

高温下非传统稳定同位素分馏*

黄方^{1,2}

HUANG Fang^{1,2}

1. Institute of Geochemistry and Petrology, ETH Zentrum, Zurich CH 8092

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

1. Institute of Geochemistry and Petrology, ETH Zentrum, Zurich CH 8092 Switzerland

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

2010-09-01 收稿, 2011-01-11 改回.

Huang F. 2011. Non-traditional stable isotope fractionation at high temperatures. *Acta Petrologica Sinica*, 27(2): 365–382

Abstract The last ten years have seen big progress and wide applications of a novel field non-traditional stable isotope (NTSI) geochemistry to high temperature geo-science studies. Invention of multi-collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP-MS) led to the big breakthrough of analytical methods for heavy stable isotopes. This contribution summarizes Li, Fe, and Mg isotope studies on igneous rocks and minerals as representative of NTSI geochemistry. Li isotopes have been widely applied to the studies of mantle geochemistry, recycling of subducted materials, and metamorphism to constrain the source of magma and kinetic diffusion process. Fe isotope fractionation is related to partitioning of multi-valent Fe between Fe-bearing phases, which can occur in the course of mantle metasomatism, partial melting, and fractional crystallization. Mg isotopic compositions of igneous rocks most likely reflect the source signatures. Variation of Mg isotopic ratios of mantle peridotites is trivial and this provides a homogenous background for Mg isotope fractionation in low temperature processes. Furthermore, Cl, Si, Cu, Ca, and U isotopes are also promising in the future geochemical studies.

Experimental studies and theoretical simulation for the mechanisms of isotope fractionation provide important guidances for understanding the NTSI data. Experimental studies show that light and heavy isotopes have different migration velocity at high temperature processes such as chemical diffusion, evaporation, and desublimation, which could produce significant kinetic isotope fractionation. Equilibrium isotope fractionation could occur among mineral, melt, and fluid when chemical environment of the isotopes are different between the phases. Recent thermal diffusion and migration experiments on silicate magma reveal a “new” mechanism of magma differentiation and isotope fractionation. A long a temperature gradient in silicate magma, large elemental variation and isotopic fractionation can occur, by which a wet andesite can even be differentiated to granite. This suggests that thermal migration could be important for continental crustal formation and evolution. If temperature gradient exists long enough during magma differentiation, thermal diffusion can produce significant stable isotope fractionation, which is contrast to the mechanism of traditional kinetic and equilibrium isotope fractionations. Such process can be fingerprinted by positive correlations among multi-stable isotopic systems. Due to thermal diffusion, concentration of material banded or dissolved in the fluid is a function of Soret coefficient (S_T). However, because S_T is highly variable and sensitive to lots of factors, the basic physics of thermal diffusion is still poorly understood. As shown by Mg, Ca, and Fe isotope measurement of thermal diffusion experiments, isotope fractionation driven by temperature gradient is independent to the bulk composition and temperature of the system, suggesting that the difference of S_T between two isotopes of the same element can be considered as a constant. This can simplify and help the studies on thermal diffusion and S_T .

Key words Non-traditional stable isotopes; MC-ICP-MS; Magnetism; Isotope fractionation; Thermal diffusion; Thermal migration; Soret coefficient

摘要 过去十几年来,非传统稳定同位素地球化学在高温地质过程的研究中取得了的重大进展。多接收诱导耦合等离

* 本文受中国科学院百人计划项目和中国科学院壳幔物质与环境重点实验室经费联合资助。

作者简介: 黄方,男,1978年生,博士,教授,从事同位素地球化学和实验岩石学研究, E-mail: huangfang42@hotmail.com

子质谱(MC-ICPMS)的应用引发了稳定同位素分析方法的重大突破,使得精确测定重元素的同位素比值成为可能。本文总结了以Li、Fe和Mg同位素为代表的非传统稳定同位素在岩石地球化学研究中的应用。Li同位素目前被广泛地用于地幔地球化学、俯冲带物质再循环和变质作用的研究中,可以用来示踪岩浆的源区性质和扩散等动力学过程。不同价态的Fe在矿物熔体相之间的分配可以产生Fe同位素分馏,可以发生在地幔交代、部分熔融、分离结晶等过程中。岩浆岩的Mg同位素则大致反映其源区的特征,地幔的Mg同位素组成比较均一,这为研究低温地球化学过程中Mg同位素的分馏提供一个均一的背景。此外,C、Si、Cu、Ca、U等等同位素体系也具有广阔的应用前景。

对同位素分馏机制的实验研究和理论模拟为理解非传统稳定同位素数据提供了必要的指导。实验表明,高温下具有不同的迁移速度的轻、重同位素可以产生显著的动力学同位素分馏,这一分馏可以在化学扩散、蒸发和凝华等过程中发生;同位素在矿物和熔体以及流体相中化学环境的差异使得不同相之间可以发生平衡分馏。而最近的硅酸盐岩浆的热扩散和热迁移实验则揭示了一种“新”的岩浆分异和同位素分馏机制。沿着温度梯度,硅酸盐岩浆可以发生显著的元素和同位素分异,湿的安山岩可以通过这种方式演变成花岗质成分,因此这个过程可能对陆壳的产生和演化有重大影响。如果温度梯度在岩浆作用中能长期存在,热扩散就可以产生稳定同位素的分馏,这一机制有别于传统的平衡和动力学同位素分馏。而多个稳定同位素体系的正相关关系是示踪热迁移过程的最有力证据。在热扩散过程中,流体承载的物质的浓度和它的索瑞系数有关。但是这个系数对体系的很多参数非常敏感,变化极大,因此对热扩散效应的研究产生极大的困难。对热扩散实验的镁、钙和铁同位素测量表明,同位素比值的与体系的化学组成以及总温度无关,只和温度变化的幅度有关,这意味着即使元素的索瑞系数变化多端,某一元素的同位素之间的索瑞系数的差别总为常数。这一发现有助于简化对热扩散和索瑞系数这一基础物理问题的研究。

关键词 非传统稳定同位素;多接收诱导耦合等离子体质谱;岩浆作用;同位素分馏;热扩散;热迁移;索瑞系数

中图分类号 P597

1 引言

稳定同位素指没有放射性或者半衰期极长($> 10^9$ 年)的同位素。按照这个定义,从H到U,大约有59个元素拥有两个或者两个以上的稳定同位素(表1)。在各种地球化学过程中,稳定同位素可能会发生平衡或者动力学分馏。因此稳定同位素地球化学成为地球科学最重要的分支之一,是我们了解行星和地球的各圈层(地核、地幔、地壳和大气层)的形成和演化、地表环境变化、生命演化等等过程的重要工具。由于同位素平衡质量分馏的大小随同位素质量的增加和温度的升高而快速减小(Urey, 1947),传统的质谱不能精确测量重元素的同位素在自然样品特别是高温岩石矿物样品中的分馏。因此,在稳定同位素地球化学诞生后的将近50年内,人们只能精确测量H、C、N、O和S等有限几个轻元素的同位素组成。从20世纪末期开始,随着高分辨率的多接收诱导耦合等离子体质谱(MC-ICPMS)和TRITON热电离固体质谱仪的诞生,同位素测量方法产生了革命性的进步。新的方法只需要对极少量的样品,就能够对元素周期表上大量的重元素的同位素组成进行精准地测量,并由此引发了稳定同位素地球化学的重大突破(Halliday *et al.*, 1998)。人们把MC-ICPMS和TRITON能够精确测量的新的稳定同位素称为非传统稳定同位素,例如Li、Mg、Ca、Fe、Cu、Si等等(Johnson *et al.*, 2004),而H、C、N、O和S称为传统稳定同位素。

在过去10年中,非传统稳定同位素地球化学是地球科学中最活跃的分支,在从高温岩浆作用到低温生物作用等一系列领域得到广泛而深入的应用。虽然岩浆作用中重元素的同位素质量分馏相对表生地球化学过程较小,但是最近分

析方法的进步使得岩石矿物样品的非传统稳定同位素测量成为可能,为地幔的演化、岩浆的产生和分异、地壳的形成、俯冲物质再循环等等重大问题的研究提供了新的手段。本文简要总结了过去10年间非传统稳定同位素在高温地质过程研究中的进展,以Li、Fe和Mg同位素为代表,着重介绍分析方法,目前的观测结果和应用,同位素分馏的理论和实验进展特别是热扩散的同位素效应,最后简述非传统稳定同位素地球化学目前亟待解决的问题。希望这篇综述文章能够引起我国地球化学家的重视,吸引更多的感兴趣的科学家加入到这一前景光明的领域中来。

2 分析方法

文献中很少报道稳定同位素的绝对比值,一般用样品和标准的相对差异(δ)来表示: $\delta^X M = 1000 \times$

$$\left[\frac{\left(\frac{C^X M}{C^Y M} \right)_{\text{样品}}}{\left(\frac{C^X M}{C^Y M} \right)_{\text{标准}}} - 1 \right] (\%)$$

在这里, $\frac{C^X M}{C^Y M}$ 指的是某元素M的质量数为X的同位素

($^X M$)对另一质量数为Y的同位素 $^Y M$ 的浓度比值,一般 $X > Y$ 。非传统稳定同位素的误差多用2倍的标准偏差(2SD)或者标准误差(2SE)来表示,如果对同一样品重复测量次数为n,则 $2SE = 2SD \times n^{-1/2}$ 。由于样品的分析次数有限,有的文献还考虑测量的代表性问题,2SE定义为 $2SD \times n^{-1/2} \times$ Student's T (Weyer and Ionov, 2007; Huang *et al.*, 2009a)。本文中提到的误差均指2SD。

表 1 稳定同位素丰度表

Table 1 Abundances of stable isotopes

元素	同位素	丰度 (%)	元素	同位素	丰度 (%)	元素	同位素	丰度 (%)
H	¹ H	99.985	Ti	⁴⁶ Ti	8.0	Kr	⁷⁸ Kr	0.35
	² H	0.015		⁴⁷ Ti	7.3		⁸⁰ Kr	2.25
He	³ He	0.000137		⁴⁸ Ti	73.8		⁸² Kr	11.6
	⁴ He	99.999863		⁴⁹ Ti	5.5		⁸³ Kr	11.5
Li	⁶ Li	7.5		⁵⁰ Ti	5.4		⁸⁴ Kr	57
	⁷ Li	92.5	V	⁵⁰ V*	0.25	⁸⁶ Kr	17.3	
B	¹⁰ B	19.9		⁵¹ V	99.75	Rb	⁸⁵ Rb	72.168
	¹¹ B	80.1	Cr	⁵⁰ Cr*	4.345		⁸⁷ Rb	27.835
C	¹² C	98.9		⁵² Cr	83.789	Sr	⁸⁴ Sr	0.56
	¹³ C	1.1		⁵³ Cr	9.501		⁸⁶ Sr	9.86
N	¹⁴ N	99.634	⁵⁴ Cr	2.365	⁸⁷ Sr		7.0	
	¹⁵ N	0.366	Fe	⁵⁴ Fe*	5.8		⁸⁸ Sr	82.58
O	¹⁶ O	99.76		⁵⁶ Fe	91.72	Mo	⁹² Mo	14.84
	¹⁷ O	0.039		⁵⁷ Fe	2.2		⁹⁴ Mo	9.25
	¹⁸ O	0.201		⁵⁸ Fe	0.28		⁹⁵ Mo	15.92
Ne	²⁰ Ne	90.48	Ni	⁵⁸ Ni	68.077		⁹⁶ Mo	16.68
	²¹ Ne	0.27		⁶⁰ Ni	26.223		⁹⁷ Mo	9.55
	²² Ne	9.25		⁶¹ Ni	1.14		⁹⁸ Mo	24.13
Mg	²⁴ Mg	78.99		⁶² Ni	3.634	¹⁰⁰ Mo*	9.63	
	²⁵ Mg	10.00		⁶⁴ Ni	0.926	Ru	⁹⁶ Ru	5.52
	²⁶ Mg	11.01	Cu	⁶³ Cu	69.15		⁹⁸ Ru	1.88
Si	²⁸ Si	92.23		⁶⁵ Cu	30.85		⁹⁹ Ru	12.7
	²⁹ Si	4.67	Zn	⁶⁴ Zn	48.6		¹⁰⁰ Ru	12.6
	³⁰ Si	3.1		⁶⁶ Zn	27.9		¹⁰¹ Ru	31.6
S	³² S	95.02		⁶⁷ Zn	4.1	¹⁰⁴ Ru	18.7	
	³³ S	0.75		⁶⁸ Zn	18.8	Pd	¹⁰² Pd	1.02
	³⁴ S	4.21	⁷⁰ Zn	0.6	¹⁰⁴ Pd		11.14	
³⁶ S	0.02	Ga	⁶⁹ Ga	60.11	¹⁰⁵ Pd		22.33	
Cl	³⁵ Cl		75.77	⁷¹ Ga	39.89		¹⁰⁶ Pd	27.33
	³⁷ Cl	24.23	Ge	⁷⁰ Ge	21.23		¹⁰⁸ Pd	26.46
Ar	³⁶ Ar	0.337		⁷² Ge	27.66	¹¹⁰ Pd	11.72	
	³⁸ Ar	0.063		⁷³ Ge	7.73	Ag	¹⁰⁷ Ag	51.839
	⁴⁰ Ar	99.600		⁷⁴ Ge	35.94		¹⁰⁹ Ag	48.161
K	³⁹ K	93.26	⁷⁶ Ge*	7.44	Cd	¹⁰⁶ Cd	1.25	
	⁴⁰ K*	0.012	Se	⁷⁴ Se		0.87	¹⁰⁸ Cd	0.89
	⁴¹ K	6.73		⁷⁶ Se		9.36	¹¹⁰ Cd	12.49
Ca	⁴⁰ Ca	96.941		⁷⁷ Se		7.63	¹¹¹ Cd	12.8
	⁴² Ca	0.647		⁷⁸ Se		23.78	¹¹² Cd	24.13
	⁴³ Ca	0.135		⁸⁰ Se		49.61	¹¹³ Cd	12.22
	⁴⁴ Ca	2.086	⁸² Se*	8.73	¹¹⁴ Cd	28.73		
	⁴⁶ Ca*	0.004	Br	⁷⁹ Br	50.69	¹¹⁶ Cd	7.49	
⁴⁸ Ca*	0.187	⁸¹ Br		49.31				

