

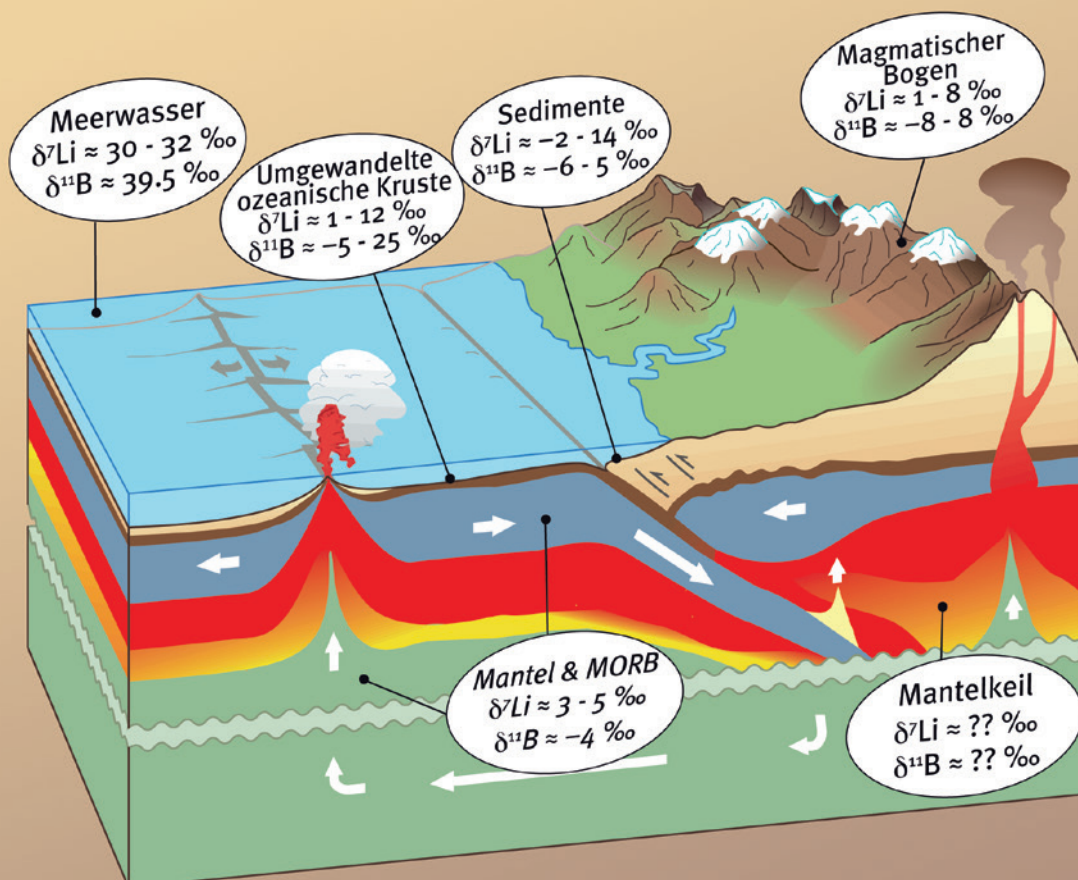
# Stofftransport in Subduktionszonen

## Die leichten Elemente Lithium und Bor

Rolf L. Romer

Deutsches GeoForschungsZentrum, Potsdam

In the Earth's subduction zones, some material from the down-going plate is transferred into the overlying mantle wedge and partly into subduction-related volcanic rocks. Lithium (Li) and boron (B) of subducted rocks, in particular of altered oceanic crust and siliciclastic sedimentary rocks, show a large and characteristic variation in their isotopic compositions. During progressive metamorphism and partial melting of the subducting material, Li and B are largely lost from the subducted rocks by fluid-mediated processes. The rising fluids eventually produce a geochemically and isotopically heterogeneous mantle wedge just above the subducting plate. The loss of Li and B from the down-going rocks is controlled by mineral stability in the subducting slab. Small-volume melts from this mantle wedge inherit the isotopic and chemical signature of the subducted material, i. e., of the altered oceanic crust and/or of siliciclastic sedimentary rocks. Thus, small-volume melts derived from the mantle wedge may reveal the nature of old sutures in orogenic belts.



