在国家自然科学基金委重点项目（编号：41630968）的支持下，该团队展开了“用非传统稳定同位素探索全球大洋玄武岩、深海橄榄岩成因和地球动力学的几个重要问题”的研究，包括：

- ① 大洋中脊玄武岩中Fe、Si、Ti、Zr、Hf、U同位素的分馏和地幔动力学意义；
- ② 深海橄榄岩中Fe-Ti-Zr-Hf同位素的分馏和地幔动力学意义。

**竭诚欢迎参观、交流、访问、分析测试！  
高质量数据、高效的分析、自主的平台！**

单 位：中国科学院海洋研究所大洋岩石圈与地幔动力学实验室  
地 址：山东省青岛市市南区南海路7号  
联系人：龚红梅 (gonghm@qdio.ac.cn)  
王晓红 (wangxiaoohong@qdio.ac.cn)



团队：牛耀龄，肖媛媛，郭鹏远，王晓红，龚红梅，邵凤丽，孙普，陈硕，段梦，孔娟娟，王国栋，薛琦琪，高雅洁，洪迪

牛耀龄,龚红梅,王晓红,等.用非传统稳定同位素探索全球大洋玄武岩、深海橄榄岩成因和地球动力学的几个重要问题[J].地球科学进展,2017,32(2):111-127,doi:10.11867/j.issn.1001-8166.2017.02.0111.[Niu Yaoling, Gong Hongmei, Wang Xiaohong, et al. Some key problems on the petrogenesis of seafloor basalts, abyssal peridotites and geodynamics—A non-traditional isotope approach[J]. Advances in Earth Science,2017,32(2):111-127,doi:10.11867/j.issn.1001-8166.2017.02.0111.]

# 用非传统稳定同位素探索全球大洋玄武岩、深海橄榄岩成因和地球动力学的几个重要问题<sup>\*</sup>

牛耀龄<sup>1,2,3</sup>,龚红梅<sup>1,2</sup>,王晓红<sup>1,2</sup>,肖媛媛<sup>1,2</sup>,郭鹏远<sup>1,2</sup>,  
邵凤丽<sup>1,2,4</sup>,孙普<sup>1,2,4</sup>,陈硕<sup>1,2,4</sup>,段梦<sup>1,2,5</sup>,孔娟娟<sup>1,2,4</sup>,  
王国栋<sup>1,2</sup>,薛琦琪<sup>1,2,5</sup>,高雅洁<sup>1,2,4</sup>,洪迪<sup>1,2,4</sup>

(1. 中国科学院海洋研究所,山东 青岛 266071; 2. 青岛海洋科学与技术国家实验室,  
山东 青岛 266061; 3. Department of Earth Sciences, Durham University, Durham DH1 3LE, UK;  
4. 中国科学院大学,北京 100049; 5. 中国地质大学,北京 100083)

**摘要:**2017年中国科学院海洋研究所“大洋岩石圈与地幔动力学实验室”建成。未来5年,该实验室在国家自然科学基金重点项目(编号:41630968)的资助下,用珍贵的太平洋、大西洋和印度洋洋中脊玄武岩(MORB)、辉长岩和深海橄榄岩(MORP)研究地球化学和地幔动力学的几个基本科学问题:①用Ti-Zr-Hf稳定同位素验证“Nb-Ta和Zr-Hf元素对质量分异的假说”;②从MORB演化过程和地幔熔融过程检验目前对铁同位素分馏的基本假说,即重Fe同位素与Fe<sup>3+</sup>有亲和性,且比轻Fe同位素和Fe<sup>2+</sup>更不相容;③提出并试图检验地幔高氧逸度是板块构造的结果,即含有大量Fe<sup>3+</sup>的蛇纹石化大洋岩石圈地幔橄榄岩俯冲到深部地幔所致;④对代表性的MORB样品和中国东部新生代碱性玄武岩样品进行铀同位素研究,检验Andersen等(2015)有关地球演化过程中壳幔循环导致的内外动力地质过程的相互关系。

**关键词:**大洋玄武岩;深海橄榄岩;壳幔循环;地幔动力学;非传统稳定同位素

**中图分类号:**P541;P59

**文献标志码:**A

**文章编号:**1001-8166(2017)02-0111-17

## 1 引言

近年来,用非传统稳定同位素(如Li,Mg,Si,Ca,Ti,V,Cr,Fe,Ni,Cu,Zn,Zr,Mo,Ba,Hf,Tl,Ce,U)探讨地质和地球化学过程的研究愈加备受关注,并进而用来“示踪”岩石的原岩(变质岩)、源区(岩浆

岩)及其地质背景,力图更合理地解释各种岩石在不同环境下的形成过程和演化历史。客观地讲,在未真正理解这些同位素分馏机理之前,我们还无法准确示踪。目前仍处于观察和数据积累阶段,当有足够的数据,并从中找到规律后,才有可能真正理解这些同位素的分馏机理,才有可能示踪。尽管如此,

\* 收稿日期:2016-12-13;修回日期:2017-01-20.

\* 基金项目:国家自然科学基金重点项目“用非传统稳定同位素探索全球大洋玄武岩、深海橄榄岩成因和地球动力学的几个重要问题”(编号:41630968)资助。

作者简介:牛耀龄(1959-),男,甘肃临洮人,教授,主要从事岩石学、地球化学、全球构造与地球化学动力学研究。

E-mail:yaoling\_niu@durham.ac.uk

从近年来的一些研究进展着眼,会有突破性进展。本项目的非传统同位素研究不是随波逐流,而是用全球最简单的岩石作为研究对象,通过检验几个重要假说来探讨 Fe, Ti, Zr, Hf, U 等稳定同位素的可能分馏机理。这些岩石样品是牛耀龄过去 20 多年积累的全球(太平洋、大西洋、印度洋)洋脊玄武岩(MORB)、辉长岩和深海橄榄岩(MORP)。这些岩石之所以简单,原因是:①它们是现代已知地质环境和过程形成的岩石;②其矿物学和地球化学组成相对简单;③对其成因认识比较成熟,因此大大减少了未知干扰,便于有效揭示这些同位素的可能分馏机理,从而有助于达到未来“示踪”的目的。

我们将在中国科学院海洋研究所新建的“大洋岩石圈与地幔动力学”实验室研究这些样品,深入探讨地球化学和地幔动力学的几个基本科学问题:①用 Ti-Zr-Hf 稳定同位素验证“Nb-Ta, Zr-Hf 元素对质量分异的假说”;②从 MORB 演化过程和地幔熔融过程检验目前有关 Fe 同位素分馏的基本假说,即重 Fe 同位素与高价  $\text{Fe}^{3+}$  有亲和性,且比轻 Fe 同位素和低价  $\text{Fe}^{2+}$  更不相容;③提出并试图检验地幔高氧化状态是板块构造的结果,即含有大量  $\text{Fe}^{3+}$  的蛇纹石化大洋岩石圈地幔橄榄岩俯冲到深部地幔所致;④Andersen 等<sup>[1]</sup>用大洋玄武岩 U 同位素变化探讨了在地球演化过程中内动力与外动力过程的相互关系,具有里程碑意义(牛耀龄参加了这项工作),因其主要结论意义深远,必须用更具有代表性的 MORB 样品验证,并用 U 同位素研究中国东部新生代碱性玄武岩(最理想岩石),修正、改进、完善 Andersen 等的假说。

## 2 用 Ti-Zr-Hf 同位素检验 Nb-Ta 和 Zr-Hf 2 个元素对质量分异的假说

现代地球化学之父, Victor Moritz Goldschmidt<sup>[2]</sup>,发现在岩石、矿物形成过程中化学元素的行为主要取决于它们的离子半径和化合价<sup>[3]</sup>。最典型的例子是 Zr-Hf 和 Nb-Ta 这 2 个元素对。在地质过程中,这 2 对元素各自有相同的化合价(如  $\text{Zr}^{4+}$  和  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  和  $\text{Ta}^{5+}$ ),且在给定配位数下有相同的离子半径(如当配位数 CN 为 6 时,  $R_{\text{Zr}} = 0.72 \text{\AA}$ ,  $R_{\text{Hf}} = 0.71 \text{\AA}$ ,  $R_{\text{Nb}} = 0.64 \text{\AA}$ ,  $R_{\text{Ta}} = 0.64 \text{\AA}$ )<sup>[4]</sup>。因此,所有地幔和幔源岩石中 Zr/Hf 和 Nb/Ta 值应该与球粒陨石(假定代表地球及太阳系的组成)一致;即  $\text{Zr}/\text{Hf} \approx 36.30$ ,  $\text{Nb}/\text{Ta} \approx 17.6$ <sup>[5,6]</sup>,这一观点被广泛认同,尽管人们已注意到 Zr/Hf 在一些碱性玄武岩中

高于球粒陨石值<sup>[7]</sup>,  $\text{Nb}/\text{Ta}$  在陆壳中低于球粒陨石( $11 \sim 12$ )<sup>[8]</sup>。

牛耀龄及其合作者<sup>[9,10]</sup>最早用 ICP-MS 分析技术研究了东太平洋洋隆玄武岩和邻近海山玄武岩(MORB),发现这些岩石中  $\text{Zr}/\text{Hf}(25 \sim 50)$  和  $\text{Nb}/\text{Ta}(9 \sim 19)$  比值并非常数,而是有 2 倍的变化,且二者相关(图 1a)。此外,牛耀龄<sup>[11]</sup>发现在全球深海橄榄岩(MORP)中  $\text{Zr}/\text{Hf}(2.4 \sim 336)$  和  $\text{Nb}/\text{Ta}(0.8 \sim 200)$  值有 2 个数量级的变化,而且二者也相关(图 1b)。MORP 是洋脊之下地幔部分熔融形成 MORB 的残余。这些观察和认识是对经典理论颠覆性的挑战,亦即,被广泛接受的经典 Goldschmidt 理论无法解释 MORB 和 MORP 中 Nb-Ta 及 Zr-Hf 的这种分异现象和分异幅度<sup>[12]</sup>。

$\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zr}$  和  $\text{Hf}$  被称为“不相容”元素,因为它们在地幔熔融或岩浆结晶过程中选择进入熔体相。这是由总分配系数这个参数定义的:  $D_{\text{M}}^{\text{Solid/Melt}} = C_{\text{M}}^{\text{Solid}} / C_{\text{M}}^{\text{Melt}}$ , 它是平衡条件下元素 M 在固相矿物和熔体中的浓度比。若该值小于 1, M 为不相容元素。显然,若  $D_{\text{A}}^{\text{Solid/Melt}} < D_{\text{B}}^{\text{Solid/Melt}}$ , 那么元素 A 比 B 更不相容。

如图 2 所示,在 MORB 中 Zr 比 Hf 更不相容(即  $D_{\text{Zr}} < D_{\text{Hf}}$ ), Nb 比 Ta 更不相容(即  $D_{\text{Nb}} < D_{\text{Ta}}$ )<sup>[9,10]</sup>。很重要的是, MORB 中  $\text{Zr}/\text{Hf}$  和  $\text{Nb}/\text{Ta}$  值与  $\text{La}/\text{Sm}$ ,  $\text{Sm}/\text{Yb}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  等相关性极好<sup>[12]</sup>, 进一步证明  $D_{\text{Zr}} < D_{\text{Hf}}$  和  $D_{\text{Nb}} < D_{\text{Ta}}$ 。这一出乎意料的结果颠覆了传统认识。我们力图用非传统的思路和方法客观认识这些发现的本质。

### 2.1 国内外研究现状

自牛耀龄等<sup>[9~11]</sup>的早期发现,Zr-Hf 和 Nb-Ta 的分异备受关注。目前在固体地球化学研究中,人们假设整体地球具有球粒陨石的  $\text{Nb}/\text{Ta}$  值为 17.6(或  $\text{Nb}/\text{Ta}$  约为 19)<sup>[6,12]</sup>。基于这个假设,推测在地幔深处一定存在一个高于球粒陨石  $\text{Nb}/\text{Ta}$  值的储库来补偿平均陆壳<sup>[8]</sup>和洋壳<sup>[10,13]</sup>中低于球粒陨石的  $\text{Nb}/\text{Ta}$  值(即  $\text{Nb}/\text{Ta} < 17.6$ ),但至今尚未采集到来自该高  $\text{Nb}/\text{Ta}$  储库的岩浆岩,包括绝大多数被认为来自核幔边界的地幔柱玄武岩<sup>[14,15]</sup>。Wade 等<sup>[16]</sup>建议,Nb(相对于 Ta)更亲铁,地壳岩石中缺失的 Nb 可能赋存在地核中<sup>[16,17]</sup>。Green 等<sup>[18]</sup>的实验表明,玄武岩浆体系中单斜辉石和熔体之间  $D_{\text{Zr}}/D_{\text{Hf}} \approx 0.5$ ,  $D_{\text{Nb}}/D_{\text{Ta}} \approx 0.5$ ,这有助于解释 MORB 具有 2 倍的 Zr/Hf 和 Nb/Ta 值的变化(图 1, 图 2),但不能解释 MORP 数据中 2 个数量级的变化(图 1b)<sup>[11,12]</sup>。最近有不少关于这些元素行为的实验数