续表 1

Continued Table 1

元素	同位素	丰度 (%)	元素	同位素	丰度 (%)	元素	同位素	丰度 (%)
Sn	¹¹² Sn	0.97	Nd	¹⁴⁵ Nd	8.3	Hf	¹⁷⁹ Hf	13.629
	¹¹⁴ Sn	0.66		¹⁴⁶ Nd	17.2		¹⁸⁰ Hf	35.1
	¹¹⁵ Sn	0.34		¹⁴⁸ Nd	5.7	Lu	¹⁷⁵ Lu	97.41
	¹¹⁶ Sn	14.54		¹⁵⁰ Nd*	5.6		¹⁷⁶ Lu*	2.59
	¹¹⁷ Sn	7.68	Sm	¹⁴⁴ Sm	3.07	Ta	¹⁸⁰ Ta*	0.012
	¹¹⁸ Sn	24.22		¹⁴⁷ Sm*	14.99		¹⁸¹ Ta	99.988
	¹¹⁹ Sn	8.59		¹⁴⁸ Sm	11.24	W	¹⁸⁰ W*	0.12
	¹²⁰ Sn	32.58		¹⁴⁹ Sm*	13.82		¹⁸² W	26.50
	¹²² Sn	4.63		¹⁵⁰ Sm	7.38		¹⁸³ W	14.31
	¹²⁴ Sn	5.79		¹⁵² Sm	26.75		¹⁸⁴ W	30.64
Sb	¹²¹ Sb	57.36	¹⁵⁴ Sm	22.75	Re	¹⁸⁶ W	28.43	
	¹²³ Sb	42.64	¹⁵² Gd*	0.20		¹⁸⁵ Re	37.4	
Te	¹²⁰ Te*	0.09	Gd	¹⁵⁴ Gd	2.18	Os	¹⁸⁷ Re	62.6
	¹²² Te	2.55		¹⁵⁵ Gd	14.80		¹⁸⁴ Os*	0.02
	¹²³ Te*	0.89		¹⁵⁶ Gd	20.47	¹⁸⁶ Os*	1.59	
	¹²⁴ Te	4.74		¹⁵⁷ Gd	15.65	¹⁸⁷ Os	1.96	
	¹²⁵ Te	7.07		¹⁵⁸ Gd	24.84	¹⁸⁸ Os	13.24	
	¹²⁶ Te	18.84		¹⁶⁰ Gd*	21.86	¹⁸⁹ Os	16.15	
	¹²⁸ Te*	31.74	Dy	¹⁵⁶ Dy	0.06	¹⁹⁰ Os	26.26	
	¹³⁰ Te*	34.08		¹⁵⁸ Dy	0.10	¹⁹² Os*	40.78	
Xe	¹²⁴ Xe	0.095		¹⁶⁰ Dy	2.34	Ir	¹⁹² Ir	37.3
	¹²⁶ Xe	0.089		¹⁶¹ Dy	18.91		¹⁹³ Ir	62.7
	¹²⁸ Xe	1.91	¹⁶² Dy	25.51	Pt	¹⁹⁰ Pt*	0.014	
	¹²⁹ Xe	26.4	¹⁶³ Dy	24.90		¹⁹² Pt	0.782	
	¹³⁰ Xe	4.07	¹⁶⁴ Dy	28.18		¹⁹⁴ Pt	32.967	
	¹³¹ Xe	21.2	Er	¹⁶² Er		0.139	¹⁹⁵ Pt	33.832
	¹³² Xe	26.9		¹⁶⁴ Er		1.601	¹⁹⁶ Pt	25.242
	¹³⁴ Xe	10.4		¹⁶⁶ Er		33.503	¹⁹⁸ Pt	7.163
¹³⁶ Xe	8.86	¹⁶⁷ Er		22.869	Hg	¹⁹⁶ Hg	0.15	
Ba	¹³⁰ Ba	0.106	¹⁶⁸ Er	26.978		¹⁹⁸ Hg	9.97	
	¹³² Ba	0.101	¹⁷⁰ Er	14.910		¹⁹⁹ Hg	16.87	
	¹³⁴ Ba	2.417	Yb	¹⁶⁸ Yb		0.13	²⁰⁰ Hg	23.1
	¹³⁵ Ba	6.592		¹⁷⁰ Yb	3.04	²⁰¹ Hg	13.18	
	¹³⁶ Ba	7.854		¹⁷¹ Yb	14.28	²⁰² Hg	29.86	
	¹³⁷ Ba	11.23		¹⁷² Yb	21.83	²⁰⁴ Hg	6.87	
¹³⁸ Ba	71.7	¹⁷³ Yb		16.13	Tl	²⁰³ Tl	29.524	
Ce	¹³⁶ Ce	0.185		¹⁷⁴ Yb		31.83	²⁰⁵ Tl	70.476
	¹³⁸ Ce	0.251	¹⁷⁶ Yb	12.76	Pb	²⁰⁴ Pb*	1.4	
	¹⁴⁰ Ce	88.450	Hf	¹⁷⁴ Hf		0.162	²⁰⁶ Pb	24.1
	¹⁴² Ce*	11.114		¹⁷⁶ Hf		5.206	²⁰⁷ Pb	22.1
Nd	¹⁴² Nd	27.2		¹⁷⁷ Hf		18.606	²⁰⁸ Pb	52.4
	¹⁴³ Nd	12.2	¹⁷⁸ Hf	27.297	U	²³⁵ U	0.7204	
	¹⁴⁴ Nd*	23.8				²³⁸ U	99.2742	

* 为放射性同位素,其半衰期(年)为:⁴⁰K, 1.248×10⁹; ⁴⁶Ca > 2.8×10¹⁵; ⁴⁸Ca > 4×10¹⁹; ⁵⁰V, 1.5×10¹⁷; ⁵⁰Cr > 1.8×10¹⁷; ⁵⁴Fe > 3.1×10²²; ⁷⁶Ga 1.78×10²¹; ⁸²Se 1.08×10²⁰; ⁸⁷Rh, 4.88×10¹⁰; ¹⁰⁰Mo, 7.8×10¹⁸; ¹⁰⁶Cd > 9.5×10¹⁷; ¹⁰⁸Cd > 6.7×10¹⁷; ¹¹³Cd 7.7×10¹⁵; ¹¹⁴Cd > 9.3×10¹⁷; ¹¹⁶Cd, 2.9×10¹⁹; ¹²⁰Te > 2.2×10¹⁶; ¹²³Te > 1.0×10¹³; ¹²⁸Te 2.2×10²⁴; ¹³⁰Te 7.9×10²⁰; ¹⁴²Ce > 5×10¹⁶; ¹⁴⁴Nd 2.29×10¹⁵; ¹⁵⁰Nd 6.7×10¹⁸; ¹⁴⁷Sm, 1.06×10¹¹; ¹⁵⁰Sm, > 2×10¹⁵; ¹⁵²Gd 1.08×10¹⁴; ¹⁶⁰Gd > 1.3×10²¹; ¹⁵⁶Dy, 1×10¹⁸; ¹⁷⁴Hf 2×10¹⁵; ¹⁷⁶Lu 3.78×10¹⁰; ¹⁸⁰Ta > 1.2×10¹⁵; ¹⁸⁰W, 1.8×10¹⁸; ¹⁸⁷Re, 4.35×10¹⁰; ¹⁸⁴Os > 5.6×10¹³年; ¹⁸⁶Os 2.0×10¹⁵年; ¹⁹²Os > 9.8×10¹²年; ¹⁹⁰Pt 6.5×10¹¹年; ²⁰⁴Pb > 1.4×10¹⁷; ²³⁵U, 7.038×10⁸; ²³⁸U, 4.468×10⁹。所有数据均来自 <http://www.wikipedia.org/>

同位素在自然样品中会发生质量分馏,而在化学流程和仪器测量的过程中,同位素也可能发生较大的质量分馏。因此要准确地得到地质样品的同位素数据,化学流程和测量仪器造成的分馏应该尽量避免或者能够精确的校正。要达到这个目的,高精度的分析方法至少应该包括两个方面:高质量的化学分离流程和性能稳定的高分辨质谱仪。

2.1 化学流程

纯化溶液对减小质谱测量过程中杂质造成的基体效应的干扰以及维持质谱仪长时间的稳定状态至关重要。一般采用溶液-树脂离子交换的方法纯化溶解好的岩石矿物样品,去掉其它杂质离子。由于金属元素的同位素在溶液和离子交换树脂之间的分配系数略微不同,和其质量有关,因此同位素在酸液和树脂相互交换的过程中可能会发生显著的质量分馏 (Anbar *et al.*, 2000; Bryant *et al.*, 2003; Chang *et al.*, 2003, 2004; Milbte *et al.*, 2004; Teng *et al.*, 2007)。一般可采用两种方法来避免这种情况带来的误差:对于稳定同位素数量低于 4 的体系,尽量保证流程的回收率接近 100%;对于拥有 4 个或者 4 个以上稳定或者半衰期超过几千年的同位素的体系,可以利用双稀释剂法校正分馏。

高回收率几乎是所有非传统稳定同位素化学流程的要求 (Moriguti and Nakamura 1998; Weyer and Schwabers, 2003; Dauphas and Rouxel 2006; Fitoussi *et al.*, 2009; Li WY *et al.*, 2010)。以硅酸盐样品的 Mg 同位素分析为例 (Teng *et al.*, 2007; Tipper *et al.*, 2008; Handler *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2009a)。适量的全岩粉末和矿物样品溶于浓 HNO₃ 和浓 HF 的混合溶液,蒸干后转化为硝酸盐,然后在硝酸介质中用阳离子树脂提纯。在淋滤 Mg 的过程中,重同位素比轻同位素稍早离开树脂 (Chang *et al.*, 2003; Teng *et al.*, 2007),因此低回收率会损失一部分轻或者重的同位素,造成较大的误差。Mg 只有 ²⁴Mg、²⁵Mg 和 ²⁶Mg 三个稳定同位素,不能采用双稀释剂法校正分馏,因此必须确保回收率超过 99%。