Die Plattentektonik wird durch die großskalige Konvektion des Erdmantels angetrieben. Dabei steigt Material aus dem tiefen Mantel auf, erstarrt an den Spreizungszonen als ozeanische Kruste und sinkt an den Subduktionszonen wieder in den Mantel ab. Die subduzierten Gesteine unterscheiden sich allerdings von den an den Spreizungszonen gebildeten Gesteinen: die ozeanische Kruste wurde chemisch umgewandelt und enthält zudem eine Auflage von Sedimenten. Durch die Subduktion dieses zusätzlichen Materials hat sich auch die chemische Zusammensetzung des Erdmantels über die Zeit verändert. Die Isotopenzusammensetzung der Elemente Strontium, Neodymium, Hafnium und Blei, welche sich durch radioaktiven Zuwachs verändert hat und in Erdkruste und Erdmantel unterschiedlich ist, kann verwendet werden, um Beiträge von den verschiedenen subduzierten Gesteinen zu identifizieren und den Anteil des subduzierten Materials über eine Massenbilanz abzuschätzen (Zindler und Hart, 1986). Dabei stellt sich die grundsätzliche Frage, ob das subduzierte Material insgesamt in den Mantel transferiert wird, oder aber ob ein Teil davon durch Vulkanismus und Plutonismus entlang der Subduktionszone in die Kruste zurückgeführt wird und ob sich dieser zurückgeführte Anteil in seiner Zusammensetzung vom subduzierten Material unterscheidet.

Die leichten Elemente Beryllium (Be), Lithium (Li) und Bor (B) haben eine besondere Bedeutung für diese Fragestellung:

(i) Beryllium hat zwei Isotope, das stabile  $^9\text{Be}$  und das sehr seltene kosmogene  $^{10}\text{Be}$ , welches eine Halbwertszeit von 1,4 Mio. Jahre hat und nach fünf bis zehn Halbwertszeiten analytisch nicht mehr nachweisbar ist. Meteorisches  $^{10}\text{Be}$  wird in der Atmosphäre gebildet und gelangt von dort in Sedimente (Wittmann et al., 2017). Das Auftreten von  $^{10}\text{Be}$  in rezenten vulkanischen Gesteinen, die von jeglicher kosmischer Strahlung abgeschirmt waren, beweist, dass Sedimente zu den vulkanischen Gesteinen der Subduktionszone beitragen und der Stofftransfer vom Ozeanboden zum Vulkan via Subduktion, Aufschmelzen, Magmenentwicklung und Eruption innerhalb einiger weniger Millionen Jahre stattfinden muss (Morris und Tera, 1989).

(ii) Lithium und Bor haben jeweils zwei stabile Isotope,  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  bzw.  $^{10}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}$ . Die Verhältnisse  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  und  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  werden

Links: Typische Werte für die Li- und B-Isotopenzusammensetzung für einzelne Einheiten, welche am Stoffkreislauf zwischen Mantel und Kruste, der die Plattentektonik antreibt, teilnehmen (MORB = mittelozeanische Rückenbasalte).

Left: Typical ranges of Li and B isotopic compositions are shown for major reservoirs in the context of the large-scale material exchange between mantle and crust that is driving plate tectonics (MORB = mid-ocean ridge basalt).

Aus messtechnischen Gründen werden stabile Isotopenverhältnisse im Allgemeinen nicht als absolute Werte angegeben, sondern als Abweichung (in Promille) gegenüber einem Referenzmaterial.

$$\delta^7\text{Li} = \left( \frac{^7\text{Li}/^6\text{Li}_{\text{probe}}}{^7\text{Li}/^6\text{Li}_{\text{referenz}}} - 1 \right) * 1000$$

$$\delta^{11}\text{B} = \left( \frac{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{probe}}}{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{referenz}}} - 1 \right) * 1000$$

Zum Beispiel:

Ein positiver  $\delta^7\text{Li}$ -Wert für eine Probe bedeutet, dass diese ein höheres  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ -Verhältnis hat als das Referenzmaterial.