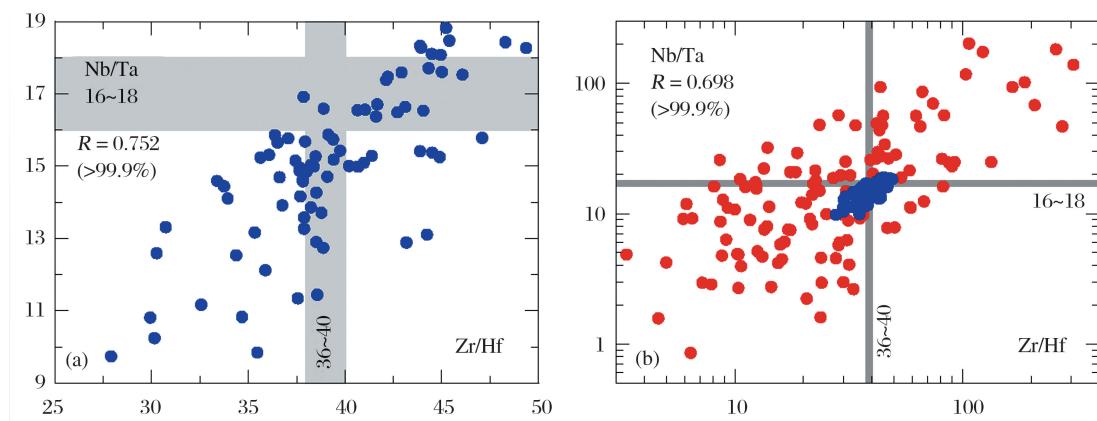


图1 东太平洋洋隆海山玄武岩(a)<sup>[10]</sup>和深海橄榄岩(b)<sup>[11]</sup>展示大幅度Zr/Hf和Nb/Ta的相关分异

Fig. 1 Large correlated variations of Zr/Hf and Nb/Ta ratios in seamount lavas near the East Pacific

Rise (a)<sup>[10]</sup> and abyssal peridotites (b)<sup>[11]</sup>

灰色条带为球粒陨石推荐值<sup>[6]</sup>

Grey bands are Chondrite values<sup>[6]</sup>

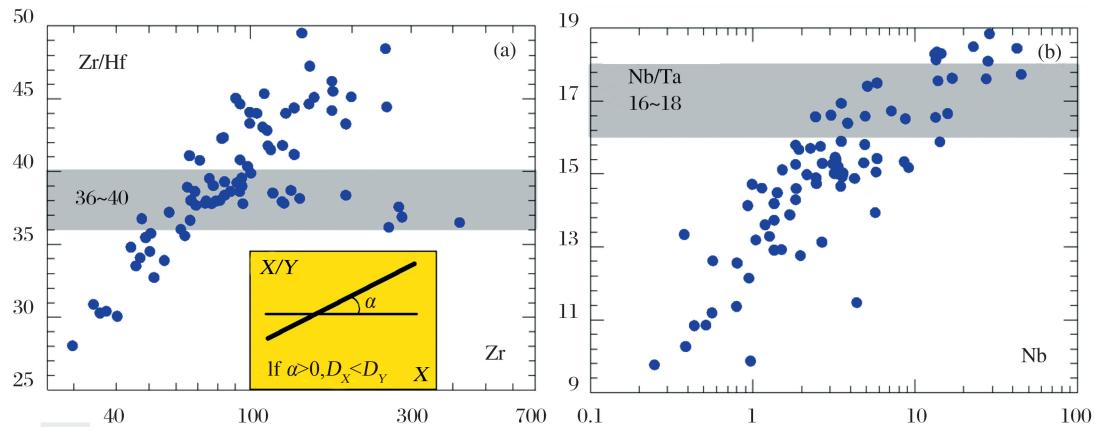


图2 东太平洋洋隆近脊海山玄武岩展示Zr比Hf更不相容, Nb比Ta更不相容<sup>[12]</sup>

Fig. 2 Near East Pacific Rise samount lavas show Zr and Nb are respectively more incompatible than Hf and Ta<sup>[12]</sup>

据<sup>[19~21]</sup>,但是所有这些研究都没能提出Zr-Hf和Nb-Ta元素对发生分异的有效机制<sup>[22~24]</sup>。

近些年,洋岛玄武岩<sup>[25]</sup>、岛弧玄武岩<sup>[26]</sup>、地幔捕虏体<sup>[27,28]</sup>、花岗岩<sup>[29,30]</sup>、变质岩<sup>[31~34]</sup>以及太古宙TTG岩套<sup>[35]</sup>中均发现有Nb/Ta值的变化。最近,Firdaus等<sup>[36]</sup>报道太平洋水体中也有大幅度Nb/Ta值的变化<sup>[12]</sup>。所有这些都是非常重要的新观察,但均未发现Nb/Ta和Zr/Hf的相关变化,说明在这些成岩(包括和海水反应)过程中Nb-Ta的分异机理与大洋岩玄武岩和深海橄榄岩所代表的大规模地幔分异作用不同,无规律可循,在规模上和幅度上有限,目前无法检验。牛耀龄等<sup>[9~12]</sup>在全球MORB和MORP中找到了规律(图1中Zr/Hf-Nb/Ta的相关性及其与La/Sm, Sm/Yb, Sr-Nd-Pb同位素的相关

性),提出了可检验假说。

## 2.2 可检验假说

考虑到这2个元素对分别具有相同化合价(Nb和Ta是5+,Zr和Hf是4+)和离子半径(当配位数分别为CN=6,7,8,12时,半径比R<sub>Nb</sub>/R<sub>Ta</sub>=1.000,R<sub>Zr</sub>/R<sub>Hf</sub>=1.006~1.026),但它们各自原子质量则有2倍的差别(即M<sub>Zr</sub>/M<sub>Hf</sub>=0.511,M<sub>Nb</sub>/M<sub>Ta</sub>=0.513),所以我们预测在这些条件下元素的质量差别可能是造成这2对元素分异的决定因素。简单地讲,2种化学性质相同的元素,较轻的元素(如<sup>90~96</sup>Zr,<sup>93</sup>Nb)比更重的元素(如<sup>174~180</sup>Hf,<sup>181</sup>Ta)更不相容(图2<sup>[9,10]</sup>),说明质量差导致元素分异的可能控制作用。这种与质量有关的分异也可以解释为什么Cs<sup>+</sup>的离子半径比Rb<sup>+</sup>大10%,但质量比为M<sub>Rb</sub>/M<sub>Cs</sub>

$=0.643$ , 所以  $D_{\text{Rb}} < D_{\text{Cs}}$ <sup>[10]</sup>。我们熟知, 扩散系数与质量有关,  $K_A/K_B = (M_B/M_A)^{1/2}$ , 其中  $K_A$  和  $K_B$  分别代表质量为  $M_A$  和  $M_B$  元素的扩散系数<sup>[37,11,12]</sup>。在质量比约为 2 的情况下(比如  $M_{\text{Ta}}/M_{\text{Nb}}$  和  $M_{\text{Hf}}/M_{\text{Zr}}$ ), 扩散系数  $K_{\text{Nb}}/K_{\text{Ta}}$ (或  $K_{\text{Zr}}/K_{\text{Hf}}$ ) = 1.414, 即在给定已知关键变量一致时(相同化合价、离子半径和配位数), 仅质量差引起的扩散系数就可以引起 41.4% (或 414‰) 的分异。因此, 牛耀龄等<sup>[9]</sup>最早提出地幔熔融过程中(高温条件下)元素间质量分异可能很重要, 较轻元素比较重元素扩散快、迁移快, 所以在地幔熔融过程中更易进入熔体, 更不相容<sup>[9]</sup>。

Zr-Hf 和 Nb-Ta 约 50% 的质量差明显大于我们熟知的低温下低质量元素稳定同位素的分馏(如 H, O, C, S 等)。约 414‰ 的分异与我们所熟悉的千分之几到几十幅度的轻质量元素同位素分馏形成鲜明对比。例如<sup>18</sup>O 和<sup>16</sup>O 的分馏,  $K^{18\text{O}}/K^{16\text{O}} = (16/18)^{1/2} = 0.943$ , 只有 57‰(远小于 414‰) 的分馏。如此明显的  $D_{\text{Zr}}/D_{\text{Hf}} < 1$ ,  $D_{\text{Nb}}/D_{\text{Ta}} < 1$ (图 2)一定是在高温岩浆条件下质量差造成的分馏所致? 牛耀龄等<sup>[9,11,12]</sup>最早提出假说: 与传统的低温稳定轻同位素质量分馏(如 H, O, C 等)不同, 高质量同位素在地幔高温高压条件下一定会发生分馏。Nb-Ta 和 Zr-Hf 元素对的分异, 应该是高温岩浆作用条件下质量分馏的结果。我们研究的核心之一是检验这一重要假说。

### 2.3 如何检验该假说

因为 Nb 和 Ta, Zr 和 Hf 毕竟是不同的元素, 其高温高质量分异的假说虽然很有说服力, 但尚不能排除某种或某些未知化学作用<sup>[12]</sup>。所以, 要真正检验岩浆作用条件下的质量分异, 必须用同位素来检验(排除可能的未知化学效应)。考虑到 MOP 展示 Nb/Ta 和 Zr/Hf 值 2 个数量级的巨大变化, 而且大都经过蛇纹石化, 我们选择对蛇纹石化不敏感的高场强元素 Ti, Zr, Hf 同位素来检验地幔岩浆条件下质量分馏的假说, 即用 MC-ICP-MS 对最佳 MOP 样品进行<sup>46,47,48,49,50</sup>Ti(较轻)、<sup>90,91,92,94,96</sup>Zr(较重)、<sup>174,176,177,178,179,180</sup>Hf(很重)同位素分析<sup>[11,12]</sup>。如果对每个元素同位素能可靠检测到千分之几的分馏, 就是成功。

### 2.4 研究现状

国内外用 Ti-Zr-Hf 稳定同位素的可能分馏来检验 Nb-Ta 和 Zr-Hf 元素对分馏的研究尚不存在, 是我们首次提出的可行性方案。因为对放射性成因

Hf 同位素(<sup>176</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf)的诸多研究, Hf 元素的分馏和 Hf 稳定同位素的测试技术完全成熟, 我们期待反复试验获得准确的相关比值。Ti 在岩石中是主量元素, 分离提纯方法成熟并有重要成果<sup>[38,39]</sup>。到目前为止, Zr 同位素的研究主要集中在对陨石样品的研究, 对地质样品的研究不多, 但从岩石中分离、提纯并用 MC-ICP-MS 的测试技术方法已近成熟<sup>[40,41]</sup>, 我们计划在此基础上进一步简化分离纯化流程。

## 3 Fe 同位素在地质过程中的分馏机制和地球动力学意义

铁(Fe)是个变价元素(Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>), 在地质过程中以 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 为主。Fe 有 4 个稳定同位素<sup>54</sup>Fe(5.84%), <sup>56</sup>Fe(91.67%), <sup>57</sup>Fe(2.12%), <sup>58</sup>Fe(0.28%)。通常用样品中<sup>56</sup>Fe/<sup>54</sup>Fe 和<sup>57</sup>Fe/<sup>54</sup>Fe 与国际标准 IRMM-014<sup>[42]</sup>的千分差来表示未知样品 Fe 同位素的变化, 即  $\delta^{56}\text{Fe}$  和  $\delta^{57}\text{Fe}$ (因为是简单的质量分馏关系, 二者意义相同)。自从 Fe 同位素在地质类样品能够精确分析以来<sup>[42~45]</sup>, 已有 500 余篇关于 Fe 同位素的论文问世, 这包括分析方法改进、数据积累(如河水、海水、土壤、风化剖面、沉积岩、变质岩、花岗岩、大洋玄武岩、地幔包体橄榄岩、各种陨石等)、数据解释以及实验和理论模拟来探索导致 Fe 同位素分馏的机理等。目前对变价元素(如 Fe)同位素分馏的解释为在晶体(或熔体、流体)中, 重同位素优选元素高价态(如 Fe<sup>3+</sup>, 而不是 Fe<sup>2+</sup>)为主的化学键<sup>[46,47]</sup>。这意味着存在有“高  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Fe<sup>3+</sup>”的亲和性, 并把高  $\delta^{57}\text{Fe}$  与高氧逸度( $f\text{O}_2 \propto \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \propto \text{Fe}^{3+}/\Sigma \text{Fe}$ )联系起来。

Williams 等<sup>[48]</sup>分析了采自不同构造背景各种橄榄岩(纯橄榄岩、二辉橄榄岩、方辉橄榄岩、石榴辉石岩等)中的尖晶石, 发现这些尖晶石展示  $\delta^{57}\text{Fe}$  和  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma \text{Fe}$ (及计算出的  $f\text{O}_2$ )以及 Cr<sup>#</sup>(= Cr/[Cr + Al])呈很好的负相关, 认为  $\delta^{57}\text{Fe}$  与地幔源区  $f\text{O}_2$  有关, 也可能与部分熔融程度和熔体提取过程有关。从橄榄岩尖晶石的数据我们得出:  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma \text{Fe} \propto \text{Cr}^{\#} \propto f\text{O}_2 \propto 1/\delta^{57}\text{Fe}$ 。Teng 等<sup>[49]</sup>观察到夏威夷 Kilauea Iki 固结“岩浆池”样品  $\delta^{57}\text{Fe}$  与全岩 MgO 呈极好的负相关, 随 MgO 从约 27 wt% (wt% 为重量百分含量)降低到约 2.5 wt%,  $\delta^{56}\text{Fe}$  从约 -0.05 线性增长到约 0.2。这是个很重要的观察。MgO < 11 wt% 的全岩样品解释为熔体, 而 MgO > 11 wt% 的全岩样品是因