双稀释剂法是指把已知同位素比值和浓度的稀释剂加入未知样品中,通过测量稀释剂的同位素分馏来校正样品在化学流程和仪器测量中的分馏。一个成功的应用是精确测量陨石和地球样品的 ²³⁸U/²³⁵U 比值 (Weyer *et al.*, 2008; Bopp *et al.*, 2009; Brennecka *et al.*, 2010)。自然界 ²³⁸U 和 ²³⁵U 的半衰期很长 (表 1),因此可以视为稳定同位素。U 在绝大部分地质样品中是微量元素,化学流程的回收率难以达到 99% 以上。²³⁶U 和 ²³³U 是人造的 U 同位素,自然界中不存在,其半衰期分别为 1.59×10^5 a 和 2.34×10^7 a 因此 ²³⁶U-²³³U 的混合溶液是理想的 U 双稀释剂。Weyer *et al.* (2008) 将欧洲标准物质和测量研究所 (IRMM) 提供的 IRMM-3636 标样和地质样品完全混合后加入树脂交换柱进行淋滤,然后测量在淋滤过程中不同阶段接取的溶液的 U 同位素比值,这些溶液的 U 同位素比值经过双稀释剂校正后的误差仅为 0.1%。

这说明双稀释剂法可以有效校正低回收率带来的误差。

2.2 测量仪器

传统的热电离质谱产生的离子束能量分布很小 (~ 0.5 eV),仪器造成的质量分馏也很小 ($1\% \cdot \text{amu}^{-1} \sim 5\% \cdot \text{amu}^{-1}$),但是这个分馏在测量的过程中会发生显著变化而且难以校正,因此无法精确测量样品中非传统稳定同位素比值的微小变化。虽然热电离质谱结合双稀释剂法在测量 Fe 同位素的误差时可以达到 $\pm 0.14\% \cdot \text{amu}^{-1}$ (Beard and Johnson, 1999; Johnson and Beard, 1999),这个精度仍然限制 Fe 同位素在岩石矿物样品中的应用。MC-ICP-MS 的诞生引发了同位素分析方法革命性的进步,自从 1993 年成功地测量 Pb、Nd 和 Hf 同位素以来 (Walker *et al.*, 1993),它已被广泛的应用于非传统稳定同位素和其它体系的高精度测量。相对于热电离质谱,MC-ICP-MS 的优点主要有:仪器造成的质量分馏变化平稳且易于监控和校正;利用 Ar 等离子体产生的高温,离子化效率高;测量时间短、效率高。但是它也有一些显著的缺点:离子的动能分布范围大,因此同位素峰形稳定性差;高温下所有离子都电离,因此基体效应的干扰较大;仪器造成的质量分馏比热电离质谱大。

所有高精度的同位素分析方法都围绕着 MC-ICP-MS 的优缺点,扬长避短,以期达到最好的分析结果。很多最新的质谱仪装备有双聚焦系统 (电子透镜和磁场透镜)来减小离子的能量分布。对于基体效应的校正,首先需要良好的化学纯化过程使得杂质离子的含量低到对同位素测量影响忽略不计;其次可以提高仪器的分辨率,减小质量相近的离子的等压干扰,例如利用高分辨率来区分 ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ 对 ⁵⁶Fe⁺ 的干扰 (Poitrasson and Freydisier 2005);还要想办法扣除以目前分辨率不能区分的等压干扰,例如测量 ⁵²Cr 来扣除 ⁵⁴Cr 对 ⁵⁴Fe 的干扰。仪器的质量分馏校正则可利用样品标样间差法、添加元素法或者双稀释剂法。标样间差法是测量 Li、Mg 和 Si 同位素最常见的方法,把浓度相同的标样和样品快速间隔测量得到样品相对标样的同位素差值。类似于双稀释剂法,添加元素法是在测量的溶液中加入质量相近的已知同位素比值的其他元素,假设添加元素和测量元素具有相同质量分馏系数,然后利用添加元素的分馏系数来校正所测量的元素的同位素比值,代表性的应用有添加 Cu 测量 Fe 同位素、Zn 和 Cu 的相互添加和测量 (Marchal *et al.*, 1999; Dauphas *et al.*, 2009b)。

为得到高质量的同位素数据,分析流程应该遵守一些基本原则:化学流程低本底,高回收率,低杂质;日常维护和校正法拉第杯,保持稳定的仪器状态;优化灵敏度,所有同位素峰形平坦重合良好,尽量使用静态测量;测量时间适中,样品和标样之间干净酸液清洗时间适中;了解并校正所有重要的干扰;在样品测量前,确定多个不同性质的标样的测量结果无误,建议对已知同位素组成的标样加入岩石矿物样品的杂质后进行化学分离和测量,确定数据无误;MC-ICP-MS 极容

易产生精度很高的错误数据,因此强烈推荐对未知样品用不同的方法(例如干和湿的进样方法)进行一定数量的重复测量。

3 高温岩石矿物样品的非传统稳定同位素观测结果和应用

传统上认为,稳定同位素分馏的尺度随温度和质量数的升高显著减小,因此在高温岩浆作用中不发生分馏。但是随着人们对高温地质样品的研究深入,过去很多被很多地球化学家深信不疑的观点被新的观测结果推翻或者修正。例如在2007年德国科隆的Goldschmidt年会上,高温下重同位素是否发生分馏还是会议的争论焦点之一,而随后2008年加拿大温哥华和2009年瑞士达沃斯的年会上,高温下同位素分馏已经被学术界接受,并被广泛应用到高温地球化学的各个领域。在本文的写作过程中,大量新的工作还在不断发表。鉴于篇幅限制,本文不能做到面面俱到,只对研究程度较高的几个同位素体系(Li-Fe和Mg)的研究现状进行简要的回顾总结。

3.1 Li同位素

Li有两个稳定同位素, ^6Li 和 ^7Li (表1),是元素周期表中相对质量差(16%)最大的非传统稳定同位素体系。Li是一个中等不相容元素,在大部分基性矿物和熔体间的分配系数在0.1到0.5之间(Brenan *et al.*, 1998; Ottolini *et al.*, 2009)。Li同位素测量所用的国际标样为L-SVEC,文献中用MG-ICPMS的分析精度可以达到 $\pm 0.5\% \sim 1\%$ (2σ) (Tomascak, 2004),利用SMS方法测得的Li同位素数据误差在1.5到2.5% (Zhang *et al.*, 2010)。海水的 $\delta^7\text{Li}$ 约为32‰。 $\delta^7\text{Li}$ 在洋中脊玄武岩(MORB)中在1.6‰到5.6‰之间,平均值为 $3.4 \pm 1.4\%$ (2σ) (Tomascak *et al.*, 2008),来自夏威夷的洋岛玄武岩(OIB)为2.5‰~5.7‰ (Chan and Frey, 2003),这说明全球的上地幔的Li同位素组成并不均一。此外,蚀变的MORB的 $\delta^7\text{Li}$ 变化范围约在-2‰到+14‰之间 (Chan *et al.*, 2002)。 $\delta^7\text{Li}$ 在榴辉岩中变化范围较大,可以从+10‰到-22‰ (Zack *et al.*, 2003; Marschall *et al.*, 2007)。上地幔的 $\delta^7\text{Li}$ 约为 $0 \pm 2\%$,略低于MORB和OIB,可能是风化作用的结果 (Teng *et al.*, 2004)。

对分异的玄武岩和花岗岩的研究表明矿物分离结晶可能不会造成Li同位素的显著分馏 (Tomascak *et al.*, 1999; Teng *et al.*, 2009)。硅酸盐熔体的化学扩散实验证明,由于 ^6Li 扩散比 ^7Li 快3%到5%,Li同位素在浓度(或者活度)梯度存在时极易发生同位素分馏 (Richter *et al.*, 2003),这一实验结果被来自Trinity橄榄岩和Tin Mountain的伟晶岩及其围岩的Li同位素研究证实。Trinity橄榄岩包含几个从纯橄榄岩到方辉橄榄岩再到尖晶石橄榄岩最后到斜长石橄榄岩的演化系列,Lundstrom *et al.* (2005)发现接近纯橄榄岩的方辉

橄榄岩富 ^6Li 而远离纯橄榄岩的方辉橄榄岩富 ^7Li 二者的 $\delta^7\text{Li}$ 相差10‰。Tin Mountain从伟晶岩到围岩10m的范围内,Li含量从 471×10^{-6} 降低到 68×10^{-6} ,而 $\delta^7\text{Li}$ 从7.6‰变化到-19.9‰ (Teng *et al.*, 2006)。这两个代表性的观察结果以及之后更多的研究均表明Li沿着浓度梯度的扩散,在橄榄岩、基性侵入岩以及变质岩的矿物之间或者内部造成同位素不平衡 (Jeffcoate *et al.*, 2007; Marks *et al.*, 2007; Rudnick and Ionov, 2007; Tang *et al.*, 2007, 2008a; Parkinson *et al.*, 2007; Ionov and Seitz, 2008; Aulbach and Rudnick, 2009; Zhang *et al.*, 2010; Qin *et al.*, 2011)。为了理解地幔橄榄岩包体中的Li同位素分馏,Ionov and Seitz (2008)在总结了文献中橄榄岩的Li同位素数据后发现Li同位素分馏多出现在缓慢冷却的大体玄武岩携带的包体中,而在快速喷发的岩浆携带的包体中少见,因此推测Li在温度降低时会在矿物间重新分配,从而导致同位素分馏。这一结论被一个基于温度变化造成Li在矿物间迁移扩散的模型所支持 (Gallagher and Elliott, 2009),最近也被用来解释极慢拉张的Gakkel洋脊中橄榄岩的Li同位素分馏 (Gao *et al.*, 2011)。因此Li同位素可以成为一个研究岩浆作用晚期的高精度地质速度计。

流体和矿物间的Li同位素分馏实验表明,重Li同位素易进入流体 (Wunder *et al.*, 2007; Caciagli *et al.*, 2011),因此俯冲板片析出的流体应该富集 ^7Li 而残留的榴辉岩富集 ^6Li 这一推测和榴辉岩的低 $\delta^7\text{Li}$ 一致 (Zack *et al.*, 2003; Marschall *et al.*, 2007)。考虑到俯冲析出的流体还应该具有其他同位素(例如高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、高 $\delta^{11}\text{B}$)和微量元素特征(高B), $\delta^7\text{Li}$ 和这些地球化学指标相结合可以提供俯冲物质再循环和地幔富集端元之间的联系 (Xiao *et al.*, 2007; Agostini *et al.*, 2008; Walker *et al.*, 2009; Magna *et al.*, 2011)。Elliott *et al.* (2006)发现来自East Pacific Rise的MORB的 $\delta^7\text{Li}$ 和 Sm/Nd 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 正相关,和 ϵ_{Nd} 、La/Nb负相关,并解释这些关系为俯冲带中受到流体交代的富集端元在上地幔混合的结果 (Elliott *et al.*, 2006)。有的研究还建议地幔端元的 $\delta^7\text{Li}$ 可能和其他同位素体系一样存在系统变化,例如EM I型的地幔端元的 $\delta^7\text{Li}$ 较低,而EM II型较高 (Nishio *et al.*, 2004)。但是考虑到Li同位素易受化学扩散的影响,俯冲物质再循环产生的富集端元能否在地幔中长期存在受到质疑 (Hakma *et al.*, 2008)。最近Vlastelic *et al.* (2009)对地幔端元Li同位素异常的存在似乎给出一个合理的解释:虽然俯冲的蚀变洋壳在上地幔深度经过几百万年后因为化学扩散而不再具有高Li含量,但是其特殊的Li同位素特征可以在俯冲洋壳或者附近的地幔(20km)中存在15亿年或更久。这样看来,利用Li同位素来研究地幔的不均一性以及地幔端元的形成才开始起步,还需要更多深入广泛的研究。