bei chemischen Reaktionen verändert, da  $^7\text{Li}$  und  $^{11}\text{B}$  bevorzugt in die Phase mit der stärkeren Bindung eingebaut werden. Diese Isotopenfraktionierung hängt stark von der Koordination von Li und B und der Reaktionstemperatur ab und bewirkt eine Isotopenvariation zwischen geologisch relevanten Reservoirs von bis zu einigen  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Einheiten (für Schreibweise siehe Infobox; für typische Werte siehe Abb. links). Sie ist besonders ausgeprägt zwischen Fluiden und Mineralen (Schüssler und v. Blanckenburg, 2017). Es gilt vereinfacht: Bei der chemischen Verwitterung von Gesteinen wird  $^7\text{Li}$  und  $^{11}\text{B}$  bevorzugt mit dem Wasser abgeführt. Deshalb haben siliziklastische Sedimente tiefe  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte und die Ozeane hohe  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte. Ozeanische Kruste, welche an Spreizungszonen hydrothermalen Austausch mit dem Meerwasser hatte, weist höhere  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte auf als nicht umgewandelte ozeanische Kruste (Abb. links).

### Eine genial einfache Idee

Da  $\delta^7\text{Li}$  und  $\delta^{11}\text{B}$  in Sedimenten und kontinentaler sowie umgewandelter ozeanischer Kruste stark von Mantelwerten abweichen können, kann die Isotopenzusammensetzung von Li und B dazu benutzt werden, um den Materialfluss dieser Materialien zurück in den Mantel zu dokumentieren. Systematische Variationen von  $\delta^7\text{Li}$  und  $\delta^{11}\text{B}$  in vulkanischen Gesteinen mit dem Abstand von der Subduktionszone könnten zudem erlauben, den Transport von Li und B von der subduzierten Platte zurück in die kontinentale Kruste zu charakterisieren und zu quantifizieren und damit auch den Transport von Li und B in den Mantel zu bestimmen.

In der Tat zeigen erste systematische Beprobungen und Analysen von Li und B in an Subduktionszonen gebildeten vulkanischen Gesteinen mit zunehmendem Abstand im Durchschnitt tiefere Gehalte an Li und B und tiefere  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte. Diese Variation wird dahingehend interpretiert, dass  $^7\text{Li}$  und  $^{11}\text{B}$  bevorzugt mit Fluiden aus dem subduzierten Material abgeführt werden und damit das verbleibende subduzierte Material tiefere  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte erhält. In größerem Abstand werden zwar auch wieder  $^7\text{Li}$  und  $^{11}\text{B}$



Kontakt: R. L. Romer  
(romer@gfz-potsdam.de)

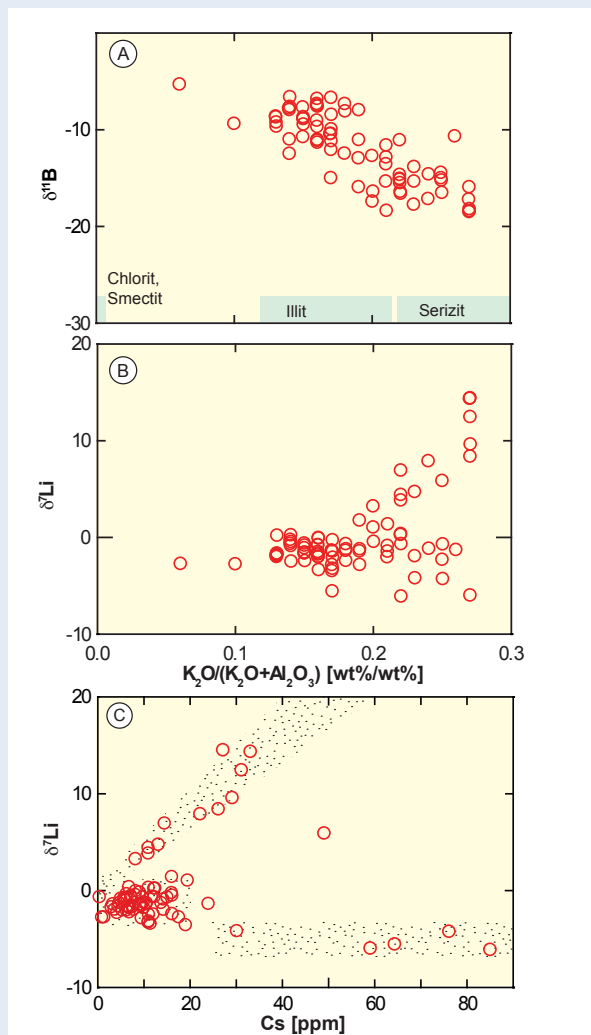


Abb. 1:  $\delta^7\text{Li}$  und  $\delta^{11}\text{B}$  von Tonsteinen sind nicht konstant, sondern hängen von der chemischen Zusammensetzung des Gesteins ab.  $\delta^7\text{Li}$  korreliert auch mit Elementen, die sich ähnlich wie Li verhalten.