含不同量橄榄石斑晶所致。这说明玄武岩浆结晶过程中熔体逐渐富集重铁(高  $\delta^{57}\text{Fe}$ )而结晶相橄榄石则富集轻铁(低  $\delta^{57}\text{Fe}$ )。因为在这些玄武岩样品中,  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  和  $\delta^{57}\text{Fe}$  均与  $\text{MgO}$  呈线性负相关, 表明随着岩浆中  $\text{MgO}$  逐渐降低,  $\delta^{56}\text{Fe}$  和  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  同步增加。因为一般认为  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  指示岩浆体系的氧逸度  $f\text{O}_2$ , 所以人们认为对变价元素 Fe 来说, 其同位素的分馏受控于  $f\text{O}_2$ , 重铁(高  $\delta^{57}\text{Fe}$ )“易于氧化”, 与高  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  亲和, 倾向于高  $f\text{O}_2$  状态, 反之亦然<sup>[48~52]</sup>。

图3清楚地展示了这个概念。显然, 在基性岩浆结晶分异过程中, 残余岩浆呈  $\Sigma\text{Fe} \propto \text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \propto f\text{O}_2 \propto \delta^{57}\text{Fe}$ <sup>[53~55]</sup>。以上分析和解释似乎简单, 但有2个基本概念需要厘清:

(1) 在橄榄岩尖晶石中,  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \propto f\text{O}_2 \propto 1/\delta^{57}\text{Fe}$  而在演化的玄武岩浆中  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \propto f\text{O}_2 \propto \delta^{57}\text{Fe}$ (图3), 关系相反。现有基性—超基性岩  $f\text{O}_2$  计算的模型都直接或间接地用岩石或矿物中  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的正相关关系<sup>[56]</sup>。尖晶石给出的  $f\text{O}_2$  是基于  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ , 然而尖晶石中  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \propto \text{Cr} \# \propto 1/\text{Mg} \#$ <sup>[57,58]</sup>, 与部分熔融(岩浆抽取亏损)程度有关(与  $\text{Cr} \#$  成正比), 同时也受控于尖晶石结构以及组成的消长关系( $[\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}]_2 [\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}]_{\text{O}_4}$ )。因此, 直接用尖晶石  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  推算的  $f\text{O}_2$  的确不可靠。值得注意的是, 尖晶石中  $\delta^{57}\text{Fe} \propto 1/\text{Cr} \#$ , 说明熔融程度越高, 即  $\text{Cr} \#$  越高,  $\delta^{57}\text{Fe}$  越低, 熔融残余中 Fe 越轻, 重 Fe 选择性地进入熔体。

(2) 如上, 人们习惯用岩石(或矿物)中的  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  值或  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  来定性/定量地估算  $f\text{O}_2$ , 这在图3很清楚, 这些作者把  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  和  $f\text{O}_2$  等同起来。这里隐含一个普遍的误区: $f\text{O}_2$  的变化必须由氧化还原反应决定(即通过电子的得、失反应来实现)。在玄武岩浆演化过程中, 橄榄石和单斜辉石的结晶选择  $\text{Fe}^{2+}$ , 导致残余岩浆中  $\text{Fe}^{3+}$  增加,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  上升, 但因没有电子的得、失, 没有氧化还原反应, 所以  $f\text{O}_2$  是不变的。那么图3中  $\delta^{57}\text{Fe}$  与  $\text{Mg} \#$  的负相关关系, 不应该是受控于氧化还原反应, 而应该直接由熔体中的  $\text{Fe}^{3+}$  的含量决定, 只是间接地与  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  有关而已。

### 3.1 Fe同位素分馏的2个可检验性假说

从以上观察和讨论, 我们提出2个可检验的假说:

(1) 在地质过程中, 重铁(高  $\delta^{57}\text{Fe}$ )与高氧化

态的  $\text{Fe}^{3+}$  有关(间接地与  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  相关)。重铁  $\text{Fe}^{3+}$  可以是继承的, 也可能是氧化还原反应产生的, 但氧化还原反应不一定是 Fe 同位素分馏的直接或唯一控制因素。

这一假说基于基本的化学原理和岩石学概念, 但与流行观点不同。所以检验这一假说极为紧迫, 证实和证伪都对真正理解 Fe 同位素分馏机理十分重要, 而且会对理解诸多地质过程提供全新思路。这一假说与花岗岩和陆壳富集重铁( $\delta^{57}\text{Fe} \propto \text{SiO}_2 \propto 1/\text{MgO}$ )的观察一致<sup>[59,60]</sup>, 尽管我们的解释与这些观点不同。检验这一假说还有助于重新审视我们对地球、月球和其他行星成因的主流观点<sup>[51,61~63]</sup>。

(2) 在岩浆过程中  $\text{Fe}^{3+}$  比  $\text{Fe}^{2+}$  更不相容, 所以“高  $\delta^{57}\text{Fe}$ - $\text{Fe}^{3+}$ ”的亲和性意味着在岩浆作用过程中(部分熔融和结晶分异)重铁比轻铁更不相容,  $\delta^{57}\text{Fe}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  在熔体中均高于与之平衡的固体相(熔融残余或堆晶、斑晶等)

Williams 等<sup>[50]</sup>对一些新鲜榴辉岩的研究也支持这一假说。他们发现全岩  $\delta^{57}\text{Fe}$  与  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  正相关, 而与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sc}$  负相关, 合理排除地表风化等作用后, 认为最合理的解释是这些榴辉岩代表部分熔融残余, 在部分熔融过程中重铁(高  $\delta^{57}\text{Fe}$ )和重氧(高  $\delta^{18}\text{O}$ )选择进入熔体, 而轻铁(低  $\delta^{57}\text{Fe}$ )和轻氧(低  $\delta^{18}\text{O}$ )遗留在残余榴辉岩。这也意味着, 有些榴辉岩中低  $\delta^{18}\text{O}$  不一定是原岩地表过程的产物, 而与部分熔融过程有关。地幔交代作用是挥发组分(如  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ )和不相容元素富集的低分熔(low-F)熔体在地幔(软流圈和岩石圈)条件下运移时对已有地幔岩的富集过程。因为推测的  $\delta^{57}\text{Fe}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的不相容性特征, 所以地幔交代岩和源区为交代岩的玄武岩, 应该有高的  $\delta^{57}\text{Fe}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ 。目前有限的研究似乎支持这一推测<sup>[64~67]</sup>。

### 3.2 用大洋玄武岩熔体(玻璃)检验这2个假说

现代大洋玄武岩玻璃(快速冷凝熔体)是地球上最简单的岩浆岩, 人们对其组成和成因的认识程度最高, 所以用它对非传统稳定同位素的系统研究有助于从根本上理解同位素分馏的原因和机制。Teng 等<sup>[68]</sup>的研究有意义, 但国内外从全球角度系统研究 MORB 铁同位素分馏的工作很少。以上提出的分析、检验思路在国际上尚不存在。估计有以下3个原因:①对  $f\text{O}_2 \propto \text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  关系的“盲目”接受阻碍了新发现和深刻认识;②思路不够明确;③缺乏理想样品。最近, Su 等<sup>[69]</sup>和 Chen 等<sup>[70]</sup>报道了大洋岩石圈 Fe-Mg 同位素分馏变化的可喜成果, 但因

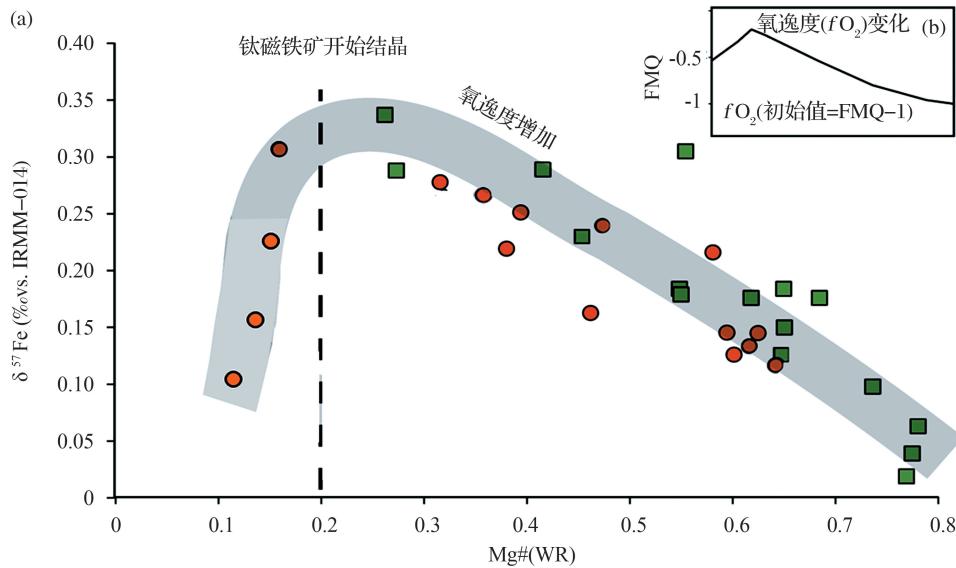


图 3 玄武岩浆演化过程中随 Mg# 减小, 全岩 Fe,  $\text{Fe}^{3+}/\sum \text{Fe}$ ,  $f\text{O}_2$  与  $\delta^{57}\text{Fe}$  的协变关系(简化自参考文献[52])

Fig. 3 Correlated variations of Fe,  $\text{Fe}^{3+}/\sum \text{Fe}$ ,  $f\text{O}_2$ , and  $\delta^{57}\text{Fe}$  in residual melts during basaltic magma evolution ( simplified from reference[ 52 ] )

绿色方块数据来自参考文献[49], 金黄色圆圈数据来自参考文献[52]

Data are from reference[ 49 ] ( green squares ) and reference[ 52 ] ( gold circles )

用蛇绿岩套中的各种岩石(包括铬铁矿), 其结果虽有意义, 但不能检验以上假说。我们有理想的样品检验这些假说。

### 3.2.1 MORB 结晶分异中 Fe 同位素的分馏: $\text{Fe}^{3+}$ 含量控制还是氧化还原反应控制?

我们用东太平洋洋隆  $10^{\circ}30'N$  的新鲜 MORB 玻璃样品。这些样品研究程度高, 微量元素和 Sr-Nd-Pb 同位素均一, 反映地幔源区均一, 但结晶分异演化范围大( $\text{MgO}$  从约 8.5% 演化到约 2%; 相应的  $\text{SiO}_2$  从约 51% 演化到 63%, 而  $\text{FeO}$  从 8.5% 到 17%)<sup>[71]</sup>, 是研究结晶分异过程中 Fe 同位素分馏的最佳样品(图 4)。这里  $\text{FeO}-\text{MgO}$  的趋势与图 3 所示相似, 但图 3 的样品中有大量橄榄石, 所以不清楚其  $\delta^{57}\text{Fe}$  变化是橄榄石—熔体混合还是演化熔体的 Fe 同位素分馏特征。如上所述, 在 Ti-Fe 氧化物结晶之前, 结晶分离的橄榄石和单斜辉石选择  $\text{Fe}^{2+}$ , 所以一定引起熔体中  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的递增, 即  $\text{Fe}^{3+}$  表现为比  $\text{Fe}^{2+}$  更不相容。但因没有电子得—失的氧化还原反应, 所以  $f\text{O}_2$  不会变。如果 Fe 同位素的分异受控于  $f\text{O}_2$ , 那么就不会有  $\delta^{57}\text{Fe}$  的规律性增长。如果  $\delta^{57}\text{Fe}$  有规律地递增, 那么  $\delta^{57}\text{Fe}$  与熔体中  $\text{Fe}^{3+}$  的含量有关(间接地与  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}/\sum \text{Fe}$  相关), 而严格地讲不受控于  $f\text{O}_2$ 。Ti-Fe 氧化物, 尤其是磁铁

矿( $\text{Fe}^{3+}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}^{2+}\text{O}$ )中的  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$ 。如果磁铁矿结晶时(玄武—安山质演化阶段), 熔体中  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} << 2$ , 那么这会诱导因  $\text{Fe}^{3+}$  的析出而增加熔体中的电子, 起到对熔体还原的作用。

这个氧化还原反应对 Fe 同位素分馏有影响吗?除了检验以上假说外, 图 4 中新鲜玻璃(无斑晶熔体)样品的研究还可用来检验几个相关假说:①在岩浆过程中  $\text{Fe}^{3+}$  一定比  $\text{Fe}^{2+}$  更不相容(?);② $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  值一定随  $\text{MgO}$  的减小而递增直到  $\text{MgO} < 3\%$ , 之后又迅速递减(?);③ $\delta^{57}\text{Fe}$  在这些样品中一定有变化, 而且与  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{SiO}_2$  以及其他元素有相关性(?);④虽然 Si 和 Mg 不是变价元素, 如此大的  $\text{MgO}$  和  $\text{SiO}_2$  的变化(图 5), 可能有 Mg 和 Si 同位素的分馏, 如果有, 那么与 Fe 同位素分馏有什么相关关系?