3.2 Fe同位素

铁是基性矿物的主要元素之一,是地球上含量最高的过渡族元素,有 ^{54}Fe 、 ^{56}Fe 、 ^{57}Fe 和 ^{58}Fe 四个稳定同位素。目前

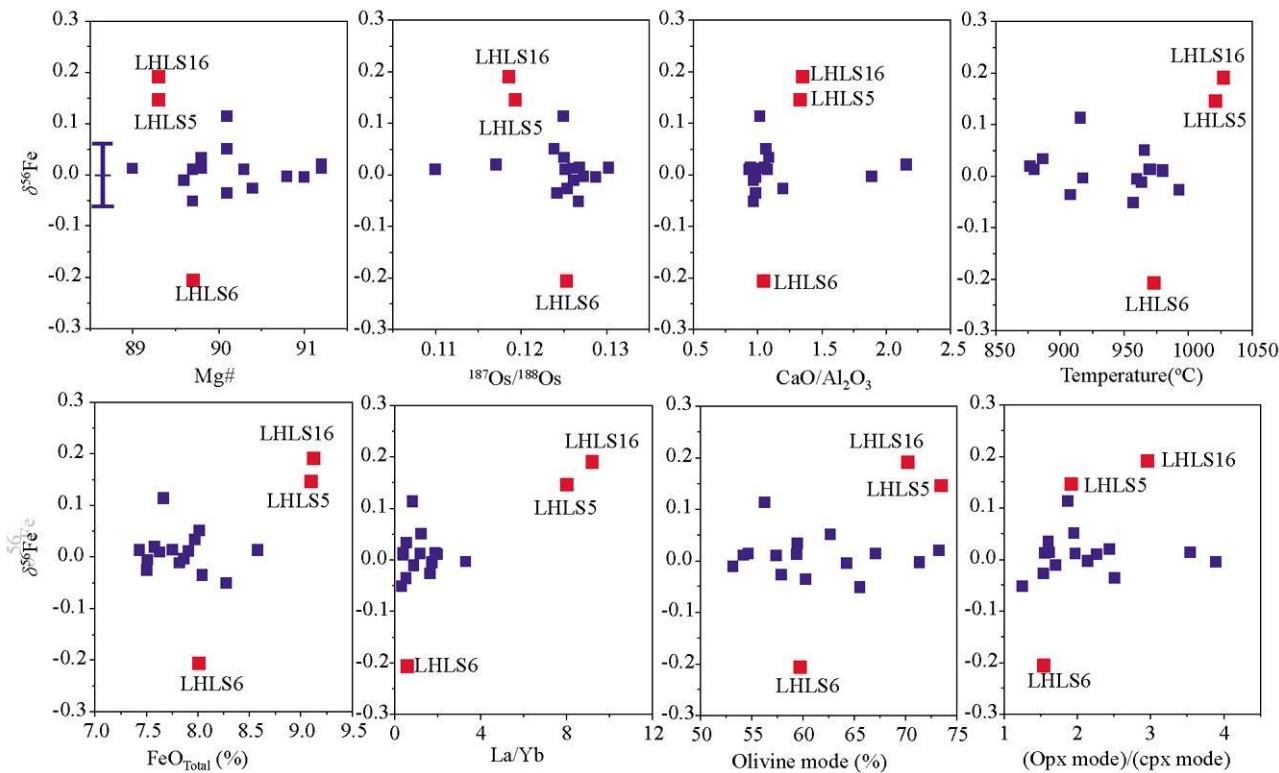


图 1 六合方山尖晶石橄榄岩全岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 和 $\text{Mg}^\#$ 、Os 同位素、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、温度、FeO 含量、La/Yb 以及矿物比例的关系

高 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的两个样品 (LHL5 和 LHL16) 具有高温、高 FeO 和高 La/Yb, 低 $\delta^{56}\text{Fe}$ 样品 (LHL6) 的其它地球化学指标没有明显异常之处。

数据来源: Huang *et al.* (2011)

Fig 1 The relationships of whole rock Fe isotopes with $\text{Mg}^\#$, Os isotopes, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, temperature, total FeO, La/Yb and mineral modes for spinel peridotite at Lihe-Fangshan in east-central China

Fe 同位素的数据报道为相对 RMM-014 的差值, 国际上大多数实验室的分析误差一般可以达到 $\pm 0.04\% \cdot \text{amu}^{-1}$, 少数能够达到 $\pm 0.015\% \cdot \text{amu}^{-1}$ (Dauphas *et al.*, 2009b)。由于铁在岩浆过程和高温高压的环境下可以有两种价态共存 (+2 和 +3), 地核为 0 价, 在下地幔的压力下还会出现铁离子的外层电子自旋状态的改变 (Badro *et al.*, 2003; Badro *et al.*, 2004), 因此不同价态和自旋状态的铁离子之间可能发生同位素分馏 (Polyakov and Mineev, 2000; Polyakov, 2009; Rustad and Yin, 2009)。

较早的研究认为铁同位素在地幔样品中均一, 产生的熔体的 Fe 同位素也均一, 因此铁同位素的数据甚至可以报道为相对于平均基性岩浆岩的差值 (Beard *et al.*, 2003; Beard and Johnson, 2004)。但是大量对地幔超基性岩包裹体和岩浆岩的研究表明 $\delta^{56}\text{Fe}$ 在地幔和岩浆作用的温度下分馏可以高达 1‰ (Zhu *et al.*, 2002; Williams *et al.*, 2004, 2005; Poitrasson and Freydière, 2005; Weyer *et al.*, 2005, 2007; Poitrasson, 2006; Weyer and Ionov, 2007; Heimann *et al.*, 2008; Teng *et al.*, 2008; Schoenberg *et al.*, 2009; Schuessler *et al.*, 2009; Dauphas *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2010)。因此, 用基性岩石平均来做为 Fe 同位素的基准并不合适, 这个

所谓的平均值严重依赖于所测量的样品的代表性, 容易产生分歧和不必要的误差, 所以 RMM-014 仍然是最合适的标样。

目前文献中地幔橄榄岩全岩和矿物间均已观察到显著的 Fe 同位素变化, 但是其原因仍然没有定论。Williams *et al.* (2004) 根据包体中尖晶石的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 和氧逸度 (f_{O_2})、 Fe^{3+} / 全铁以及 $\text{Cr}^\#$ 的反相关关系, 认为地幔包体的 Fe 同位素组成和地幔熔融时 f_{O_2} 的变化有关; Weyer and Ionov (2007) 发现橄榄岩的 $\text{Mg}^\#$ 和 $\delta^{56}\text{Fe}$ 有微弱的负相关关系, 因此确认部分熔融可以改变地幔橄榄岩的 Fe 同位素变化, 同时因为某些富铁样品的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化较大, 熔体渗透过程中的交代作用也可能起了一定的作用; Zhao *et al.* (2010) 对汉诺坝和鹤壁的橄榄岩包体的研究支持地幔交代作用对 Fe 同位素的改造。Huang *et al.* (2011) 也对苏北六合方山的尖晶石橄榄岩包体进行了系统的研究, 发现绝大部分橄榄岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围有限, 但是两个富铁和高 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的样品明显受到交代的影响, 而一个低 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的样品可能反映了橄榄岩和渗透的熔体之间的扩散作用 (图 1)。因此综合来看, 地幔橄榄岩的 Fe 同位素受熔融、交代和扩散等诸多因素的影响。文献中发表的富集的橄榄岩平均 $\delta^{56}\text{Fe}$ 约为 0.02‰ (Weyer and Ionov,

2007), 类似于火星和 Vesta 的玄武岩、球粒陨石、月球上地幔、钙长辉长陨石以及石铁陨石的铁同位素组成 (Weyer *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2010), 这可能意味着行星在最初形成和增生时的 Fe 同位素非常均一 (Zhu *et al.*, 2001)。

此外, 更多高精度数据的发表表明, 虽然同一岩石样品中不同矿物的 Fe 同位素组成大多在误差范围内一致, 但是在统计意义上, 矿物之间系统的分馏还是可以分辨出来。一般来说, $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{尖晶石、磁铁矿}} > \delta^{56}\text{Fe}_{\text{角闪石、单斜辉石、黑云母}} > \delta^{56}\text{Fe}_{\text{橄榄石、斜方辉石}}$ (Zhu *et al.*, 2002; Beard and Johnson, 2004; Williams *et al.*, 2004, 2005; Zhao *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2011)。虽然文献中的观测结果渐渐趋于一致, 有的作者认为这些 Fe 同位素分馏反映了矿物的不平衡 (Beard and Johnson, 2004; Zhao *et al.*, 2010), 另外一些作者则认为矿物间大多到达了平衡 (Williams *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2011)。本文倾向后一种看法, 理由如下: (1) 矿物 Fe 同位素变化的顺序和利用 $\text{M}^{\text{L}}\text{ssbauer}$ 谱预测的矿物平衡分馏一致 (Polyakov and Mineev, 2000); (2) 地幔温度下的化学扩散使得同位素不平衡很快消失, 而矿物的重结晶使得同位素平衡更快 (Williams *et al.*, 2005); (3) 上述文献中基于矿物平衡计算得到的温度压力接近正常的地幔条件, 暗示其主要元素应该已经平衡, 同位素的平衡则更易达到。当然, 还有可能是对地幔矿物的 Fe 同位素研究程度还不够, 矿物间的 Fe 同位素不平衡在某些样品中可能存在, 这意味着单矿物间的 Fe 同位素分馏有助于来判断地质温压计的准确程度: 如果矿物间 Fe 同位素不平衡, 则根据矿物化学组成计算得到的温度压力可能不准确。

MORB 和 OIB 的 averages $\delta^{56}\text{Fe}$ 约为 0.1‰, 比橄榄岩略富集重同位素 (Weyer and Ionov, 2007; Teng *et al.*, 2008b), 也比来自岛弧的玄武岩和玻安岩高大约 0.06‰ (Dauphas *et al.*, 2009a)。这说明岩浆岩的 Fe 同位素组成很不均一, 对新生地壳贡献最多的 MORB 和其地幔源区并不相同, 因此早期认为基性岩浆岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 类似于其源区, 因此可代表全硅酸盐地球 (BSE) 的想法需要更新。同样, 想利用高压下含铁矿物和金属熔体之间的平衡分馏来解释地壳富集 ^{56}Fe 的想法可能也没有必要 (Polyakov, 2009)。Dauphas *et al.* (2009a) 把这些岩浆岩之间以及和源区之间的同位素差异解释为熔融时地幔源区的 f_{O_2} 不同造成的, 并推测岛弧玄武岩的地幔源区的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 等于或低于 MORB 的源区, 意味着俯冲带地幔楔的 f_{O_2} 等于或低于洋中脊下的地幔。这个结论和俯冲带橄榄岩包体的 f_{O_2} 较高的观点有些矛盾 (Parkinson and Arculus, 1999), 因此还需要进一步的研究来厘清这些争议。

除了源区的差异可能造成岩浆岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变化, 岩浆分异过程中, 矿物分离结晶、流体-岩石的相互作用以及热扩散均可能造成 Fe 同位素的分馏。由于 Fe^{3+} 比 Fe^{2+} 更加不相容, 矿物分离结晶时基性矿物富 Fe^{2+} 而残留熔体富集 Fe^{3+} , 导致熔体 f_{O_2} 升高并且富集重 Fe 同位素 (Teng *et al.*, 2008b)。

Schoenberg *et al.*, 2009; Schuessler *et al.*, 2009)。另外, 月球的高 Ti 玄武岩比低 Ti 玄武岩富 ^{56}Fe 也可能是还原环境下钛铁矿结晶的结果 (Weyer *et al.*, 2005)。Heinann *et al.* (2008) 认为, 在花岗岩岩浆演化的末期存在强烈的流体-熔体相互作用, Fe 同位素在含 Fe 硅酸盐矿物、磁铁矿和含 FeCl_2 的流体间分异, 由于 FeCl_2 富集轻同位素而且随着去气过程离开岩浆体系, 残留的经过演化的花岗岩岩浆则具有升高的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 。热迁移模型则推测在岩浆房缓慢冷却时, 如果岩体中的温度梯度可以存在较长时间, 重同位素则富集于冷端, 轻同位素富集于热端, 这样也可以造成岩浆岩的 Fe 同位素分异 (Huang *et al.*, 2009b; Lundström, 2009; Huang *et al.*, 2010; Lundström *et al.*, 2011)。显而易见, 虽然 Fe 同位素的测量方法日渐成熟, 其分馏机制的解释仍需要更多实验和理论的研究。

3.3 Mg 同位素

Mg 是地幔中含量仅次于 O 和 Si 的主要元素, 也是地壳中最重要的元素之一。目前 Mg 同位素数据以相对 DMS-3 的差值报道 (Gay *et al.*, 2001, 2003)。对比 Fe 同位素的分析, Mg 同位素的精确测量难度更大, 主要是因为 Mg 同位素轻, 因此仪器造成的质量分馏较大, 而且 Mg 同位素测量时易受各种有机和无机基质效应的影响, 此外低浓度标准溶液的储存也有可能造成系统误差 (Huang *et al.*, 2009a)。虽然目前国际上优秀的实验室报道的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的外部精度可以达到或者略好于 $\pm 0.1\text{‰}$ (2SD), 不同实验室对同一标样的测量的差别却高达 0.2‰ 以上。例如对于最常见的 USGS 标样, BCR-2 从 -0.16‰ (Tipper *et al.*, 2008) 到 -0.36‰ (Teng *et al.*, 2007)。这样在对比各个实验室发表的文献数据的时候, 要注意可能存在的系统误差, 只有在两个实验室的多个不同成分的标样数据均一致时, 对比这两个实验室发表的样品数据才有意义。目前文献中发表的全岩标样和 Mg 溶液标样数据总结在表 2 中以供读者参考。可以看到, 随着化学流程、仪器分析技术和标样测量的改进, Mg 同位素数据的质量近年来稳步提高。