Fig. 1:  $\delta^7\text{Li}$  and  $\delta^{11}\text{B}$  of shales is variable and depends on the chemical composition of the rock.  $\delta^7\text{Li}$  also correlates with trace elements that behave similarly as Li.

bevorzugt abgeführt, doch da das Restmaterial durch den vorhergehenden Verlust geringere Li- und B-Gehalte und tiefere  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte aufweist, haben das in größerem Abstand abgeführte Li und B auch tiefere  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte. Diese Interpretation lehnt sich an Beobachtungen an metamorphen Gesteinen an. So zeigen vergleichbare Ausgangsgesteine, die unterschiedlich stark metamorph überprägt wurden, mit zunehmender Metamorphose tiefere Gehalte an Li und B und tiefere  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte (z. B. *Leeman und Sisson, 1996; Rosner et al., 2003; Tomascak et al., 2016*). Diese Beobachtungen wurden dahingehend interpretiert, dass zunehmende Dehydrierung des Gesteins zu einem Verlust der fluid-mobilen Elemente Li und B führt und dabei auch eine Isotopenfraktionierung stattfindet.

Die systematische räumliche Variation von  $\delta^7\text{Li}$  und  $\delta^{11}\text{B}$  an den Subduktionsvulkanen eröffnet die Möglichkeit, die Isotopenzusammensetzung von Li und B zur Quantifizierung des Li- und B-Verlusts während der Subduktion einzusetzen. Dazu muss man nur wissen, wie Li und B zwischen Fluiden und Mineralen bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen verteilt werden

und dabei die leichten von den schweren Isotopen fraktionieren. Zahlreiche klassische Experimente zur Li- und B-Verteilung und Fraktionierung zwischen Mineralen und Fluiden wurden am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ durchgeführt (z. B. *Wunder et al., 2005, 2006*).

## Eine Idee trifft auf Beobachtungen

Originelle Ideen bringen die Wissenschaft oft nicht dadurch weiter, dass sie korrekt sind, sondern dadurch, dass sie Studien veranlassen, welche das Verständnis für die Natur einen Schritt weiter bringen. So auch hier: Nicht in allen späteren Studien konnte eine systematische Variation von  $\delta^7\text{Li}$  und  $\delta^{11}\text{B}$  in vulkanischen Gesteinen mit zunehmendem Abstand von der Subduktionszone beobachtet werden. Die offensichtlichsten Probleme waren jedoch noch gravierender:

- 1) Die Resultate von Experimenten und Feldstudien scheinen im Widerspruch zu stehen. Die Experimente zeigen, dass die Fraktionierung der Li- und B-Isotope bei Temperaturen, welche für die Metamorphose in Subduktionszonen typisch sind, relativ gering ist. Um bedeutende Veränderungen in der Li- und B-Isotopenzusammensetzung des Gesteins zu erhalten, muss viel Li und B durch Fluide abgeführt werden. Aus Feldstudien sind jedoch Gesteine bekannt, welche eine bedeutende Veränderung der Li- und B-Isotopenzusammensetzung erfahren haben, ohne dass die Gehalte von Li und B deutlich reduziert wurden.
- 2) Wenngleich die subduzierten Gesteine sehr variable Li- und B-Isotopenzusammensetzungen haben und diese sich deutlich von derjenigen des Mantels unterscheiden, haben Karbonatite, ozeanische Inselbasalte (OIB) und mittelozeanische Rückenbasalte (MORB) – obwohl sie von unterschiedlichen Bereichen des Mantels stammen – sehr ähnliche Li- und B-Isotopenzusammensetzungen und zeigen zumindest seit dem Archaikum keine systematische Veränderung. Das bedeutet, dass die Li- und B-Isotopenzusammensetzung des Mantels relativ homogen ist und sich mit der Zeit kaum verändert hat, obwohl kontinuierlich Gesteine mit einer deutlich unterschiedlichen Li- und B-Isotopenzusammensetzung subduziert wurden (z. B., *Krienitz et al., 2012; Tomascak et al., 2016*).