### 3.2.2 地幔源区交代作用中 Fe 同位素的分馏: 因为“高 $\delta^{57}\text{Fe}-\text{Fe}^{3+}$ ”亲和性, 重铁更不相容?

MORB 起源于不相容元素和放射性同位素亏损的地幔(即, DMM), 因此绝大多数正常 N-型 MORB 具有亏损的特征(即  $[\text{La}/\text{Sm}]_N < 1$ ,  $[\text{Sm}/\text{Yb}]_N < 1$ ), 但全球有约 20% 的 MORB 属于富集型 E-MORB(即  $[\text{La}/\text{Sm}]_N > 1$ ,  $[\text{Sm}/\text{Yb}]_N > 1$ )。有些 E-MORB 与地幔柱有关(如大西洋中脊 Iceland 和 Azores 附近的

E-MORB),但大部分E-MORB在空间上和地幔柱没有直接关系<sup>[72]</sup>,尤其是沿快速扩张的东太平洋洋隆,N-MORB和E-MORB在时间和空间上共存,反映源区物质组成在各种尺度上的不均一性<sup>[10,73~75]</sup>。因为相对N-MORB,E-MORB(类似于洋岛玄武岩OIB)不仅富集不相容元素,而且是越不相容的元素

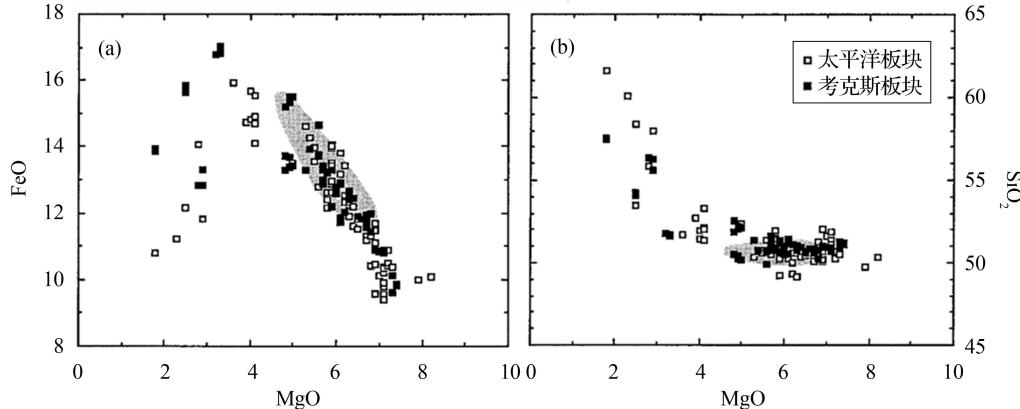


图4 东太平洋洋隆新鲜玄武岩玻璃( $10^{\circ}30'N$ )FeO和SiO<sub>2</sub>随MgO降低(冷却)的系统变化<sup>[71]</sup>

Fig. 4 Fresh MORB glasses from the East Pacific Rise ( $10^{\circ}30'N$ ) show systematic FeO and SiO<sub>2</sub> variation during cooling dominated evolution<sup>[71]</sup>

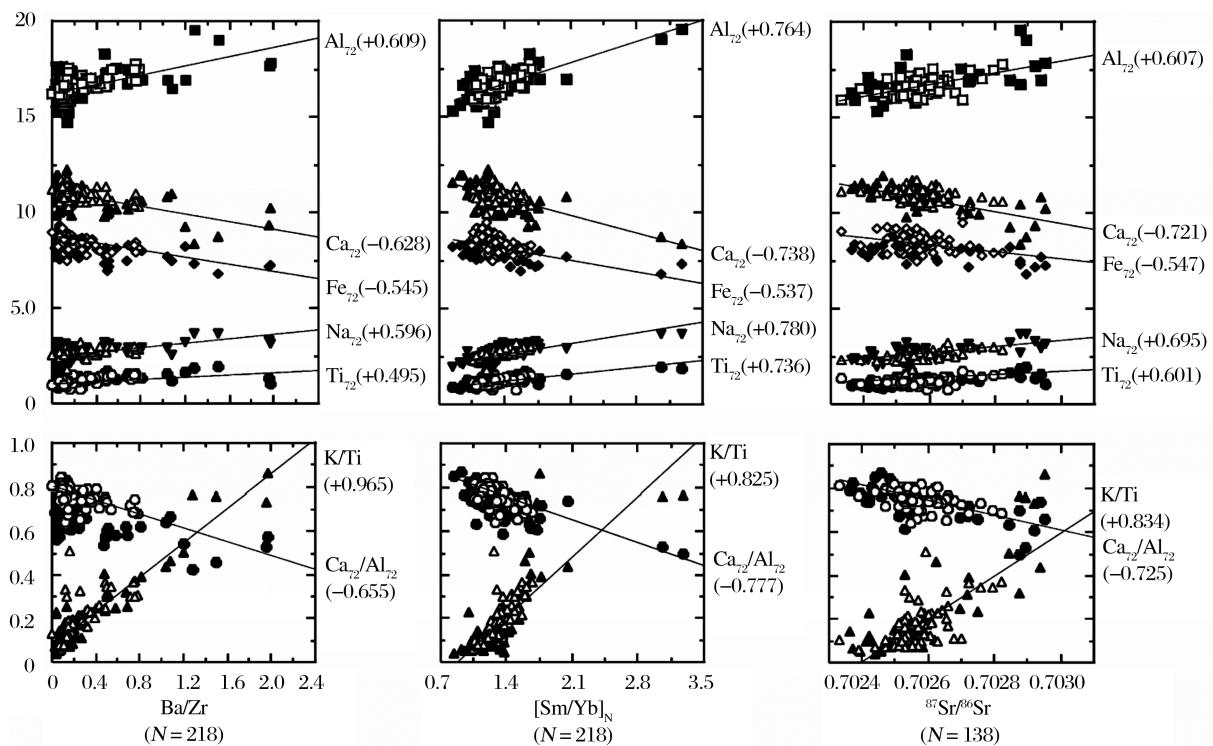


图5 东太平洋洋隆新鲜玄武岩玻璃( $11^{\circ}20'N$ ,空心符号)和近脊海山玻璃(实心符号)校正到Mg#=0.72时的主要元素含量、比值与Ba/Zr, [Sm/Yb]<sub>N</sub>, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr的系统变化<sup>[75]</sup>

Fig. 5 Major element compositions of MORB glass samples from the East Pacific Rise at  $11^{\circ}20'N$  (open symbols) and nearby seamounts (solid symbols) corrected to Mg#=0.72 show systematic variation against Ba/Zr, [Sm/Yb]<sub>N</sub> and <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr<sup>[75]</sup>

*N*为样品数,括弧里的值为相关系数,在95%的自信度上均有意义

*N* refers to number of samples, and values in parentheses are correlation coefficients significant at > 95% confidence level

越富集,所以对E-MORB最合理的解释是源区橄榄岩经历过富集熔体交代<sup>[73~79]</sup>。

图5展示东太平洋洋隆在 $11^{\circ}20'N$ 的MORB以及 $5^{\circ}\sim 15^{\circ}N$ 区段邻近海山MORB(N-MORB和E-MORB共存)主量元素、微量元素和同位素之间的相关关系<sup>[75]</sup>。图5中,这些样品从左到右依次可定义

为 N-MORB, E-MORB 和少量碱性玄武岩, 连续变化, 呈线性混合关系, 是不均一源区部分熔融时熔体混合所致 (melting-induced mixing)<sup>[10, 72, 73, 75, 79]</sup>。亦即, 交代富集体熔点低, 地幔熔融时, 最易、最早进入熔体。所以, 对不均一地幔, E-MORB 和碱性玄武岩 (图 5 中右段的组成) 反映: ①较低部分熔融或②有更多交代富集体参与; 在喷出的玄武岩中无法判别①或②, 但毫无疑问, E-MORB 有更多交代富集地幔组分。主量元素氧化物校正到 Mg#=0.72 说明图 5 中结晶分异的效应基本剔除, 此时所看到的主量元素变化是地幔部分熔融和源区特征。他们和不相容元素及同位素的相关关系同时反映了源区特征。亦即, 源区因交代作用越富集, 不相容元素 (如 Ba/Zr, [La/Sm]<sub>N</sub> 和 [Sm/Yb]<sub>N</sub>) 比值越高, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 同位素越高 (<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb 越高、<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 越低), Fe<sub>72</sub> 越低, Ca<sub>72</sub> 越低、Al<sub>72</sub> 越高。这种同位素、不相容元素和主量元素之间的相关关系是极为重要的发现<sup>[75]</sup>。

系统分析这些样品 Fe 同位素可以直接、有效检验: ①地幔交代作用是否确实伴随有 Fe 同位素分馏? ②如果有,  $\delta^{57}\text{Fe}$  和以上诸多交代作用参数是什么关系? ③是否有  $\delta^{57}\text{Fe}$  和  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  的正相关关系? ④图 5 中交代岩 Fe 含量低, 意味着地幔交代过程中 Fe 是比较相容的元素 (与压力有关<sup>[80~82]</sup>), 那么“高  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Fe<sup>3+</sup>”的亲和性仍然存在? 重 Fe 和 Fe<sup>3+</sup>是否在地幔熔融过程中都比较不相容 (相对于轻 Fe 和 Fe<sup>2+</sup>)? 分析具有代表性 MORB 样品 Fe 同位素 (以及用滴定法准确测定  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) 并寻找与以上交代作用参数的关系, 是对以上 2 个假说最有效、最直接和较易操作的检验。

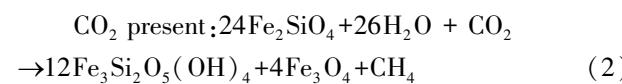
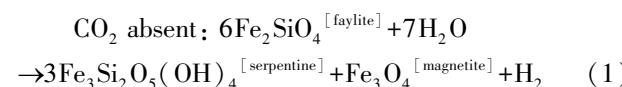
最近 Zhao 等<sup>[66, 67, 83]</sup> 对华北克拉通交代地幔橄榄岩 Fe 同位素的研究很有意义。但地幔包裹体反映交代作用的局部重要性, 而玄武岩熔体则代表地幔源区交代作用的大规模效应, 尤其是新鲜 MORB 熔体, 直接源于地幔, 反映地幔过程; 从弱交代到强交代样品 Fe 同位素的变化有助于建立定量模型。

### 3.3 Fe 同位素在 MORP 中的可能分馏和地球动力学意义

深海橄榄岩 (MORP) 是 70% ~ 100% 蛇纹石化的大洋中脊地幔熔融残余<sup>[9, 11, 57, 58, 81, 84]</sup>, 位于洋壳之下, 遍及整个大洋岩石圈。实际厚度从几公里到大于 10 km<sup>[81, 85]</sup>。简单地估算<sup>[86]</sup>, 如果平均蛇纹石化橄榄岩在大洋岩石圈的厚度保守估计为 6 km, 假如板块构造约始于 4.0 Ga, 那么俯冲到地幔的蛇纹石化橄榄岩占整个地幔质量的 3wt% ~ 4wt%, 或占下

地幔的 4% ~ 5%。其意义在于给下地幔俯冲注入了大量由蛇纹石化产生的  $\text{Fe}^{3+}$ , 意义重大 (见下)。大洋中脊熔融地幔残余为方辉橄榄岩, 平均为约 72wt% 橄榄石、约 26wt% 斜方辉石、少量单斜辉石和极少量 (< 1.5wt%) 的富铬尖晶石<sup>[81]</sup>。其全岩有 0.1wt% ~ 0.3wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 1\% \sim 3\%$ ), 橄榄石中忽略不计, 斜方辉石极少, 微量的尖晶石中稍多<sup>[56]</sup>。

尽管新鲜橄榄岩  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  极低 (0.1wt% ~ 0.3wt%), 但大洋岩石圈地幔的蛇纹石化是全球规模最大的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  生产源; 因为蛇纹石化是地质过程中极为重要的氧化还原反应, 有多个反应式, 但最简单的 2 个 Fe-端元歧化反应 (即部分铁氧化:  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , 部分氢还原:  $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{20} \uparrow$ ) 为:



这 2 个反应均产出大量磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_2^{[3+]} \text{O}_3 \cdot \text{Fe}^{[2+]} \text{O}$ , 且  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$  或者  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 2/3 = 67\%$ 。这个 67% 的  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  与新鲜橄榄岩比较增加了 20 ~ 60 倍。根据 Evans 等<sup>[87]</sup>研究, 实际蛇纹石化橄榄岩中  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} >> 2$ 。所以, 蛇纹石化橄榄岩中  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \approx 70\% \sim 80\%$ 。顺便提及, 有  $\text{CO}_2$  存在时, 反应(2)不仅产生磁铁矿, 还产生甲烷 ( $\text{CH}_4$ )。俯冲大洋岩石圈有如此多的  $\text{CH}_4$  在俯冲“脱水”过程中对与俯冲有关的岩浆作用有重要意义<sup>[88]</sup>。这里最具有深远意义的是大洋岩石圈内具有如此之多  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} 70\% \sim 80\%$ ) 的蛇纹石化橄榄岩俯冲到地幔深处<sup>①</sup>, 这为我们理解地核的形成、地幔分异以及为什么地球的下地幔具有很高的氧化状态提供了全新的思路。

#### 3.3.1 研究现状

Greenberger 等<sup>[89]</sup> 系统研究了蛇纹石化过程中  $\text{Fe}^{3+}$  的产生机理, 但从全球系统研究 MORP Fe 同位素分馏的报道只有 1 篇<sup>[90]</sup>。这些作者认为 MORP Fe 同位素分馏不大, 接近球粒陨石 Fe 同位素组成, 但是: ①他们有关 Fe 同位素的结论是平均值 (如  $\delta^{56}\text{Fe} = 0.017$  [mean]  $\pm 0.044$  [1 $\sigma$ ];  $\delta^{57}\text{Fe} = 0.026$  [mean]  $\pm 0.066$  [1 $\sigma$ ]), 没有讨论其变化范围 ( $\delta^{56}\text{Fe}$

<sup>①</sup> Niu Y L. The oxidized Earth's mantle is a consequence of plate tectonics (近期投稿).