Mg 同位素在低温和生物地球化学方向有极其广泛的应用, 而在高温地球化学方面目前的焦点问题主要有: (1) 地球和行星际物质的 Mg 同位素组成; (2) 地球内部各圈层的 Mg 同位素组成; (3) Mg 同位素在岩浆岩以及矿物间是否存在分异。过去几年的进展使我们对这 3 个问题有了一些初步的认识, 而且相信随着今后更多高质量数据的发表, 我们会对这些问题有更深入的理解:

(1) Wiechert and Halliday (2007) 分析了一系列球粒陨石和地球的橄榄岩和矿物样品, 发现球粒陨石和地球样品有系统偏差, 并解释其为初始行星物质增生和分异的结果, 并得到了少数学者的支持 (Young *et al.*, 2009)。但是这一发现很快受到质疑, Teng *et al.* (2007) 发现夏威夷 Kilauea Lava lake 的玄武岩的 Mg 同位素不随橄榄石的结晶分异而变化, 以

表 2 Mg 同位素标准样数据的对比 (‰)

	δ ²⁶ Mg	BCR-1	BCR-2	BHVO-1	BHVO-2	DTS-1	DTS-2	PCC-1	GA	GSN-1
Galy <i>et al.</i> (2003)	-2.58 ± 0.14									
Young and Galy (2004)		-0.37 ± 0.11								
Bizzarro <i>et al.</i> (2005)			-0.17 ± 0.35	-0.12 ± 0.15	-0.16 ± 0.10					
Wiechert and Halliday (2007)					-0.14 ± 0.23					
Teng <i>et al.</i> (2007)			-0.09 ± 0.27							
Tipper <i>et al.</i> (2008)			-0.34 ± 0.06							
Pogge von Strandmann <i>et al.</i> (2008)			-0.16 ± 0.11							
Yang <i>et al.</i> (2009)			-2.59 ± 0.09							
Young <i>et al.</i> (2009)			-2.78 ± 0.15							
Bolou-Bi <i>et al.</i> (2009)			-2.63 ± 0.09							
Wombacher <i>et al.</i> (2009)			-2.52, -2.72, -2.71							
Huang <i>et al.</i> (2009a)			-2.62 ± 0.13							
Chakrabarti and Jacobsen (2010)			-2.64 ± 0.23							
Teng <i>et al.</i> (2010a)			-2.63 ± 0.11							
Li WY <i>et al.</i> (2010)			-2.58 ± 0.16							
Bourdon <i>et al.</i> (2010)			-2.63 ± 0.06							
Teng <i>et al.</i> (2010b)			-2.60 ± 0.10							
			-2.61 ± 0.08							

改编自 Huang *et al.* (2011) 中 Table 1

此为代表的 BSE 和球粒陨石的 δ²⁶Mg 在误差范围内一致。随后, 大量对球粒陨石和地幔样品的测量均没有发现地球和球粒陨石有显著的 Mg 同位素组成差别 (Handler *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2009a, 2011; Yang *et al.*, 2009; Bourdon *et al.*, 2010; Chakrabarti and Jacobsen, 2010; Teng *et al.*, 2010a)。地幔橄榄岩的 δ²⁶Mg 和月球样品可能一致 (Sedaghatpour and Teng, 2010)。这说明和 Fe 同位素一样, 在太阳系形成时, 行星际物质的 Mg 同位素也可能非常均一。

(2) Pearson *et al.* (2006) 通过激光剥蚀-MG-ICP-MS 方法测量地幔橄榄石的 Mg 同位素组成, 发现其 δ²⁶Mg 变化超过 4‰。如果这个结果是可靠的, 意味着地球上 Mg 的最大储库的 δ²⁶Mg 极端不均一。但是 Norman *et al.* (2006) 用类似的方法测量了来自地球、月球、火星和石铁陨石的橄榄石的 Mg 同位素, 发现这些橄榄石的 δ²⁶Mg 在误差范围内一致 (±0.2‰)。之后文献中对地幔橄榄岩全岩和单矿物的高精度测量均未发现 Pearson *et al.* (2006) 报道的巨大分馏 (Handler *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2009a; Yang *et al.*, 2009; Young *et al.*, 2009; Bourdon *et al.*, 2010; Chakrabarti and Jacobsen, 2010; Teng *et al.*, 2010a)。因此, 地幔橄榄岩的镁同位素可能相对均一, 最近的一些文献估计 BSE 的 δ²⁶Mg 约在 -0.22‰ 到 -0.30‰ 之间 (图 2) (Handler *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009; Bourdon *et al.*, 2010; Dauphas *et al.*, 2010; Teng *et al.*, 2010a; Huang *et al.*, 2011)。地幔部分熔融可能不会产生显著的 Mg 同位素分馏, 这样新鲜洋壳和地幔的 Mg 同位素组成可能类似。陆壳岩石的 Mg 同位素也容易受到风化的影响, 对陆壳的 Mg 同位素研究已经清楚地表明上地壳的主要岩石 (花岗岩和沉积岩) 的 δ²⁶Mg 是非常不均一的 (Shen *et al.*, 2009; Liu SA *et al.*, 2010; Li WY *et al.*, 2010), 变化范围从 -0.52‰ 到 0.92‰ (图 2), 但是大陆地壳平均的 δ²⁶Mg (-0.22‰) 仍然接近地幔值 (Li WY *et al.*, 2010)。

(3) 虽然含镁硅酸盐矿物间的 Mg 同位素分馏程度很小, 基本上在误差范围内一致, 但是最近的文献数据表明, 统计上辉石可能比橄榄石富集重 Mg 同位素 (Handler *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009; Young *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2011)。而且由于尖晶石 Mg-O 键的强度明显高于其他硅酸盐矿物, 橄榄岩中的尖晶石和辉石、橄榄石之间可能有较大的分馏, 并且可能成为一个新的地质温度计 (Young *et al.*, 2009; Schaubk, 2011)。此外, 虽然绝大部分基性超基性岩石的 δ²⁶Mg 均一, 极个别地幔橄榄岩和科马提岩样品同时具有低 δ⁵⁶Fe 和稍高的 δ²⁶Mg, 使得全岩的 δ⁵⁶Fe 和 δ²⁶Mg 有微弱的负相关关系, 这个现象有可能是 Fe-Mg 在熔体和岩石中交换扩散的结果 (Dauphas *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2011)。

3.4 其他同位素体系

本文还要简要介绍几个目前在文献已有少量高精度数

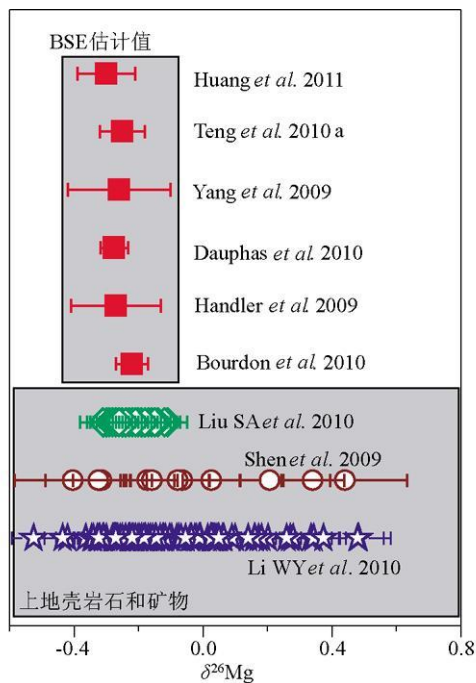


图 2 近期文献中 BSE 的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 估计值以及和上地壳岩石和矿物 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的对比

数据来源: BSE: Handler *et al.* (2009), Yang *et al.* (2009), Bourdon *et al.* (2010), Dauphas *et al.* (2010), Teng *et al.* (2010a), Huang *et al.* (2011); 上地壳岩石和矿物: Shen *et al.* (2009), Liu SA *et al.* (2010), Li WY *et al.* (2010)

Fig 2 Comparison of Mg isotope ratios between BSE and the upper crustal rocks and minerals

据发表,将来可能在高温地质过程的研究中得到广泛应用的同位素体系。(1) Si 同位素。Si⁰ 在核幔分异时进入金属熔体,而 Si⁴⁺ 则进入地幔硅酸盐熔体和矿物,因此不同价态 Si 的分配可以产生很大的同位素分馏。地球样品和球粒陨石的 Si 同位素差异已经被用来定量地制约地核中 Si 的含量 (Fitoussi *et al.*, 2009)。(2) Cu 同位素。Cu 同位素在高温下在蒸汽、流体和硫化物之间发生分馏,因此可以应用于研究 Cu-Au 热液矿床的形成 (Li WQ *et al.*, 2009, 2010)。(3) U 同位素。²³⁸U/²³⁵U 同位素在岩石矿物样品中变化较小,但是在球粒陨石样品中分异明显,可能说明太阳系形成时行星际物质中发生过较大的 ²⁴⁷Cm/²³⁸U 分异,同时有可能对陨石的 Pb-Pb 定年的产生一定的影响 (Weyer *et al.*, 2008; Brennecka *et al.*, 2010)。(4) Ca 同位素。Ca 同位素在地幔包体的单斜辉石和斜方辉石之间发生显著分馏,因此地幔可能在 Ca 同位素组成上非常不均一 (Huang SC *et al.*, 2010)。(5) Cl 同位素。最近一些研究表明,月球的水含量可能超过过去人们的理解,在月球玄武岩玻璃中可能高达几百 $\times 10^{-6}$ (Saal *et al.*, 2008)。Cl 同位素对月球贫水富水的争议提供重要制约,Sharp *et al.* (2010) 发现月岩的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 变化超过 25%,最好的解释是极端缺水的情况下氯化物高温蒸发是动

力学分馏的结果,因此月球可能还是贫水的。总之,这些新的同位素体系为地球化学家提供了崭新的工具和广阔的视野,必将开创稳定同位素地球化学的黄金时代。

4 同位素分馏机制——理论和实验进展

合理解释岩石矿物样品的非传统稳定同位素数据迫切需要针对同位素分馏机制的理论研究和实验工作。本文简要回顾近年来关于同位素的动力学和平衡分馏的实验和理论研究进展,然后详细介绍早已发现但是最近才引起人们注意的“新”的元素和同位素分异机制—热扩散及其在地质和物理学上的意义。

4.1 动力学分馏

动力学效应可造成传统稳定同位素分馏,同样也能造成非传统稳定同位素的分馏。动力学分馏是指轻重同位素在传输的过程中,因为其运动速度不同造成的分馏。例如,当主微量元素成分迥异的玄武岩和流纹岩熔体相接触时,主微量元素沿着浓度(或者活度)梯度发生化学扩散。由于轻重同位素的扩散系数和其质量成反比,结果轻的同位素扩散得快,这样化学扩散可产生显著的质量分馏 (Richter *et al.*, 1999, 2003, 2008; Watkins *et al.*, 2009)。另外一个经典的例子是熔体在真空中挥发汽相物质和凝华时,同位素可以在液相-汽相-固相之间转化时发生动力学分馏 (Richter, 2004; Knight *et al.*, 2009)。

4.2 平衡分馏

在矿物-熔体-流体相之间达到平衡时,如果元素在不同相内的化学环境(例如键长、价态等等)显著不同,这样即使在高温下,同位素在矿物-矿物以及矿物-熔体间可以发生分馏。Fe 和 Si 因为在地球内部具有多价态,特别引起实验地球化学家的兴趣。Schuessler *et al.* (2007) 测定了 Fe 同位素在流纹岩熔体和磁黄铁矿之间的分馏系数,确认 Fe 的配位数和价态的差别可以造成显著同位素分异;Shahar *et al.* (2008) 则测定了 Fe 同位素在磁铁矿和铁橄榄石之间的分馏系数,发现重铁同位素富集在富含 Fe³⁺ 的相中;Poitrasson *et al.* (2009) 在实验中发现金属熔体和硅酸盐熔体在 7.7 GPa 和 2000°C 下 Fe 同位素不发生显著分馏,说明地核的形成可能不会造成 BSE 的 Fe 同位素组成变化。Shahar *et al.* (2009) 测量了 Si 同位素在金属熔体和硅酸盐熔体之间的分馏,发现硅酸盐熔体的 $\delta^{30}\text{Si}$ 比金属熔体高,说明核幔分异会升高 BSE 的 $\delta^{30}\text{Si}$ 。需要指出的是,由于同位素高温分馏研究的实验难度很大,同时涉及到高温高压实验岩石学和高精度同位素测量技术,而且高温高压设备中的温度梯度也可以产生很大的同位素分馏,因此关于同位素平衡分馏系数测定的实验工作目前仍然少见。