## Ein zweiter Blick

Zu 1) Die scheinbar unterschiedlichen Resultate aus Experimenten und Feldstudien sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Zusammensetzung der in den Feldstudien untersuchten metamorphen Gesteine zwar sehr genau bestimmt werden kann, die Zusammensetzung des Ausgangsgesteins jedoch nur durch einen Durchschnittswert für den entsprechenden Gesteinstyp geschätzt wurde. Dabei stellt sich die Frage, wie gut ein „typischer“ Wert den realen Wert reflektiert. Das untersuchte Material kann eine vom „typischen“ Wert sehr abweichende Startzusammensetzung gehabt haben. Dann ist der Widerspruch zwischen Feldstudien und experimentellen Studien nur scheinbar. Abb. 1 zeigt die Streubreite von  $\delta^7\text{Li}$  und  $\delta^{11}\text{B}$  von Tonschiefern. Die Streubreite von beinahe 20  $\delta$ -Einheiten ist größer als die durch die Metamorphose verursachte Variation.

Die Zusammensetzung von Bor ( $\delta^{11}\text{B}$ ) korreliert mit den Hauptelementen und deshalb auch mit dem Mineralinhalt der Tonsteine (Abb. 1A). Die beobachtete Variation kann als Mischung von verschiedenen Mineralen erklärt werden. Im Gegensatz dazu zeigt die Lithiumzusammensetzung ( $\delta^7\text{Li}$ ) keine systematische Variation mit der chemischen Zusammensetzung der Tonsteine (Abb. 1B). Doch gibt es einzelne Proben, bei denen abweichende  $\delta^7\text{Li}$ -Werte entweder mit den Cäsium(Cs)-Gehalten korrelieren oder die Proben anomale Cs-Gehalte aufweisen (Abb. 1C). Da Cs stark an Oberflächen von Tonmineralen adsorbiert, deutet dieser Zusammenhang darauf hin, dass auch ein Teil des Li an den Mineraloberflächen adsorbiert ist, wobei die  $\delta^7\text{Li}$ -Werte des adsorbierten Li die Li-Zusammensetzung des Ablagerungsmilieus reflektiert (marin: hohe  $\delta^7\text{Li}$ -Werte, kontinental: tiefe  $\delta^7\text{Li}$ -Werte). Beide Prozesse – unterschiedliche Sekundärminerale und Adsorption – können also eine Heterogenität des Ausgangsgesteins verursachen.

Zu 2) Wenn die Li-Isotopenzusammensetzung des konvektierenden Mantels sich über die Zeit nicht ändert, dann bedeutet dies, dass das subduzierte Li im Durchschnitt eine ähnliche Zusammensetzung hat wie der konvektierende Mantel. Es kann aber auch bedeuten, dass das subduzierte Li zumeist in den nicht-konvektierenden lithosphärischen Mantel gelangt, weil es weitgehend in den Mantel über der subduzierenden Platte abgegeben wird.

## Implikationen

Da Li und B in verschiedene Minerale eingebaut werden und teilweise auch auf Mineraloberflächen adsorbiert werden, können die beiden Systeme voneinander entkoppeln und unterschiedliche Aspekte der gleichen Geschichte charakterisieren oder quantifizieren. Der Verlust von Li und B bei zunehmender Metamorphose ist nicht kontinuierlich, sondern durch die Stabilität der Li- und B-führenden Minerale kontrolliert, sowie durch die Fähigkeit stabiler Minerale, freigesetztes Li und B aufnehmen zu können. Ein solcher an Mineralreaktionen gebundener Li- und B-Verlust steht in Kontrast zu Interpretationen, welche auf einem kontinuierlichen Verlust von Li und B und einer damit verbundenen kontinuierlichen Veränderung von  $\delta^7\text{Li}$  und  $\delta^{11}\text{B}$  aufbauen. Solche generellen Interpretationen, welche kontinuierliche Prozesse involvieren, schmeicheln zwar dem Verstand und sind sehr gut für numerische Modellierungen geeignet, stimmen jedoch im Falle von Li und B schlecht mit den Beobachtungen überein.