$= -0.094 \sim 0.108$ ;  $\delta^{57}\text{Fe} = -0.153 \sim 0.315$ ); ②单个样品分析误差大; ③看不到与其他任何“必须”参数的相关关系(如参考文献[91]); ④样品仅限于极慢速扩张洋脊; ⑤没讨论  $\delta^{56}\text{Fe}$  与  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  的关系, 忽略了蛇纹石化过程是产生大量  $\text{Fe}^{3+}$  的必然过程。此外, 我们提出确定 MORN 中  $\delta^{57}\text{Fe}-\text{Fe}^{3+}$  的可能关系, 并探讨地幔氧化状态的研究是我们的全新思路; 我们有全球样品<sup>[11]</sup>, 还有探索 Fe 同位素分馏的新思路。

### 3.3.2 用 MORN 验证“高 $\delta^{57}\text{Fe}-\text{Fe}^{3+}$ ”的亲和性和地幔动力学

从地球的内部结构和组成我们知道今天的地幔处于相当氧化的状态<sup>[92]</sup>, 这是因为地核的铁是  $\text{Fe}^0$ , 但地幔有  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ , 而且地幔中含  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的矿物决定了地幔的高  $f\text{O}_2$ , 后者比相平衡计算的要高出几个数量级<sup>[93]</sup>。这意味着地核形成时地球内部应该是相对还原的, 而现今的高  $f\text{O}_2$  是成核后某种或某些过程造成的, 探索这些过程是固体地球领域的重要问题之一<sup>[51]</sup>。目前流行的观点包括, 较晚挥发分富集陨石(高  $f\text{O}_2$ )的撞击添加<sup>[94]</sup>或地球内部氧化还原反应, 如 Si, C, H 等溶解到地核等<sup>[97]</sup>。目前比较看好的假说是与地核分离同时的地幔歧化反应, 即在地球形成早期, 下地幔钙钛矿结构硅酸盐(perovskite)矿物结晶时 Fe 的歧化反应:  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (下地幔 perovskite) +  $\text{Fe}^0$ (进入地核), 因此导致地幔  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  剧增<sup>[51, 56, 92]</sup>。

我们的全新假说是“俯冲大洋岩石圈内蛇纹石化橄榄岩是导致地幔高  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ”的重要因素之一<sup>①</sup>。从以上 MORN 铁—端元蛇纹石化的歧化反应, 我们可以肯定有大量  $\text{Fe}^{3+}$ (主要以磁铁矿的形式,  $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}^{2+}\text{O}$ , 其中  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$ ; 实际上  $> 2$ , 见上)的产出, 而且这些  $\text{Fe}^{3+}$  会最终随大洋岩石圈俯冲携带到地幔深处, 特别是下地幔, 实现(至少部分实现)为什么地球的地幔具有高氧化状态。这一假说比其他任何“看不到, 摸不着”的模型都有说服力, 甚至可以说不用怀疑。但我们必须通过 Fe 同位素是否有响应来进一步检验这一假说。我们分 2 步走:

(1) 验证“高  $\delta^{57}\text{Fe}-\text{Fe}^{3+}$ ”的亲和性, 即分析代表性 MORN 样品<sup>[11]</sup>的 Fe 同位素。对每一对应样品用滴定法测得准确  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , 获得  $\delta^{57}\text{Fe}$  与  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  的亲和性相关关系。因为蛇纹石化橄榄岩中磁铁矿分子式规整, 所以, 高价铁  $\text{Fe}^{3+}$  化学键与重铁(高  $\delta^{57}\text{Fe}$ )的关系应该存在。如果我们验证“高  $\delta^{57}\text{Fe}-\text{Fe}^{3+}$ ”的亲和性, 那么俯冲到地幔深处的

铁应该以重铁( $\delta^{57}\text{Fe}$ )为主。

(2) 如果我们假定俯冲过程对蛇纹石化橄榄岩中 Fe 的氧化状态影响可以忽略(以脱水为主), 那么俯冲到深部地幔的铁一定是以高  $\delta^{57}\text{Fe}$  和高  $\text{Fe}^{3+}$  为特征。这个推论合理, 但重要前提是在俯冲过程中 Fe 同位素必须分家。最近, Debret 等<sup>[96]</sup>的发现很有意义“Isotopic evidence for iron mobility during subduction”: 在俯冲过程中, 蛇纹石化深海橄榄岩(MORN; 俯冲板块岩石圈地幔)中轻铁(低  $\delta^{57}\text{Fe}$ ,  $\delta^{56}\text{Fe}$ )会以  $\text{Fe}^{2+}-\text{S}$  或  $\text{Fe}^{2+}-\text{Cl}$  络合物活化进入地幔楔, 导致俯冲板块携带重铁(高  $\delta^{57}\text{Fe}$ ,  $\delta^{56}\text{Fe}$ )进入深部地幔。我们可以用曾俯冲又折返的超高压(含金刚石)变质蛇纹石化橄榄岩(如参考文献[97])进一步检验 Debret 等<sup>[96]</sup>和 Nebel 等<sup>[98]</sup>的假说。

更重要的是研究深源玄武岩, 尤其是与地幔柱有关的苦橄岩, 应该具有俯冲再循环的岩石圈地幔橄榄岩组分<sup>[15, 76]</sup>。Teng 等<sup>[68]</sup>的工作有意义, 他们发现与 MORB 和 BABB 相比, OIB 铁同位素相似, 只是变化范围广, 但某些太平洋 Tahiti OIB 可有  $\delta^{56}\text{Fe}$  高达 0.185,  $\delta^{57}\text{Fe}$  高达 0.269, 很可能是再循环俯冲岩石圈地幔(曾发生蛇纹石化和俯冲带丢失轻铁)的印记。这项工作超出了本项目的时限和力度, 但我们要用俯冲折返的超高压变蛇纹岩、E-MORB、OIB 和中国东部新生代碱性玄武岩尝试这个工作, 为下一步深入研究做铺垫。

## 4 U 同位素在 MORB 和 OIB 源区的可能变化和地幔动力学意义

铀(U)有 2 个长半衰期的放射性同位素<sup>238</sup>U(99.27%,  $T_{1/2} = \sim 4.47$  Gyr)和<sup>235</sup>U(0.72%,  $T_{1/2} = 700$  Ma)<sup>[99]</sup>。铀同位素分馏用  $\delta^{238}\text{U}$ , 即<sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U 相对于国际标准物质 CRM145 的千分差来描述<sup>[1, 100]</sup>。由于二者质量差很小, 地质过程中质量分馏如存在的话也难以检测到。但因其在自然界有  $\text{U}^{6+}$  和  $\text{U}^{4+}$  2 个氧化态, 在地表或近地表强氧化条件下  $\text{U}^{6+}$  溶于水(或热液)而易于迁移, 但在还原或弱氧化条件下的  $\text{U}^{4+}$  难溶于水(或热液)而不“活动”, 所以, 在高温岩浆过程中 Th 和 U 2 个元素行为接近, 难以分家, 但在地表或近地表条件下 U 以  $\text{U}^{6+}$  的形式和 Th 可

<sup>①</sup> Niu Y L. The oxidized Earth's mantle is a consequence of plate tectonics (近期投稿).

“分道扬镳”。正因为如此,幔源玄武岩岩浆中 Th/U 比值( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}, k$ )的变化被认为是源区物质曾经历过地表或近地表过程然后通过俯冲带进入地幔玄武岩源区所致<sup>[101]</sup>。比如,相对于 Th,陆壳中的 U 以  $\text{U}^{6+}$  的形式溶解于水,由河水带入海洋,进入蚀变洋壳和沉积物,俯冲到地幔,导致上地幔相对富集 U,从而降低 Th/U 值<sup>[1,101]</sup>。和变价元素 Fe 同样的道理,重铀同位素( $^{238}\text{U}$ )与高价铀( $\text{U}^{6+}$ )有关联,所以有“高  $\delta^{238}\text{U}$ - $\text{U}^{6+}$ ”的亲和性。

Andersen 等<sup>[1]</sup>发现(如图 6 所示)OIB 的 Th/U(约 3.48)和  $\delta^{238}\text{U}$ (约 -0.308)接近平均地球(陨石)的 Th/U(约 3.84)和  $\delta^{238}\text{U}$ (约 -0.306),而 MORB 有显著的低 Th/U(约 2.44)和高  $\delta^{238}\text{U}$ (约 -0.268)。根据以上原理,这些作者认为,MORB

之所以低 Th/U 是因为其上地幔源区有来源于陆源  $\text{U}^{6+}$ ,由河流带入海洋,再由蚀变洋壳俯冲带入上地幔 MORB 源区,从而降低 Th/U。因为“高  $\delta^{238}\text{U}$ - $\text{U}^{6+}$  的亲和性”,所以 MORB 具有低 Th/U 和高  $\delta^{238}\text{U}$  的特征。这似乎与“标准”的 OIB 模型相悖,因为从  $\delta^{238}\text{U}$  和 Th/U 的关系(图 6),看不到 OIB 源区有再循环的组分。有一种可能是,OIB 源区的确有再循环的组分,但从  $\delta^{238}\text{U}$  和 Th/U 的关系看不出来是因为 OIB 再循环的组分相当古老,远大于 2.4 Ga,因为地球早期的大气缺氧,铀呈不溶于水的  $\text{U}^{4+}$ 。这个解释比较合理,同时“高  $\delta^{238}\text{U}$ - $\text{U}^{6+}$  的亲和性”为我们提供了探究壳幔循环和地幔动力学的新思路,也包括对 Andersen 等<sup>[1]</sup>解释的质疑。

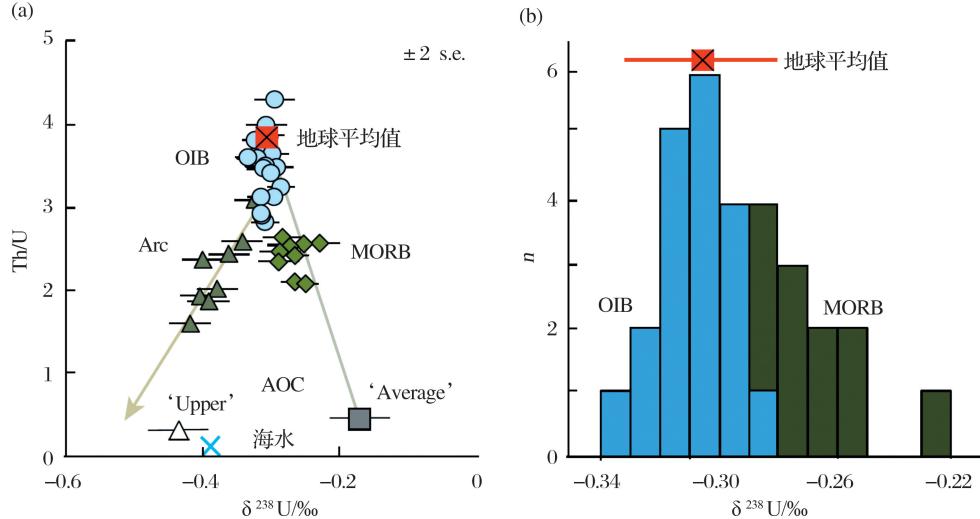


图 6 洋岛玄武岩(OIB)、洋脊玄武岩(MORB)、岛弧玄武岩(Arc) U 同位素比较

Fig. 6 U isotope comparison among ocean island basalts (OIB), ocean ridge basalts (MORB) and island arc basalts (Arc)

(a) 洋岛玄武岩(OIB)具有和地球平均值(Bulk-Earth)近似的 Th/U 和  $\delta^{238}\text{U}$ ,但 MORB 的 Th/U 较低,而  $\delta^{238}\text{U}$  偏高,落在地球平均值和平均蚀变洋壳(AOC)的混合线上。Mariana 岛弧玄武岩呈现 Th/U 和  $\delta^{238}\text{U}$  的正相关关系,落在陆源沉积物(高 Th/U 和  $\delta^{238}\text{U}$ )和蚀变洋壳表层的混合线上;(b) 直方图显示 MORB 具有比地球平均值和 OIB 重的 U 同位素(高  $\delta^{238}\text{U}$ )<sup>[1]</sup>;‘Upper’和‘Average’分别指顶层和平均蚀变洋壳