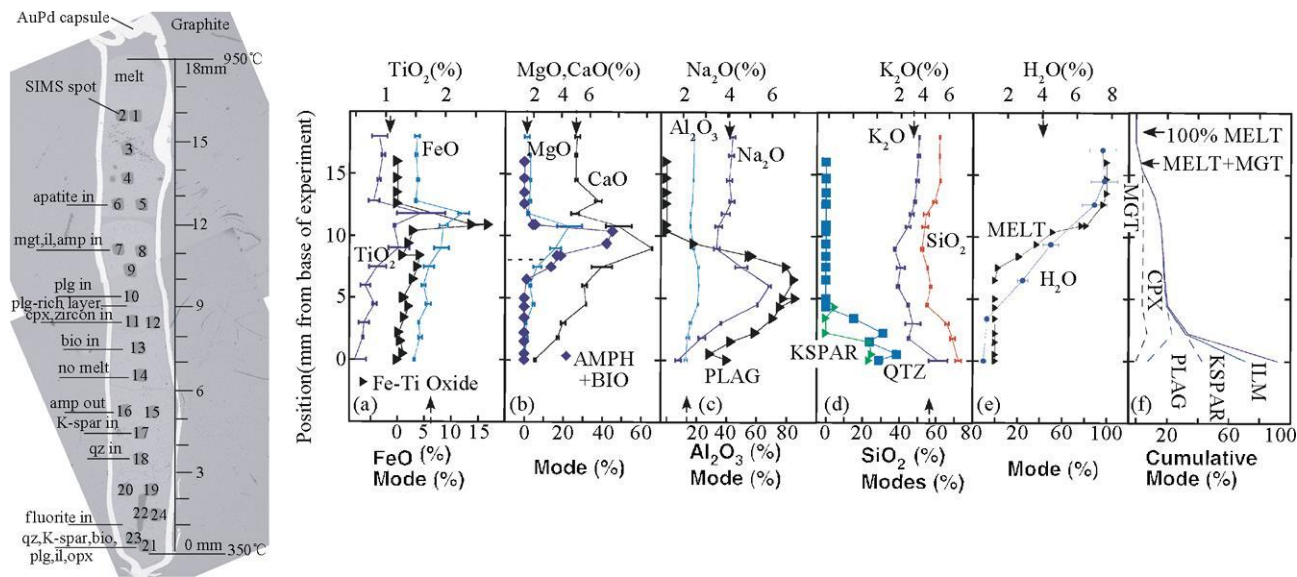


图 3 湿安山岩的热迁移实验的背散射图像, 主要元素和水的含量、熔体和矿物的体积和到冷端距离的关系, 以及 IRID IUM 软件对热迁移过程的模拟

氧化物含量和对应矿物的含量变化——对应, 下部固相的 SiO₂含量达到 73%。矿物缩写: mgt磁铁矿; il钛铁矿; anp角闪石; cpx单斜辉石; bio黑云母; K-spar钾长石; qz石英; plg斜长石。改编自 Huang *et al.* (2009b)中 Fig. 3 具体细节可参考 Huang *et al.* (2009b)

Fig. 3 The relationships between BSE images, major element and water contents, melt and mineral volumes, and distance away from the cold end of the thermal migration experiment of wet andesite

4.3 理论模拟

因为实验室内能够达到的温度压力条件有限, 对众多同位素体系进行研究也需要大量资源和时间, 因此定量和定性的理论模拟尤为重要。早在 Fe 同位素的高精度分析方法建立前, Polyakov 和他的同事利用 M^Lessbauer 谱预测含 Fe 矿物之间的分馏系数 (Polyakov, 1997; Polyakov and Mineev, 2000), 这些极具前瞻性的工作为后来 Fe 同位素地球化学的发展提供了重要的参考。下地幔温压条件下含铁相的同位素分馏是目前实验岩石学技术难以达到的, 利用 M^Lessbauer 谱或者矿物密度方程则可以进行一些有意思的预测 (Polyakov, 2009; Rustad and Yin, 2009)。此外, 利用体积方程、第一性原理和离子的振荡频率以及电子结构的计算可模拟计算重同位素和质量或者体积相关的分馏 (Schaubke *et al.*, 2001; Schaubke, 2007, 2011; Huang *et al.*, 2010; Li and Liu, 2010)。最近关于 Mg 同位素分馏模拟计算表明, 尖晶石和其他矿物间高温下可能发生较大平衡分馏, 从理论上预测了 Mg 同位素地质温度计的应用前景 (Schaubke, 2011)。

4.4 温度梯度下的元素和同位素分异: 热迁移和热扩散实验

温度梯度可以造成流体中的微小物质或者化学成分的迁移, 这个现象称为热扩散效应或者 Soret-Ludwig 效应 (Ludwig, 1856; Soret, 1879)。在地球的形成和演化的过程

中, 温度梯度无处不在, 但是温度梯度造成的岩浆分异并不为人们重视。其主要原因是岩浆房中热梯度存在的时间有限, 在硅酸盐物质发生显著的迁移之前, 温度梯度已经消失了 (Leshner and Walker, 1986)。热传导模拟计算表明, 如果岩体侵入地壳后没有额外的热源, 直径 20km 的岩体在 1Ma 内会冷却到锆石的封闭温度以下 (Cokman *et al.*, 2004; Glazner *et al.*, 2004)。但是对同心带状花岗岩岩体的精确锆石 U-Pb 年代学研究表明, 直径 10~20km 的岩体从外到内年龄逐渐年轻, 变化达到 10Ma 以上 (Costa and Chakraborty, 2004; Glazner *et al.*, 2004)。这说明大型侵入岩岩体的冷却可能不是一次热事件的结果, 而岩体中温度梯度存在的时间尺度远超过去人们的想法, 因此有必要进一步研究温度梯度对硅酸盐岩浆演化的影响。

Leshner and walker (1986) 把均一的硅酸盐熔体置于活塞式压机的温度梯度下一段时间, 发现热梯度使得熔体的成分发生显著变化, Si 和 Na 富集于热端, 而 Fe, Mg 和 Ca 富集于冷端。温度梯度造成的物质迁移产生了活度梯度, 化学扩散随之发生。如果热扩散实验时间够长, 最后热扩散和化学扩散会处于平衡状态, 在熔体中随着温度的变化, 元素出现稳定的浓度梯度 (Leshner and Walker, 1986; Richter *et al.*, 2008, 2009)。但是, 热扩散实验并不能直接应用于自然界的岩浆体系中, 主要原因有: 热扩散实验的温度大大高于自然界岩浆活动的温度; 热扩散实验中只出现熔体, 而岩浆活动中同时存在熔体和矿物; 自然界岩浆活动中一般含水。

与热扩散实验之相比更接近自然体系的是热迁移实

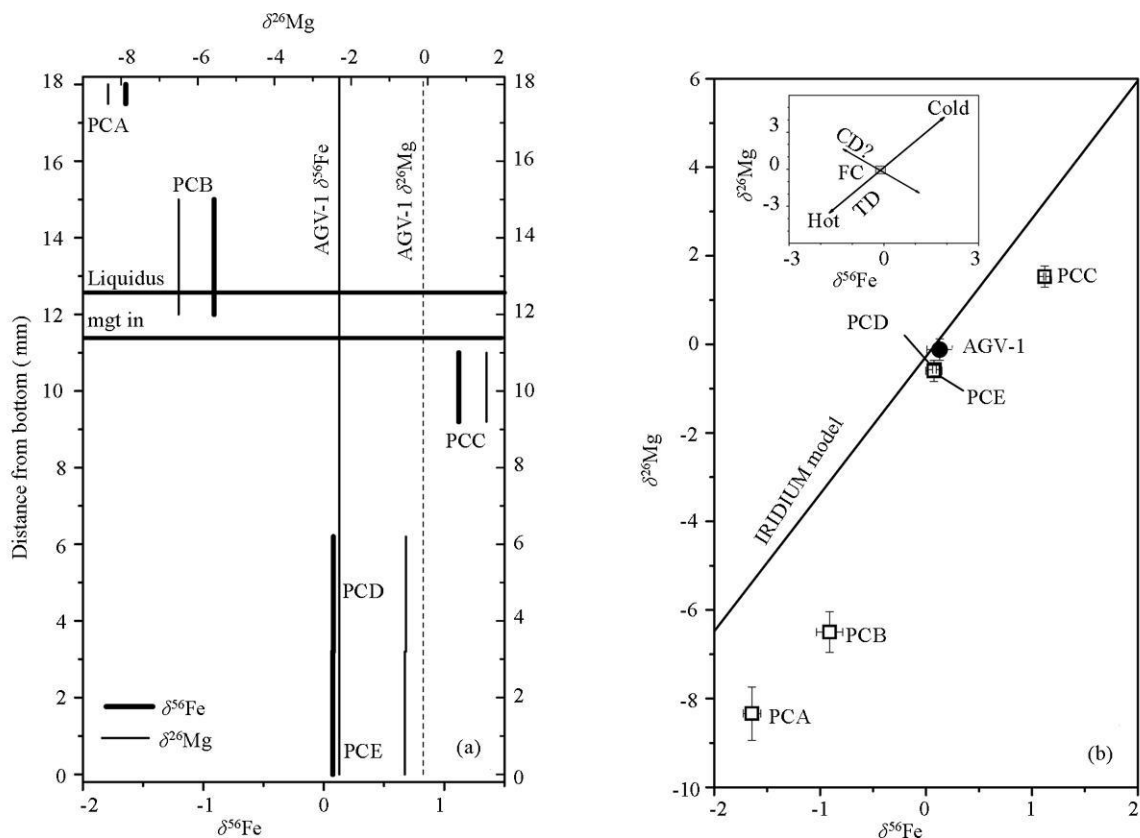


图 4 湿安山岩热迁移实验中 Fe-Mg 同位素随温度梯度发生分馏情况

上端 2/3 部分 Fe-Mg 同位素随温度梯度发生分馏, 而下端 1/3 部分没有分馏. Fe-Mg 同位素呈现良好的正相关线性关系. 改编自 Huang *et al.* (2009b) 中 Fig 8 具体细节可参考 Huang *et al.* (2009b). CD-chemical diffusion FC-fractional crystallization TD-thermal diffusion

Fig 4 Fe-Mg isotope fractionation in the thermal migration experiments of wet andesite

验: 温度和岩浆活动相当, 熔体岩浆共存, 体系含水. Huang *et al.* (2009b) 把湿的安山岩放在 0.5 GPa 和 950~350°C 的热梯度下, 经过 66d 的热迁移实验后, 均一的安山岩随着温度的降低分成大致长度相同的三部分 (图 3): 上端全部为熔体, 中间熔体和矿物共存, 下端无熔体全是矿物. 磷灰石、角闪石、磁铁矿、钛铁矿、斜长石、黑云母、钾长石、石英和萤石等矿物随温度的降低依次出现, 锆石和榍石零星出现. 受矿物组分的影响, 主微量元素也随温度系统变化 (Ding *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2009b). 和热扩散实验相反, 热迁移实验的热端富集 Mg 和 Fe 最后在下端固体部分产生 SO_2 高达 73% 的花岗质成分. 这是因为在矿物存在时, 熔体的成分或者活度受与之平衡的矿物控制, 而不是简单的热扩散和化学扩散平衡的结果. 这样, 在特定的地质条件下 (较长的冷却时间), 热迁移可以产生显著的岩浆分异. 这可能是一个人们从未认识到的岩浆演化的机制, 甚至有可能对花岗质陆壳的形成和演化有重要作用 (Huang *et al.*, 2009b; Lundstrom, 2009; Lundstrom *et al.*, 2011).