Andererseits ergeben sich dadurch völlig unerwartete Möglichkeiten: Anstatt Li und B und deren Isotopenzusammensetzung als Maß für den Fortschritt eines Prozesses zu sehen (Entwässerungsreaktionen in subduzierten Gesteinen), können Li und B als Fingerabdruck des subduzierten Materials gesehen werden. Gesteine, welche hydrothermal mit Meerwasser interagiert haben, zeigen typischerweise hohe  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte, während tonminerale, kontinentale Sedimente im Allgemeinen tiefe  $\delta^7\text{Li}$ - und  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte aufweisen (siehe Titelbild dieses Beitrags). Wenn diese Gesteine subduziert werden und bedeutende Mengen ihres Li und B an den lithosphärischen Mantel über der subduzierenden Platte abgeben, dann wird der lithosphärische Mantel durch seine Li- und

B-Isotopenzusammensetzung dokumentieren, ob er durch Sedi- ment oder hydrothermal geänderte ozeanische Kruste chemisch angereichert wurde. Gesteine, die von lokalen Schmelzen aus dem überprägten lithosphärischen Mantel abstammen, wie z. B. Lamprophyre und Lamproite, erben diese Isotopensignaturen. Damit lässt sich in alten Orogenen möglicherweise unterscheiden, ob an einer Subduktionszone ozeanische Kruste oder ausgedünnte kontinentale Kruste subduziert worden ist. Diese Möglichkeit wird im Moment am Beispiel des variszischen Orogens im Rahmen einer überregionalen Studie untersucht.

Welcher Typ von Material an einer Subduktionszone subduziert worden ist, liefert primär Randbedingungen für das tektonische Verständnis von alten Orogenen, indirekt aber auch Information darüber, ob ein Segment eines alten Orogens ein Potenzial dafür hat, dass sich Lagerstätten von bestimmten Metallen gebildet haben.

## Literatur

- Krienitz, M.-S., Garbe-Schönberg, C.-D., Romer, R., Meixner, A., Haase, K. M., Stronck, N. A. (2012): Lithium Isotope Variations in Ocean Island Basalts - Implications for the Development of Mantle Heterogeneity. - *Journal of Petrology*, 53, 11, pp. 2333-2347, 10.1093/ptrology/egs052.
- Leeman, W. P., Sisson, V. B. (1996): Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes. – *Reviews in Mineralogy*, 33, 1, pp. 645-707.
- Morris, J., Tera, F. (1989):  $^{10}\text{Be}$  and  $^9\text{Be}$  in mineral separates and whole rocks from volcanic arcs: Implications for sediment subduction. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 12, pp. 3197-3206, 10.1016/0016-7037(89)90100-2.
- Rosner, M., Erzinger, J., Franz, G., Trumbull, R. (2003): Slab-derived boron isotope signatures in arc volcanic rocks from the Central Andes and evidence for boron isotope fractionation during progressive slab dehydration. - *Geochemistry Geophysics Geosystems (G3)*, 4, 8, 9005, 10.1029/2002GC000438.
- Schuessler, J., von Blanckenburg, F. (2017): Stabile Metallisotope – Das ganz neue Periodensystem und der Reaktor der Erdoberfläche. – *System Erde*, 7, 1, pp. 26-31.
- Tomascak, P. B., Magna, T., Dohmen, R. (2016): *Advances in Lithium Isotope Geochemistry*. - Springer International Publishing, 195 pp.
- Wittmann, H., Niedermann, S., Scherler, D. (2017): Wie schnell ändert sich eine Landschaft? Kosmogene Nuklide als Zeugen für Erosion und Oberflächenalter. – *System Erde*, 7, 1, pp. 20-25.
- Wunder, B., Meixner, A., Romer, R. L., Heinrich, W. (2006): Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151, pp. 112-120, 10.1007/s00410-005-0049-0.
- Zindler, A., Hart, S. (1986): *Chemical geodynamics*. – *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 14, pp. 493-571, 10.1146/annurev.ea.14.050186.002425.