(a) ocean island basalts (OIB) and Bulk-Earth share similar Th/U and  $\delta^{238}\text{U}$ , but MORB have lower Th/U, but higher  $\delta^{238}\text{U}$ , plotting between the bulk-Earth and Altered Ocean Crust (AOC); The Mariana arc basalts show positive correlation between Th/U and  $\delta^{238}\text{U}$ , lying on the mixing line between terrigenous sediments (high Th/U and  $\delta^{238}\text{U}$ ) and AOC. (b) The histogram shows MORB having higher  $\delta^{238}\text{U}$  than bulk-Earth and OIB<sup>[1]</sup>. ‘Upper’ and ‘Average’ refer to upper portion and average AOC

#### 4.1 研究现状

对于 U 同位素分馏 $^{238}\text{U}$ - $^{235}\text{U}$ 的研究已近 30 年历史<sup>[102~104]</sup>。近年来由于 MC-ICP-MS 分析测试技术的提高,人们发现地表、近地表低温环境下 $^{238}\text{U}$ - $^{235}\text{U}$ 有重要分馏<sup>[105~108]</sup>,并成功用沉积物进行了古海水在地质历史中的可能变化,和 C-S 等同位素一起讨论了大洋缺氧事件<sup>[109~117]</sup>。Andersen

等<sup>[1]</sup>首次真正用来研究大洋幔源玄武岩中 $^{238}\text{U}$ - $^{235}\text{U}$ 的分馏和地球动力学问题。最近  $\text{U}^{4+}$ - $\text{U}^{6+}$  之间在低温下 U 同位素的分馏实验研究为理解 $^{238}\text{U}$ - $^{235}\text{U}$ 在自然界的分馏提供了新思路<sup>[115,116]</sup>。此外,最近对 27 种陨石研究表明 $^{238}\text{U}$ / $^{235}\text{U}$  变化很大(137.711 ~ 137.891, 约 1.3‰),并非普遍认为的常数(137.88),但这并不影响对地球岩石中 $^{238}\text{U}$ - $^{235}\text{U}$  同

位素分馏的解释,因为平均地球玄武岩 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.778 \sim 137.803$ ,仍然在“常数值 137.88”的分析误差之内<sup>[118]</sup>。

## 4.2 检验、完善 Andersen 等假说

Andersen 等<sup>[1]</sup>的研究具有里程碑意义,牛耀龄有幸参与了这项工作。但这只是开始,不仅有待完善,还有一些关键问题必须重新考虑。讨论如下:

(1) MORB Th/U 值的实际变化范围很大(1.36 ~ 3.81),且与[La/Sm]<sub>N</sub>, Nb/Ta, Zr/Hf 和 Sr-Nd-Pb 等同位素相关<sup>[74,75]</sup>,表明 Th 比 U 更不相容<sup>[10]</sup>,高 Th/U 与富集组分相关,对这些相关关系的最佳解释是 MORB 源区有交代成因的富集组分<sup>[75]</sup>。这与上地幔 MORB 源区有俯冲加入 U<sup>6+</sup>(故 Th/U 减小)的解释不符。根据已有数据我们还不能说 Andersen 等<sup>[1]</sup>不对,但有必要选择理想样品力求寻找 MORB 中 $\delta^{238}\text{U}$  和 Th/U 的可能相关关系。

(2) OIB 的 Th/U 变化也很大(2.58 ~ 5.74)。尽管“OIB 源于再循环洋壳”的假说<sup>[118]</sup>被广泛接受,但这一假说与诸多论证和观察不符<sup>[15]</sup>。从最易理解的角度,我们必须承认俯冲洋壳太亏损,不可能是 OIB 的唯一或主要物源<sup>[15,79,88]</sup>。更简单地讲,OIB 和 E-MORB 富集不相容元素,而且越不相容的元素越富集,所以其源区物质一定经历过 low-F 熔体交代作用。这一解释与到目前为止的所有观察均无例外地一致<sup>[78,79,88,119,120]</sup>。但这并不否定 OIB 源区有再循环的洋壳物质<sup>[88]</sup>,只是强调俯冲古洋壳不是 OIB 的主要源区物质。所以用 OIB 高的 $\delta^{238}\text{U}$  和 Th/U(图 6)来否定 OIB 有再循环物质或只有更古老(>2.4 Ga)再循环物质的解释不一定正确。我们认为中国东部新生代碱性玄武岩为回答这一重要问题提供了物质证据(证实和证伪都重要,见下)。

(3) 牛耀龄<sup>[1]</sup>提出中国东部新生代碱性玄武岩是有效检验再循环洋壳对大洋玄武岩(E-MORB 和 OIB)贡献最理想的物质。因为中国东部是全球范围内古洋壳(太平洋俯冲带)滞留在地幔过渡带的唯一实例,并一定对新生代岩浆作用有重要贡献<sup>[53,79,121]</sup>。我们的工作也已证实古太平洋俯冲板块对该区新生代碱性玄武岩的贡献<sup>[121 ~ 126]</sup>。Xu<sup>[127]</sup>也认定俯冲太平洋洋壳的重要性。虽然我们从 Nb<sup>\*</sup>-Ta<sup>\*</sup> 异常图解认识到新生代碱性玄武岩中有俯冲洋壳的贡献<sup>[10,124 ~ 126]</sup>,但俯冲洋壳不可能是碱性玄武岩的主要源区组成,因为俯冲洋壳太亏损,而这些新生代碱性玄武岩的所有特征都与地幔交代作用有关,而且交代作用很年轻,还在持续,与俯冲太平

洋板块脱水直接有关<sup>[53,79,124,121 ~ 126]</sup>。

(4) 中国东部碱性玄武岩有俯冲洋壳的证据,有陆源沉积物的证据<sup>[121 ~ 128]</sup>,而且是中—新生代的(氧化程度应该很高),所以根据 Andersen 等<sup>[1]</sup>,一定有 U<sup>6+</sup>加入的重要信息,这就意味着中国东部新生代碱性玄武岩应该有高的 $\delta^{238}\text{U}$ ,但是这些碱性玄武岩具有接近 OIB 的高 Th/U( $3.9 \pm 0.68$ )而不是类似 MORB 的低 Th/U (<3.0, 参见图 4 和参考文献 [10,75,79])。

所以,如果 Andersen 等<sup>[1]</sup>的假说具有全球意义,通过分析关键样品,我们预测:①分析具有代表性的 MORB 样品(图 1,4 和 5 的样品),期待 $\delta^{238}\text{U} \approx 1/[Th/U]$  的相关关系;Andersen 等<sup>[1]</sup>仅仅用了慢速扩张的南大西洋洋脊 26°S MORB 样品,代表性有限;②分析具有代表性的中国东部新生代碱性玄武岩,与图 6 中的观察不同,这些碱性玄武岩应该具有 $\delta^{238}\text{U} \propto Th/U$  的特征;高 $\delta^{238}\text{U}$  是因为有俯冲的 U<sup>6+</sup>加入,而高 Th/U( $3.90 \pm 0.68$ )则与地幔交代作用有关。证实(或证伪)这 2 个预测具有深远的地幔动力学意义。因为中国东部新生代碱性玄武岩在成因上与滞留在地幔过渡带古太平洋有成因上的联系<sup>[53,79,121 ~ 127]</sup>,而且是全球唯一可以检验再循环洋壳与大洋玄武岩(MORB 和 OIB)的理想物质<sup>[128]</sup>。这项研究也有助于我们深入探讨俯冲带变质过程中各种元素的行为<sup>[129 ~ 132]</sup>和同碰撞造山带洋壳的熔融和陆壳的增生<sup>[133 ~ 136]</sup>。

## 4.3 U 同位素分析方法的最新进展

近几年,对自然界 $^{238}\text{U}-^{235}\text{U}$  分馏的研究迅速开展,主要是因为过去 10 多年分析测试技术的研发和测试精度的提高<sup>[100]</sup>。尤其值得注意的是 Tissot 等<sup>[114]</sup>的研究,不仅优化了 Th-U 的分离和提纯,以及高精度的 $\delta^{238}\text{U}$  测试,而且通过分析全球多地域海水、河水、湖水、蒸发岩、页岩、以及各类陆壳岩石,获得大陆地壳 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  的平均值为 137.797  $\pm 0.005$ ,并提出了岩石中 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  变化时如何校正 Pb-Pb 和 U-Pb 年龄的定量方法。

对我们的研究,最具有挑战性的是 MORB U 含量较低,需要优化提纯、富集和测试的每一个技术环节。本团队成员在讨论和 Andersen 及英国 Bristol 大学地球化学实验室其他科学家合作展开 U 同位素的深入研究。

① 牛耀龄. 底部加水谁弱化导致中国东部岩石圈减薄”的地球化学验证. 国家基金委华北克拉通基金申请书, 2010.

## 参考文献(References) :

- [1] Andersen M B, Elliott T, Freymuth H, et al. The terrestrial uranium isotope cycle [J]. *Nature*, 2015, 517: 356-359, doi: 10.1038/nature14062.
- [2] Mason B. Victor Moritz Goldschmidt: Father of Modern Geochemistry [M]. San Antonio, USA: The Geochemical Society Special Publication, 1992.
- [3] Goldschmidt V M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks [J]. *Journal of Chemical Society of London*, 1937, 140: 655-673.
- [4] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallographica*, 1976, 32(5): 751-767.
- [5] Jochum K P, Seufert H M, Spettel B, et al. The solar-system abundances of Nb, Ta, and Y, and the relative abundances of refractory lithophile elements in differentiated planetary bodies [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(6): 1 173-1 183.
- [6] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society of London*, 1989, 42: 313-345.
- [7] Dupuy C, Liotard J M, Dostal J. Zr/Hf fractionation in intraplate basaltic rocks: Carbonatite metasomatism in the mantle source [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56 (6): 2 417-2 424.
- [8] Rudnick R L. Making continental crust [J]. *Nature*, 1995, 378 (6 557): 571-578.
- [9] Niu Y L, Hekinian R. Basaltic liquids and harzburgitic residues in the Garrett Transform: A case study at fast-spreading ridges [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 146(1/2): 243-258.
- [10] Niu Y L, Batiza R. Trace element evidence from seamounts for recycled oceanic crust in the eastern equatorial Pacific mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148 (3/4): 471-484.
- [11] Niu Y L. Bulk-rock major and trace element compositions of abyssal peridotites: Implications for mantle melting, melt extraction and post-melting processes beneath ocean ridges [J]. *Journal of Petrology*, 2004, 45(12): 2 423-2 458.
- [12] Niu Y L. Earth processes cause Zr-Hf and Nb-Ta fractionations, but why and how? [J]. *RSC Advances*, 2012, 2: 3 587-3 591, doi:10.1039/C2RA00384H.
- [13] Rudnick R L, Barth M, Horn I, et al. Rutile-bearing refractory eclogites: Missing link between continents and depleted mantle [J]. *Science*, 2000, 287(5 451): 278-281.
- [14] McDonough W F. Partial melting of subducted oceanic crust and isolation of its residual eclogitic lithology [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 1991, 335(1 638): 407-418.
- [15] Niu Y L, O’ Hara M J. Origin of ocean island basalts: A new perspective from petrology, geochemistry and mineral physics considerations [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108: 2 209, doi:10.1029/2002JB002048.
- [16] Wade J, Wood B J. The Earth’s ‘missing’ niobium may be in the core [J]. *Nature*, 2001, 409: 75-78, doi: 10.1038/35051064.
- [17] Kamber B S, Greig A, Schonberg R, et al. A refined solution to Earth’s hidden niobium: Implications for evolution of continental crust and mode of core formation [J]. *Precambrian Research*, 2003, 126(3/4): 289-308.
- [18] Green T H, Blundy J D, Adam A, et al. SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2-75 GPa and 1080-1200°C [J]. *Lithos*, 2000, 53(3): 165-187.
- [19] Schmidt A, Weyer S, John T. HFSE systematics of rutile-bearing eclogites: New insights into subduction zone processes and implications for the Earth’s HFSE budget [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(2): 455-468.
- [20] Fulmer E C, Nebel O, van Westrenen W. High-precision high field strength element partitioning between garnet, amphibole and alkaline melt from Kakamui, New Zealand [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(9): 2 741-2 759.
- [21] Xiong X L, Keppler H, Audétat A, et al. Partitioning of Nb and Ta between rutile and felsic melt and the fractionation of Nb/Ta during partial melting of hydrous metabasalt [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 2011, 75(7): 1 673-1 692.
- [22] Foley S, Tiepolo M, Vannucci R. Growth of early continental crust controlled by melting of amphibolite in subduction zones [J]. *Nature*, 2002, 417: 837-840, doi:10.1038/nature00799.
- [23] Blundy J, Wood B. Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli [J]. *Nature*, 1994, 372: 452-454, doi:10.10381372452a0.
- [24] Blundy J, Wood B. Partitioning of trace elements between crystals and melts [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 210(3/4): 383-397.
- [25] Pfänder J A, Münker C, Stracke A, et al. Nb/Ta and Zr/Hf in ocean island basalts—Implications for crust-mantle differentiation and the fate of Niobium [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 254(1/2): 158-172.
- [26] Konig S, Schuth S. Deep melting of old subducted oceanic crust recorded by superchondritic Nb/Ta in modern island arc lavas [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 301 (1/2): 265-274.
- [27] Klifoun F, Ionov D, Merlet C. HFSE residence and Nb/Ta ratios in metasomatized, rutile-bearing mantle peridotites [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 199(1/2): 49-65.
- [28] Aulbach S, O’Reilly S Y, Pearson N J. Subcontinental lithospheric mantle origin of high niobium/tantalum ratios in eclogites [J]. *Nature Geoscience*, 2008, (1): 468-472, doi: 10.1038/ngeo226.
- [29] Dostal J, Chatterjee A K. Contrasting behaviour of Nb/Ta and Zr/Hf ratios in a peraluminous granitic pluton (Nova Scotia, Canada) [J]. *Chemical Geology*, 2000, 163(1/4): 207-218.
- [30] Yin R, Wang R C, Zhang A C, et al. Extreme fractionation from zircon to halfnon in Koktokay No. 1 granitic pegmatite, Altai,