硅酸盐岩浆的热迁移过程和传统的 Bowen 反应系列的

表 3 热迁移过程和 Bowen 反应系列对比

Table 3 Comparison between thermal transport process and Bowen reaction series

	热迁移过程	Bowen 反应系列
初始岩浆体系温度	假设为均一 不均一	假设为均一 均一
矿物结晶	随温度梯度的变化而结晶	随温度的降低而结晶
主微量元素	受矿物组成控制	受矿物组成控制
稳定同位素	熔体中发生显著分馏	一般不发生大的分馏
存在条件	足够长的冷却过程	温度在液相和固相线之间

对比列在表 3 中. 可以看出, 二者的主微量元素成分变化均受矿物组成和温度的控制. 因此理论上说, 传统的岩石地球化学数据不能直接区分二者, 而热迁移实验中另一个重要发现提供了绝好的区分手段 (图 4). 在热迁移实验中, 含有熔体的部分 (PCA, PCB 和 PCC) 发生显著的 Fe-Mg 同位素分馏, $\delta^{56}\text{Fe}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 随着温度的降低而升高, 分别变化了 2.8‰ 和 9.9‰, 远远超过自然界高温样品的变化范围 (Huang *et al.*, 2009b); 而下端固体部分, Fe-Mg 同位素没有出现明显变化, 仍然接近其初始物质——USGS 安山岩标准

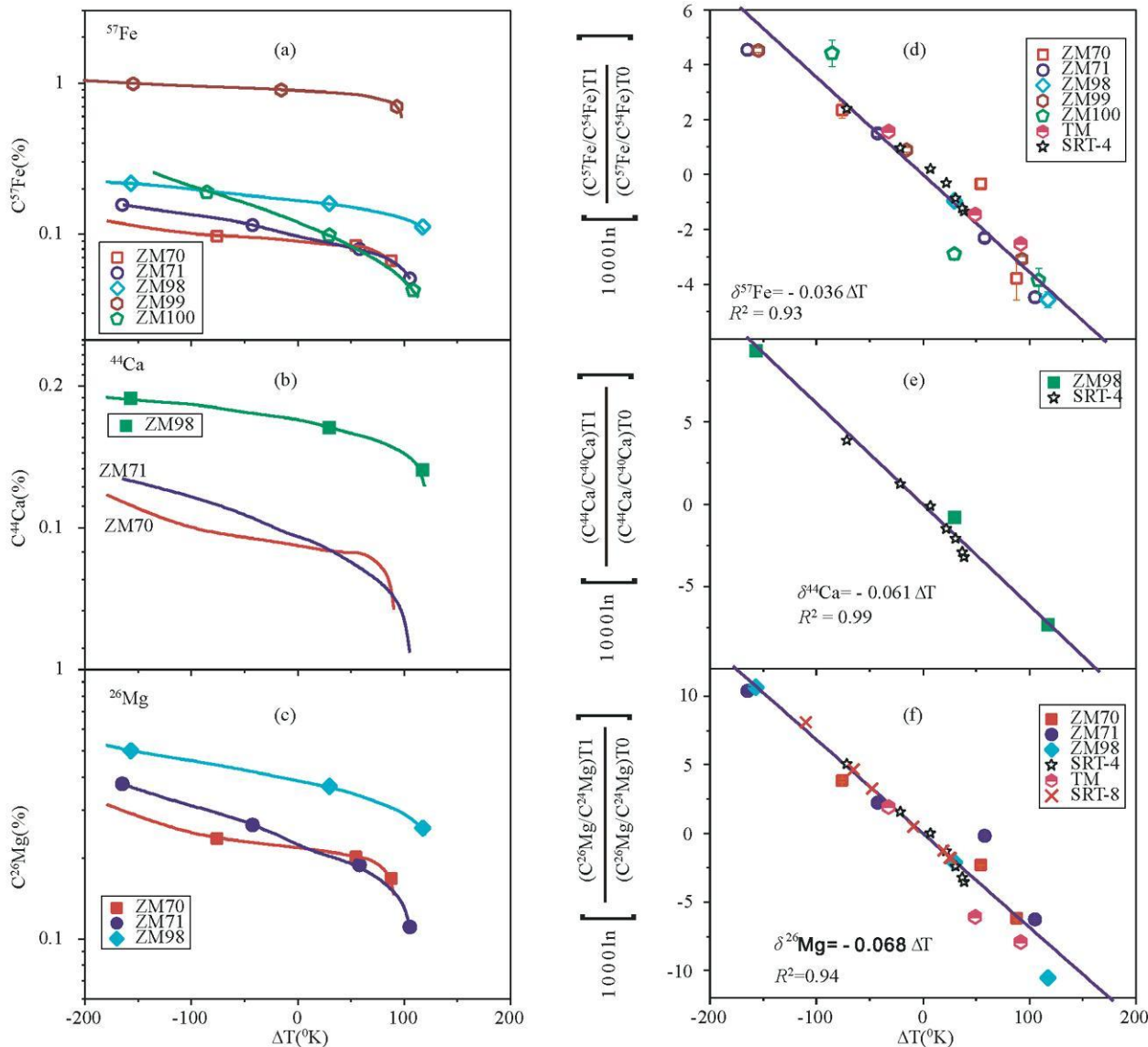


图 5 热扩散和热迁移实验中同位素含量和比值对温度梯度的关系

图 5d e 纵坐标相当于同位素比值的“ δ ”标表示法. 具体细节请参考 Huang *et al.* (2010)中 Fig 3

Fig 5 The relationship of temperature gradient to isotopic abundances and ratios in the thermal diffusion and migration experiments

AGV-1, 同时, O 和 H 同位素也发生了类似的分馏, 随温度的降低而富集重同位素 (Lundstrom, 个人通信)。这样, 所有同位素体系均随温度系统地变化, 热端富集轻同位素而冷端富集重同位素, 说明存在熔体-流体体系稳定同位素分馏的温度效应 (郑永飞, 个人通信)。因此多个同位素之间可形成正相关关系, 为鉴别热迁移在岩浆演化过程中的作用提供了最有力证据。热迁移模型也被用来解释为什么有些高 Si 花岗岩具有高的 $\delta^{56}\text{Fe}$ (Lundstrom, 2009)。

4.5 同位素的热扩散效应的物理意义

虽然热扩散现象在 150 年前就被发现, 而且在生物、物理、材料科学和地质过程中有重要应用, 甚至在美国曼哈顿

计划中利用热扩散来提纯 ^{235}U , 但是其基本的物理机理并没有得到很好的理解。对于一个处于稳定状态的仅仅含有溶质和溶剂的简单二元体系, 浓度 (C) 的变化是索瑞系数 (S_T) 和温度 (T) 梯度的函数: $dC/C = -S_T dT/T$ (1)。 S_T 是热扩散系数对化学扩散系数的比值, 它对很多参数非常敏感且易变, 例如体系的温度、成分、溶质的大小、电价等等。这使得某个体系测得的 S_T 不能应用到其他体系中。因此热扩散效应被称为目前唯一缺乏简单物理解释的流体传输机制 (Knauid and Hafsokjpl 1994), 而同位素地球化学则为解开热扩散之谜提供一个有意思的思路。本文在这里简述 Huang *et al.* (2010) 的主要发现和结论。

如果溶质和溶剂间没有化学作用, 例如水里的惰性塑料小球 (直径约 200 纳米), 如果施加一个温度梯度, 小球的分

布浓度随温度的降低呈指数升高 (Duhr and Baum, 2006a b)。对 (1) 式进行积分, 得到 $\frac{C_T}{C_{T_0}} = \exp\left[-\int_{T_0}^T S_T dT\right]$ (2), T

和 T_0 分别指冷端和热端的温度。小球浓度随温度的指数函数变化说明小球在水里的 S_T 是常数, 这是因为惰性小球和水没有化学相互作用。但是对于含有多达 9 个以上主要元素的硅酸盐熔体, 各个组分之间的化学作用非常复杂, 高价离子 (Si^{4+} 和 Al^{3+}) 称为网格形成离子 (network former), 它们和 O^{2-} 形成硅氧四面体, 一、二价阳离子和四面体上的非桥键氧连接, 称为网格修改离子 (network modifier)。图 5a-h 显示, 硅酸盐熔体的主要元素含量 (对数坐标) 和温度梯度呈现非线性关系, 表明它们的 S_T 不是常数 (Huang et al., 2010)。有时候甚至随着体系化学成分的变化, S_T 可以从正值变成负值, 即该元素改变了富集的方向 (Leshner and Walker, 1986, 1991)。虽然主要元素含量给出的信息非常复杂, 但是网格修改离子的稳定同位素数据却给出完全不同的景象。图 5d-f 中, 虽然热扩散实验使用的初始物质的化学成分 (SiO_2 从 ~48% 到 ~70%)、平均温度 (> 1550°C 到 650°C) 以及体系的组成 (熔体以及熔体和矿物共存) 变化很大, 所有的同位素比值数据都回归到一条和温度梯度负相关的直线上。

如果假设某同位素 $^X M$ 的浓度为 $C^X M$, 则根据公式 (2), 可以得到 $\frac{(C^X M)_T}{(C^X M)_{T_0}} = \exp\left[-\int_{T_0}^T (S_T)_{^X M} dT\right]$ (3), 这里 $(S_T)_{^X M}$ 是 $^X M$ 的索瑞系数。结合另一同位素 $^Y M$ 的浓度变化来考察两个同位素 S_T 的差值 (ΔS_T), 可以得到

$$\ln \frac{(C^X M)_T / (C^X M)_{T_0}}{(C^Y M)_T / (C^Y M)_{T_0}} = \ln \frac{(C^X M / C^Y M)_T}{(C^X M / C^Y M)_{T_0}} = \frac{\delta^X M}{1000} = -\int_{T_0}^T \Delta S_T dT \quad (4)$$

结合图 5d-e-f 说明 ΔS_T 是一个常数, 与体系的化学成分和温度高低无关。其原因是, 同一元素的同位素的最大差别仅仅是其质量, 而它们化学性质相同, 当考察热扩散过程中同位素分馏时, 造成元素浓度变化的化学作用因素被相互抵消了, 因此同位素之间的 S_T 差值是一个与体系无关的常数, 即使在复杂的硅酸盐熔体中也表现得如此明显。这样, 熔体中的同位素比值竟然类似于水里的惰性小球。 S_T 可以分解为两个分量, 即质量相关的函数 f_m 以及和体系化学组成、温度等其他因素相关的函数 f_c

$$S_T(m, \text{composition}, T, \dots) = f_m(m, \dots) + f_c(\text{composition}, T, \dots) \quad (5)$$

同一元素的同位素的 f_c 相同, f_m 则不同。这个拆分可以为其它体系 S_T 系数的研究提供一个有用的指导框架。

此外, 最近的实验进展也有助于阐明一些关于温度梯度造成的同位素分馏的重要问题。使用相同的初始物质、处于相同温度梯度的时间系列实验证明, 热扩散产生的同位素的稳定状态比元素的稳定状态早到达 (Huang et al., 2010); 化

学扩散造成的同位素分馏是一个暂时的中间状态, 而热扩散则不然, 只要温度梯度存在, 同位素分馏就会存在; 对于熔体中处于相同位置的元素, 例如 Mg-Ca-Fe 同位素分馏的尺度随质量的增加而减小; 对于 O 和 Si 因为它们形成 SiO_4 四面体, 分馏的尺度比相同质量的四面体网格修改离子小 (Kyser et al., 1998; Richter et al., 2009); 最后, 如前所述, 同位素分馏的大小只和温度梯度大小有关, 这使得某些稳定同位素体系可以做为相对地质温度计。

5 结语与展望

地球化学的发展总离不开分析仪器和分析方法的进步。过去十年间, 地球化学家们已经见证了非传统稳定同位素地球化学的飞速发展。虽然同位素的分馏随着温度的升高而大大减小, 对以 Li-Mg 和 Fe 为代表的非传统稳定同位素体系在高温地质过程的研究仍然取得丰硕的成果。Li 同位素在风化、脱水和扩散等过程中发生显著的分馏, 因此 Li 同位素能够广泛地应用于研究地幔地球化学、俯冲带物质再循环、接触和区域变质作用及岩浆作用。Fe 同位素的变化则多反映不同价态的 Fe 在部分熔融和分离结晶过程中的分馏, 因此成为研究地幔不均一性、交代作用和岩浆演化的新工具。岩浆岩的 Mg 同位素大致反映其源区的特征, 因此基性岩浆岩可能代表了 BSE 的 Mg 同位素组成, 为低温地球化学过程中 Mg 同位素的分馏提供一个均一的背景。Mg-Fe 同位素在地幔橄榄岩中共存的矿物间有轻微的平衡分馏, 它们可能还会受扩散的影响。此外, 其它文献中较少发表的同位素体系 (Cl-Si-Cu-Ca-U 等等) 也有很好的应用价值。而热扩散在某些特殊的背景下, 有可能造成所有稳定同位素的分馏。