- northwestern China [ J ]. *American Mineralogist*, 2013, 98: 1 714-1 724.
- [31] Xiao Y, Sun W D, Hoefs J, et al. Making continental crust through slab melting: Constraints from niobium-tantalum fractionation in UHP metamorphic rutile [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(18): 4 770-4 782.
- [32] Liang J L, Ding X, Sun X M. Nb/Ta fractionation observed in eclogites from the Chinese Continental Scientific Drilling Project [ J ]. *Chemical Geology*, 2009, 268(1/2): 27-40.
- [33] John T, Klemd R, Klemme S. Nb-Ta fractionation by partial melting at the titanite-rutile transition [ J ]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2011, 161: 35-45, doi: 10. 1007/S00410-010-0520-4.
- [34] Chen Y X, Zheng Y F. Extreme Nb/Ta fractionation in metamorphic titanite from ultrahigh-pressure metagranite [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 150: 53-73, doi: 10. 1016/j.gca. 2014. 12. 002.
- [35] Hoffmann J E, Munker C, Naerass T. Mechanisms of Archean crust formation inferred from high-precision HFSE systematics in TTGs [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 (15): 4 157-4 178.
- [36] Firdaus M L, Minami T, Norosuye K, et al. Strong elemental fractionation of Zr-Hf and Nb-Ta across the Pacific Ocean [ J ]. *Nature Geoscience*, 2011, (4): 227-230, doi: 10. 1038/geo114.
- [37] Lasaga A C. Kinetic Theory in the Earth Sciences [ M ]. Princeton, NJ: Princeton University Press, 1998; 811.
- [38] Millet M A, Dauphas N. Ultra-precise titanium stable isotope measurements by double-spike high resolution MC-ICP-MS [ J ]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29: 1 441-1 458, doi: 10. 1039/C4JA00096J.
- [39] Millet M A, Dauphas N, Greber N D, et al. Titanium stable isotope investigation of magmatic processes on the Earth and Moon [ J ]. *Earth Planetary Science Letters*, 2016, 449: 197-205, doi: 10. 1016/j.epsl. 2016. 05. 039.
- [40] Schonbachler M, Rehkamper M, Lee D C, et al. Ion exchange chromatography and high precision isotopic measurements of zirconium by MC-ICP-MS [ J ]. *Analyst*, 2004, 129: 32-37, doi: 10. 1039/B310766C.
- [41] Akram W, Schonbachler M. Zirconium isotope constraints on the composition of Theia and current Moon-forming theories [ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 449: 302-310, doi: 10. 1016/j.epsl. 2016. 05. 022.
- [42] Beard B L, Johnson C M, Skulan J L, et al. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe [ J ]. *Chemical Geology*, 2003, 195(1/4): 87-117.
- [43] Beard B L, Johnson C M. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(11/12): 1 653-1 660.
- [44] Belshaw N S, Zhu X K, Guo Y, et al. Hi precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry [ J ]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 197(1/3): 191-195.
- [45] Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, et al. Mass fractionation processes of transition metal isotopes [ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 200(1/2): 47-62.
- [46] Polyakov V B, Mineev S D. The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(5): 849-865.
- [47] Schauble E A, Rossman G R, Taylor Jr H P. Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (15): 2 487-2 497.
- [48] Williams H M, McCammon C A, Peslier A H, et al. Iron Isotope Fractionation and the Oxygen fugacity of the mantle [ J ]. *Sciences*, 2004, 304(5 677): 1 656-1 659.
- [49] Teng F Z, Dauphas N, Helz R T. Iron isotope fractionation during magmatic differentiation in Kilauea Iki Lava Lake [ J ]. *Science*, 2008, 320(5 883): 1 620-1 622.
- [50] Williams H M, Nielsen S G, Renac C, et al. Fractionation of oxygen and iron isotopes by partial melting processes: Implications for the interpretation of stable isotope signatures in mafic rocks [ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 283 (1/4): 156-166.
- [51] Williams H M, Wood B J, Wade J, et al. Isotopic evidence for internal oxidation of the Earth's mantle during accretion [ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 321: 54-63, doi: 10. 1016/j.epsl. 2011. 12. 030.
- [52] Socci P A, Foden J D, Halverson G P. Redox-controlled iron isotope fractionation during magmatic differentiation: An example from the Red Hill intrusion, S. Tasmania [ J ]. *Contributions to Mineralogy and Geochemistry*, 2012, 164: 757-772, doi: 10. 1007/S00410-012-0769-X.
- [53] Niu Y L. Generation and evolution of basaltic magmas: Some basic concepts and a hypothesis for the origin of the Mesozoic-Cenozoic volcanism in eastern China [ J ]. *Geological Journal of China Universities*, 2005, 11(1): 9-46.
- [54] Niu Y L, Gilmore T, Mackie S, et al. Mineral chemistry, whole-rock compositions and petrogenesis of ODP Leg 176 gabbros: Data and discussion [ J ]. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 2002, 176, doi: 10. 2973/odp.proc. sr. 176. 011. 2002, 60.
- [55] Stone S, Niu Y L. Origin of compositional trends in clinopyroxene of oceanic gabbros and gabbroic rocks: A case study using data from ODP Hole 735B [ J ]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2009, 184: 313-322, doi: 10. 1016/j.jvolgepres. 2009. 04. 009.
- [56] Frost D J, McCammon C A. The redox state of Earth's mantle [ J ]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2008, 36: 389-420, doi: 10. 1146/annrev. earth. 36. 031207. 124322.
- [57] Dick H J B, Bullen T. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas [ J ]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1984, 86 (1): 54-76.
- [58] Niu Y L, Hékinian R. Spreading rate dependence of the extent of

- mantle melting beneath ocean ridges [J]. *Nature*, 1997, 385: 326-329, doi:10.1038/385326a0.
- [59] Poitrasson F, Freydier R. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2005, 222(1/2): 132-147.
- [60] Poitrasson F. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust [J]. *Chemical Geology*, 2005, 235: 195-200.
- [61] Poitrasson F, Halliday A N, Lee D C, et al. Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 223(3/4): 253-266.
- [62] O'Hara M J, Niu Y L. Obvious problems in lunar petrogenesis and new perspectives [C] //Foulger G R, Lustrino M, King S D, eds. *The Interdisciplinary Earth: A Volume in Honor of Don L Anderson*, Geological Society of America Special Paper 514 and American Geophysical Union Special Publication, 2015, 71: 339-366, doi:10.1130/2015.2514(20).
- [63] Niu Y L, O'Hara M J. Is Lunar Magma Ocean (LMO) gone with the wind? [J]. *National Science Review*, 2016, 3(1): 12-15.
- [64] Williams H M, Peslier A H, McCammon C, et al. Systematic iron isotope variations in mantle rocks and minerals: The effects of partial melting and oxygen fugacity [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 235(1/2): 435-452.
- [65] Weyer S, Anbar A D, Gerdes A, et al. Natural fractionation of  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(2): 345-359.
- [66] Zhao X M, Zhang H F, Zhu X K. Iron isotope variations in spinel peridotite xenoliths from North China Craton: Implications [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2010, 160: 1-14, doi:10.1007/S00410-009-00461-y.
- [67] Zhao X M, Zhang H F, Zhu X K, et al. Iron isotope evidence for multistage melt-peridotite interaction in the lithospheric mantle of eastern China [J]. *Chemical Geology*, 2012, 292/293: 127-139, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.11.016.
- [68] Teng F, Dauphas N, Huang S, et al. Iron isotopic systematics of oceanic basalts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 107: 12-26, doi:10.1016/j.gca.2012.12.027.
- [69] Su B X, Teng F Z, Hu Y, et al. Iron and magnesium isotope fractionation in oceanic lithosphere and sub-arc mantle: Perspectives from ophiolite [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 430: 523-532, doi:10.1016/j.epsl.2015.08.020.
- [70] Chen C, Su B X, Uysal I, et al. Iron isotopic constraints on the origin of peridotite and chromitite in the Kızıldağ ophiolite, southern Turkey [J]. *Chemical Geology*, 2015, 417: 115-124, doi:10.1016/j.chemgeo.2015.10.001.
- [71] Regelous M, Niu Y L, Wendt J I, et al. An 800 ka record of the geochemistry of magmatism on the East Pacific Rise at  $10^{\circ}30'N$ : Insights into magma chamber processes beneath a fast-spreading ocean ridge [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 168: 45-63.
- [72] Niu Y L, Hékinian R. Ridge suction drives plume-ridge interactions (Chapter 9) [M] // *Oceanic Hotspots*. New York: Springer-Verlag, 2004: 285-307.
- [73] Niu Y L, Waggoner G, Sinton J M, et al. Mantle source heterogeneity and melting processes beneath seafloor spreading centers: The East Pacific Rise  $18^{\circ}-19^{\circ}\text{S}$  [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101(B12): 27 711-27 733.
- [74] Niu Y L, Collerson K D, Batiza R, et al. The origin of E-type MORB at ridges far from mantle plumes: The East Pacific Rise at  $11^{\circ}20'N$  [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(4): 7 067-7 087.
- [75] Niu Y L, Regelous M, Wendt J I, et al. Geochemistry of near-EPR seamounts: Importance of source vs. process and the origin of enriched mantle component [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 199: 327-345.
- [76] Niu Y L, O'Hara M J. Origin of ocean island basalts: A new perspective from petrology, geochemistry and mineral physics considerations [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108: 2 209, doi:10.1029/2002JB002048.
- [77] Niu Y L, O'Hara M J. MORB mantle hosts the missing Eu (Sr, Nb, Ta and Ti) in the continental crust: New perspectives on crustal growth, crust-mantle differentiation and chemical structure of oceanic upper mantle [J]. *Lithos*, 2009, 112(1/2): 1-17.
- [78] Niu Y L. The origin of alkaline lavas [J]. *Science*, 2008, 320(5 878): 883-884.
- [79] Niu Y L. Some basic concepts and problems on the petrogenesis of intra-plate ocean island basalts (OIB) [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(4): 148-160, doi:10.1007/S11434-009-0668-3.
- [80] Niu Y L, Batiza R. An empirical method for calculating melt compositions produced beneath mid-ocean ridges: Application for axis and off-axis (seamounts) melting [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1991, 96(B13): 21 753-21 777.
- [81] Niu Y L. Mantle melting and melt extraction processes beneath ocean ridges: Evidence from abyssal peridotites [J]. *Journal of Petrology*, 1997, 38(8): 1 047-1 074.
- [82] Niu Y L, Wilson M, Humphreys E R, et al. The origin of intra-plate Ocean Island Basalts (OIB): The lid effect and its geodynamic implications [J]. *Journal of Petrology*, 2011, 52(7/8): 1 443-1 468.
- [83] Zhao X M, Zhang H F, Zhu X K, et al. Effects of melt percolation on iron isotopic variation in peridotites from Yangyuan, North China Craton [J]. *Chemical Geology*, 2015, 401: 96-110.
- [84] Niu Y L, Langmuir C H, Kinzler R J. The origin of abyssal peridotites: A new perspective [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 152(1/4): 251-265.
- [85] Hess H H. History of the ocean basins [M] // *Petrologic Studies: A Volume to Honour A F. Buddington*, Denver, CO: Geological Society of America, 2016: 599-620.
- [86] Niu Y L, Wilson M, Humphreys E R, et al. A trace element perspective on the source of Ocean Island Basalts (OIB) and fate of Subducted Ocean Crust (SOC) and Mantle Lithosphere (SML) [J]. *Episodes*, 2012, 35(2): 310-327.

- [87] Evans B W, Hattori K, Baronnet A. Serpentinite: What, why, where? [J]. *Element*, 2013, 9(2): 99-106.
- [88] Song S G, Su L, Niu Y L, et al. CH<sub>4</sub> inclusions in orogenic harzburgite: Evidence for reduced slab fluids and implication for redox melting in mantle wedge[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(6): 1 737-1 754.
- [89] Greenberger R N, Mustard J F, Cloutis E A, et al. Serpentinitization, iron oxidation, and aqueous conditions in an ophiolite: Implications for hydrogen production and habitability on Mars[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 416: 21-34, doi:10.1016/j.epsl.2015.02.002.
- [90] Craddock P R, Warren J M, Dauphas N. Abyssal peridotites reveal the near-chondritic composition of the Earth[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 365: 63-76, doi:10.1016/j.epsl.2013.01.011.
- [91] Williams H M, Bizimis M. Iron isotope tracing of mantle heterogeneity within the source regions of oceanic basalts[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 404: 396-407, doi:10.1016/j.epsl.2014.07.033.
- [92] Wade J, Wood B J. Core formation and the oxidation state of the Earth[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 236(1/2): 78-95.
- [93] Wood B J, Bryndzia L T, Johnson K E. Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation [J]. *Science*, 1990, 248(4 953): 337-344.
- [94] Schönbachler M, Carlson R W, Horan M F, et al. Heterogeneous accretion and the moderately volatile element budget of Earth [J]. *Science*, 2010, 328(5 980): 884-887.
- [95] Javoy M, Kaminski E, Guyot F, et al. The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 293(3/4): 259-268.
- [96] Debret B, Millet M A, Pons M L, et al. Isotopic evidence for iron mobility during subduction [J]. *Geology*, 2016, 44: 215-218, doi:10.1130/G37565.1.
- [97] Song S G, Zhang L F, Niu Y L, et al. Geochronology of diamond-bearing zircons from garnet-peridotite in the North Qaidam UHPM belt, North Tibetan Plateau: A record of complex histories from oceanic lithosphere subduction to continental collision [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 234(1/2): 99-118.
- [98] Nebel O, Sossi P A, Benard A, et al. Redox-variability and controls in subduction zones from an iron-isotope perspective [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 432: 142-151, doi:10.1016/j.epsl.2015.09.036.
- [99] Bourdon B, Turner S, Henderson G M, et al. Introduction to U-series geochemistry[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 52(1): 1-21.
- [100] Andersen M S, Stirling C H, Weyer S. Uranium isotope fractionation[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 81, doi: 10.2138/rmg.2017.82.19.
- [101] Elliott T, Zindler A, Bourdon B. Exploring the kappa conundrum: The role of recycling in the lead isotope evolution of the mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 169(1/2): 129-145.
- [102] Fujii Y, Nomura M, Onitsuka H, et al. Anomalous isotope fractionation in uranium enrichment process[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1989, 26: 1 061-1 064, doi:10.1080/18811248.1989.9734427.
- [103] Bigeleisen J. Nuclear size and shape effects in chemical reactions. Isotope chemistry of the heavy elements[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(15): 3 676-3 680.
- [104] Schauble E A. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(9): 2 170-2 189.
- [105] Stirling C H, Andersen M B, Potter E, et al. Low-temperature isotopic fractionation of uranium[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 264(1/2): 208-225.
- [106] Weyer S, Ionov D A. Partial melting and melt percolation in the mantle: The message from Fe isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 259(1/2): 119-133.
- [107] Bopp C J, Lundstrom C C, Johnson T M, et al. Variations in <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U in uranium ore deposits: Isotope signatures of the U reduction process? [J]. *Geology*, 2009, 37(7): 611-614.
- [108] Brennecke G A, Borg L E, Hutcheon I D, et al. Natural variations in uranium isotope ratios of uranium ore concentrates: Understanding the <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U fractionation mechanism[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 291(1/4): 228-233.
- [109] Hiess J, Condon D J, McLean N, et al. <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U systematics in terrestrial uranium-bearing minerals[J]. *Science*, 2012, 335(6 076): 1 610-1 614.
- [110] Berry W B N, Wilde P. Progressive ventilation of the oceans: An explanation for the distribution of the lower Paleozoic black shales[J]. *American Journal of Science*, 1978, 278: 257-275, doi:10.2475/ajs.278.3.257.
- [111] Dahl T W, Hammarlund E U, Anbar A D, et al. Devonian rise in atmospheric oxygen correlated to the radiations of terrestrial plants and large predatory fish[J]. *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(42): 17 911-17 915.
- [112] Dahl T W, Boyle R A, Canfield D E, et al. Uranium isotopes distinguish two geochemically distinct stages during the later Cambrian SPICE event[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 401: 313-326, doi:10.1016/j.epsl.2014.05.043.
- [113] Gill B C, Lyons T W, Young S A, et al. Geochemical evidence for widespread euxinia in the later Cambrian ocean[J]. *Nature*, 2011, 469: 80-83, doi:10.1038/nature09700.
- [114] Tissot F H, Dauphas N. Uranium isotopic compositions of the crust and ocean: Age corrections, U budget and global extent of modern anoxia[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 167: 113-143, doi:10.1016/j.gca.2015.06.024.
- [115] Wang X L, Johnson T M, Lundstrom C C. Isotope fractionation during oxidation of tetravalent uranium by dissolved oxygen[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 150: 160-170, doi:10.1016/j.gca.2014.12.007.

- [116] Wang X L, Johnson T M, Lundstrom C C. Low temperature equilibrium isotope fractionation and isotope exchange kinetics between U(IV) and U(VI) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 158: 262-275, doi:10.1016/j.gca.2015.03.006.
- [117] Goldmann A, Brennecke G, Noordmann W, et al. The uranium isotopic composition of the Earth and the solar system [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 148: 145-158, doi:10.1016/j.gca.2014.09.028.
- [118] Hofmann A W, White W M. Mantle plumes from ancient oceanic crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1982, 57(2): 421-436.
- [119] Pilet S, Hernandez J, Sylvester P, et al. The metasomatic alternative for ocean island basalt chemical heterogeneity[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 236(1/2): 148-166.
- [120] Pilet S, Baker M B, Stolper E M. Metasomatized lithosphere and the origin of alkaline lavas [J]. *Science*, 2008, 320(5878): 916-919.
- [121] Guo P Y, Niu Y L, Yu X H. A synthesis and new perspective on the petrogenesis of kamafugites from West Qinling, China, in a global context[J]. *Journal of Asian Earth Science*, 2014, 79: 86-96, doi:10.1016/j.jseas.2013.09.012.
- [122] Zhang M J, Hu P Q, Niu Y L, et al. Chemical and stable isotopic constraints on the nature and origin of volatiles in the subcontinental lithospheric mantle beneath eastern China [J]. *Lithos*, 2007, 96(1/2): 55-66.
- [123] Zhang M J, Niu Y L, Hu P Q. Volatiles in the mantle lithosphere: Modes of occurrence and chemical compositions[M]// Anderson J E, Coates R W, eds. *The Lithosphere: Geochemistry, Geology and Geophysics*. Nova Scientific Publishers, Inc., 2009: 171-212.
- [124] Guo P Y, Niu Y L, Ye L, et al. Lithosphere thinning beneath west North China Craton: Evidence from geochemical and Sr-Nd-Hf isotope compositions of Jining basalts[J]. *Lithos*, 2014, 202/203: 37-54.
- [125] Guo P Y, Niu Y L, Sun P, et al. The origin of Cenozoic basalts from central Inner Mongolia, East China: The consequence of recent mantle metasomatism genetically associated with seismically observed paleo-Pacific slab in the mantle transition zone [J]. *Lithos*, 2016, 240/243: 104-118, doi:10.1016/j.lithos.2015.11.010.
- [126] Sun P, Niu Y L, Guo P Y, et al. Elemental and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry of the Cenozoic basalts in Southeast China: Insights into their mantle sources and melting processes [J]. *Lithos*, 2017, 272/273: 16-30, doi:10.1016/j.lithos.2016.12.005.
- [127] Xu Y G. Recycled oceanic crust in the source of 90-40 Ma basalts in North and Northeast China: Evidence, provenance and significance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 143: 49-67, doi:10.1016/j.gca.2014/04.045.
- [128] Niu Y L. Geological understanding of plate tectonics: Basic concepts, illustrations, examples and new perspectives [J]. *Global Tectonics and Metallogenesis*, 2014, 10: 23-46, doi:10.1127/gtm/2014/0029.
- [129] Xiao Y Y, Lavis S, Niu Y L, et al. Trace element transport during subduction-zone ultrahigh pressure metamorphism: Evidence from Western Tianshan, China[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2012, 124(7/8): 1113-1129.
- [130] Xiao Y Y, Niu Y L, Song S G, et al. Elemental responses to subduction-zone metamorphism: Constraints from the North Qilian Mountain, NW China[J]. *Lithos*, 2013, 160/161: 55-67.
- [131] Xiao Y Y, Niu Y L, Li H K, et al. Trace element budgets and (re-)distribution during subduction-zone ultrahigh pressure metamorphism: Evidence from Western Tianshan, China [J]. *Chemical Geology*, 2014, 365: 54-68, doi:10.1016/chemgeo.2013.12.005.
- [132] Xiao Y Y, Niu Y L, Wang K L, et al. Geochemical behaviors of chemical elements during subduction-zone metamorphism and geodynamic significance [J]. *International Geology Review*, 2016, 58(10): 1253-1277.
- [133] Niu Y L, Zhao Z D, Zhu D C, et al. Continental collision zones are primary sites for net continental crust growth—A testable hypothesis[J]. *Earth-Science Reviews*, 2013, 127: 96-110, doi:10.1016/j.earscirev.2013.09.024.
- [134] Huang H, Niu Y L, Nowell G, et al. Geochemical constraints on the petrogenesis of granitoids in the East Kunlun Orogenic belt, northern Tibetan Plateau: Implications for continental crust growth through syn-collisional felsic magmatism [J]. *Chemical Geology*, 2014, 370: 1-18, doi:10.1016/j.chemgeo.2014.01.010.
- [135] Chen S, Niu Y L, Li J Y, et al. Syncollisional adakitic granodiorites formed by fractional crystallization: Insights from their enclosed Mafic Magmatic Enclaves (MMEs) in the Qumushan pluton, North Qilian Orogen at the northern margin of the Tibetan Plateau [J]. *Lithos*, 2016, 248/251: 455-468, doi:10.1016/j.lithos.2016.01.033.
- [136] Chen S, Wang X H, Niu Y L, et al. Simple and cost-effective methods for precise analysis of trace element abundances in geological materials with ICP-MS[J]. *Science Bulletin*, 2017, 62(4): 277-289.

# Some Key Problems on the Petrogenesis of Seafloor Basalts, Abyssal Peridotites and Geodynamics—A Non-traditional Isotope Approach\*

Niu Yaoling<sup>1,2,3</sup>, Gong Hongmei<sup>1,2</sup>, Wang Xiaohong<sup>1,2</sup>, Xiao Yuanyuan<sup>1,2</sup>,  
 Guo Pengyuan<sup>1,2</sup>, Shao Fengli<sup>1,2,4</sup>, Sun Pu<sup>1,2,4</sup>, Chen Shuo<sup>1,2,4</sup>,  
 Duan Meng<sup>1,2,5</sup>, Kong Juanjuan<sup>1,2,4</sup>, Wang Guodong<sup>1,2</sup>,  
 Xue Qiqi<sup>1,2,5</sup>, Gao Yajie<sup>1,2,4</sup>, Hong Di<sup>1,2,4</sup>

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;

2. Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266061, China;

3. Department of Earth Sciences, Durham University, Durham DH1 3LE, UK;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

5. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** This paper discusses some major research to be carried out in the next five years in the newly established *Laboratory of Ocean Lithosphere and Mantle Geodynamics*. By using our existing sample collections of global mid-ocean ridge basalts, gabbros and abyssal peridotites from the Pacific, Atlantic and Indian oceans, the research includes: ①Using Ti-Zr-Hf stable isotope methods to test the hypothesis that the observed huge Nb-Ta and Zr-Hf fractionations result from mass-dependent fractionation under mantle magmatic conditions; ②Using a MORB sample suite of uniform ratios of incompatible elements and Sr-Nd-Pb isotopes with large major element compositional variation to test the common hypothesis of iron isotope fractionation, *i.e.*, the affinity of heavy Fe with ferric Fe ( $\text{Fe}^{3+}$ ), and both heavy Fe and ferric Fe ( $\text{Fe}^{3+}$ ) being more incompatible than light Fe and ferrous Fe ( $\text{Fe}^{2+}$ ) during magma evolution; while using an incompatible trace element and Sr-Nd-Pb isotope highly variable MORB suite to test the same hypothesis during low-degree mantle melting (*i.e.*, the effect of mantle metasomatism); ③Proposing and testing the hypothesis that the high oxygen fugacity of the Earth's mantle is a consequence of plate tectonics by subducting partially serpentized oceanic mantle lithosphere with abundant ferric Fe (*e.g.*  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} > 2$ ); ④The recent work by Andersen *et al.* (*Nature*, 2015) is a milestone contribution by using U isotope variation in oceanic basalts to hypothesize that the  $\text{O}_2$ -rich atmosphere since the late Archean (about 2.4 Ga) mobilized the water soluble U (6+ vs. 4+) from continents, transported to the ocean and subducted with sediments to the upper mantle, which explains the low Th/U in MORB (<2.5) and the high Th/U (>3.5) ocean island basalts (OIB) do not see such U addition effect probably because OIB source materials are all ancient (> about 2.4 Ga) if there were subducted component. The Cenozoic alkali basalts from eastern China are ideal materials for evaluating the significance of the subducted seafloor materials for the petrogenesis of OIB and enriched MORB by using the U isotope approach, which is expected to revise and improve the Andersen *et al* hypothesis.

**Key words:** Seafloor basalt; Abyssal peridotite; Crust-mantle recycling; Mantle geodynamics; Non-traditional stable isotopes.

\* **Foundation item:** Project supported by the National Natural Science Foundation of China "Some key problems on the petrogenesis of seafloor basalts, abyssal peridotites and geodynamics—A non-traditional isotope approach" (No. 41630968).

**First author:** Niu Yaoling (1959-), male, Lintao County, Gansu Province, Professor. Research areas include petrology, geochemistry, global tectonics and chemical geodynamics. **E-mail:** yaoling.niu@durham.ac.uk