理论模拟和实验研究对理解非传统稳定同位素的分馏机制至关重要。利用第一性原理、分子动力学、矿物密度方程和 Mössbauer 谱等方法的理论计算已经对稳定同位素地球化学的研究提供重要的理论指导; 关于熔体化学扩散和蒸发的实验工作也证明了高温下可以产生大的稳定同位素动力学分馏。热扩散和热迁移实验中, 温度梯度造成的元素和同位素显著分异, 这也许意味着温度梯度下的硅酸盐物质的迁移是一种新的岩浆分异机制。稳定同位素的热扩散效应和体系的化学成分以及总温度无关, 这个重要观察在岩石地球化学和物理学上都有重要意义, 可以简化对复杂的热扩散和索瑞系数的研究。

虽然非传统稳定同位素地球化学已经取得巨大的成就, 这个学科仍然有很多重要的问题需要解决。(1) 仍然需要进一步提高分析方法的精度和准确度, 高质量的数据往往能导致更多的新发现和新闻; (2) 目前对矿物岩石样品的测量还不够多, 结合多个同位素体系制约同一问题的的工作很少见, 我们对地球各个圈层和地球化学端元的了解有限, 对行星际物质的了解更是有限; (3) 关于同位素分馏机制的实验

研究极其匮乏, 缺乏实验岩石学和同位素地球化学相结合的工作; (4)关于同位素分馏的理论模拟还需进一步深入, 例如对同位素的热扩散效应以及矿物间平衡分馏的理论研究程度尚浅。我国的地球科学正步入高速发展期, 能够进行高精度同位素测量的 MC-ICP-MS、TRITON 和 SIMS 等仪器在多个科研院所安装多年而且运行良好, 最近已有相关的同位素文章发表。此外, 若干研究所和大学已建立高温高压岩石学实验室, 关于理论模拟同位素分馏机制的工作在国内一些小组已经开展并取得一定的成果。因此, 有理由相信, 我国地球化学家将会在同位素的测量、实验研究和理论模拟等领域做出高水平的工作。

致谢 郑永飞教授和滕方振博士的对论文进行了评审; 张兆峰和李王晔博士阅读了本文的初稿, 在此表示感谢。

References

- Agostini S, Ryan JG, Tonarini S and Innocenti F. 2008. Drying and drying of a subducted slab: Coupled Li and B isotope variations in western Anatolia Cenozoic volcanism. *Earth and Planetary Science Letters* 272: 139–147
- Anbar AD, Roe JE, Barling J and Nealon KH. 2000. Nonbiological fractionation of iron isotopes. *Science* 288: 126–128
- Aulbach S and Rudnick RL. 2009. Origins of non-equilibrium lithium isotopic fractionation in xenolithic peridotite inclusions: Examples from Tanzania. *Chemical Geology* 258: 17–27
- Badro J, Fiquet G, Guyot F, Rueff JP, Struzhkin VV, Vanko G and Monaco G. 2003. Iron partitioning in Earth's mantle: Toward a deep lower mantle discontinuity. *Science* 300: 789–791
- Badro J, Rueff JP, Vanko G, Monaco G, Fiquet G and Guyot F. 2004. Electronic transitions in perovskite: Possible nonconvecting layers in the lower mantle. *Science* 305: 383–386
- Beard BL and Johnson CM. 1999. High Precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar material. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 1653–1660
- Beard BL, Johnson CM, Skulan JL, Nealon KH, Cox L and Sun H. 2003. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology* 195: 87–117
- Beard BL and Johnson CM. 2004. Inter-mineral Fe isotope variations in mantle-derived rocks and implications for the Fe geochemical cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 4727–4743
- Bobu-Bi EB, Vigier N, Brenot A and Poszwa A. 2009. Magnesium isotope compositions of natural reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 33: 95–109
- Bizzarro M, Baker JA, Haack H and Lundgaard KL. 2005. Rapid timescales for accretion and melting of differentiated planetesimals inferred from ^{26}Al - ^{26}Mg chronometry. *Astrophysical Journal* 632: 41–44
- Bopp CJ, Lundström CC, Johnson TM and Glessner JJC. 2009. Variations in $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in uranium ore deposits: Isotopic signatures of the U reduction process? *Geology* 37: 612–615
- Bourdon B, Tipper TE, Fitoussi C and Stracke A. 2010. Chondritic Mg isotope composition of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 5069–5083
- Brenan JM, Nendo E, Lundström CC, Shaw HF, Ryerson FJ and Phinney DL. 1998. Behaviour of boron, beryllium, and lithium during melting and crystallization: Constraints from mineral-melt partitioning experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 2129–2141
- Brennecka GA, Weyer S, Wadhwa M, Janney PE, Zipfel J and Anbar AD. 2010. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ variations in meteorites: Extant ^{247}Cm and implications for Pb-Pb dating. *Science* 327: 449–491
- Bryant CJ, McCulloch MT and Bennett VC. 2003. Impact of matrix effects on the accurate measurement of Li isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) under "cold" plasma conditions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18: 734–737
- Caciagli N, Brennan JM, McDonough WF and Phinney D. 2011. Mineral-fluid partitioning of lithium and implications for slab-mantle interaction. *Chemical Geology* 280: 384–398
- Chakrabarti R and Jacobsen SB. 2010. The isotopic composition of magnesium in the inner Solar System. *Earth and Planetary Science Letters* 293: 349–358
- Chan LH, Althoff JC and Teagle DAH. 2002. Lithium and lithium isotope profiles through the upper oceanic crust: A study of seawater-basalt exchange at ODP Sites 504B and 896A. *Earth and Planetary Science Letters* 201: 187–201
- Chan LH and Frey FA. 2003. Lithium isotope geochemistry of the Hawaiian plume: Results from the Hawaiian Scientific Drilling Project and Koolau Volcano. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 8707, doi:10.1029/2002GC000365
- Chang VT-C, Makishima A, Belshaw NS and O'Nions RK. 2003. Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS. *JAAS* 18: 296–301
- Chang VT-C, Williams RJP, Makishima A, Belshaw NS and O'Nions RK. 2004. Mg and Ca isotope fractionation during CaCO_3 biomineralisation. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 323: 79–85
- Coleman DS, Gray W and Glazner AF. 2004. Rethinking the emplacement and evolution of zoned plutons: Geochronologic evidence for incremental assembly of the Tuolumne Intrusive Suite, California. *Geology* 32: 433–436
- Costa F and Chakrabarty S. 2004. Decadal time gaps between mafic intrusion and silicic eruption obtained from chemical zoning patterns in olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 517–530
- Dauphas N and Rouxel O. 2006. Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. *Mass Spectrometry Reviews* 25: 515–550
- Dauphas N, Craddock PR, Asimow PD, Bennett VC, Nutman AP and Ohnenstetter D. 2009a. Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to Present Earth and Planetary Science Letters 288: 255–267
- Dauphas N, Pourmand A and Teng FZ. 2009b. Routine isotopic analysis of iron by HR-MC-ICP-MS: How precise and how accurate? *Chemical Geology* 267: 175–184
- Dauphas N, Teng FZ and Almdt NT. 2010. Magnesium and iron isotopes in 2.7 Ga Al-rich komatiites: Mantle signatures, no evidence for Soret diffusion and identification of diffusive transport in zoned olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 3274–3291
- Ding X, Lundström C, Huang F, Li J, Zhang Z, Sun X, Liang J and Sun W. 2009. Natural and experimental constraints on formation of the continental crust based on niobium-tantalum fractionation. *International Geology Review* 51: 473–501
- Duhr S and Braun D. 2006a. Why molecules move along a temperature gradient. *PNAS* 103: 19678–19682
- Duhr S and Braun D. 2006b. Thermophoretic depletion follows Boltzmann distribution. *Physical Review Letters* 96: 168301(4)
- Elliott T, Thomas A, Jeffcoate A and Niu Y. 2006. Lithium isotope evidence for subduction-enriched mantle in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature* 443: 565–568
- Fitoussi C, Bourdon B, Kleine T, Oberli F and Reynolds BC. 2009. Si isotope systematics of meteorites and terrestrial peridotites: Implications for Mg/Si fractionation in the solar nebula and for Si in the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters* 287: 77–85
- Gallagher K and Elliott T. 2009. Fractionation of lithium isotopes in magmatic systems as a natural consequence of cooling. *Earth and Planetary Science Letters* 278: 286–296
- Galy A, Belshaw NS, Halicz L and O'Nions RK. 2001. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively

- coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 208: 89–98
- Galy A, Yoffe O, Jamney P, Williams R, Chabouet C, Alard O, Halicz L, Wadhwa M, Hutcheon J, Ramon E and Carignan J. 2003. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope ratio measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18: 1352–1356
- Gao YJ, Snow JE, Casey JF and Yu JB. 2011. Cooling-induced fractionation of mantle Li isotopes from the ultraslow-spreading Gakkel Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* 301: 231–240
- Glazner AF, Bartley JM, Coleman DS, Gray W and Taylor RZ. 2004. Are plutons assembled over millions of years by an amalgamation of magma chambers? *GSA Today* 14: 4–7
- Hakima R, McDonough WF, Rudnick RL and Bell K. 2008. Tracking the lithium isotopic evolution of the mantle using carbonatites. *Earth and Planetary Science Letters* 265: 726–742
- Halliday AN, Lee DC, Christensen JN, Rehkemper M, Yi W, Luo X, Hall CM, Ballentine CJ, Pettke T and Stirling C. 1998. Applications of multiple collector-ICP-MS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 919–940
- Handler MR, Baker JA, Schiller M, Bennett VC and Yaxley GM. 2009. Magnesium stable isotope composition of Earth's upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 282: 306–313
- Heimann A, Beard BL and Johnson CM. 2008. The role of volatile exsolution and sub-solidus fluid/rock interactions in producing high $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ratios in siliceous igneous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 4379–4396
- Huang F, Glessner J, Ianno A, Lundström C and Zhang Z. 2009a. Magnesium isotopic composition of igneous rock standards measured by MC-ICP-MS. *Chemical Geology* 268: 15–23
- Huang F, Lundström CC, Glessner J, Ianno A, Boudreau A, Li J, Ferré EC, Marshak S and DeFates J. 2009b. Chemical and isotopic fractionation of wet andesite in a temperature gradient: Experiments and models suggesting a new mechanism of magma differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 729–749
- Huang F, Chakraborty P, Lundström CC, Holmden C, Glessner J, Kieffer S and Leshner CE. 2010. Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion. *Nature* 464: 396–400
- Huang F, Zhang Z, Lundström CC and Zhi X. 2011. Iron and magnesium isotopic compositions of peridotite xenoliths from Eastern China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, in press
- Huang SC, Farkaš J and Jacobsen SB. 2010. Calcium isotopic fractionation between clinopyroxene and orthopyroxene from mantle peridotites. *Earth and Planetary Science Letters* 292: 337–344
- Ionov DA and Seitz HM. 2008. Lithium abundances and isotopic compositions in mantle xenoliths from subduction and intra-plate settings: Mantle sources vs. eruption histories. *Earth and Planetary Science Letters* 266: 316–331
- Jeffcoate AB, Elliott T, Kasemann SA, Ionov D, Cooper K and Brooker R. 2007. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 202–218
- Johnson CM and Beard BL. 1999. Correction of instrumentally produced mass fractionation during isotopic analysis of Fe by thermal ionization mass spectrometry. *Int J Mass Spectrom*, 193: 87–99
- Johnson CM, Beard BL and Albarde F. 2004. Overview and general concepts. In: Johnson CM, Beard BL and Albarde F (eds). *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55: 1–22
- Kincaid JM and Haskjøl B. 1994. Thermal diffusion factors for the Lennart-Jones/spline system. *Molecular Physics* 82: 1099–1114
- Knight KB, Kita NT, Mendenybaev RA, Richter FM, Davis AM and Valley JW. 2009. Silicon isotopic fractionation of CAI-like vacuum evaporation residues. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 6390–6401
- Kyser TK, Leshner CE and Walker D. 1998. The effects of liquid immiscibility and thermal diffusion on oxygen isotopes in silicate liquids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 133: 373–381
- Leshner CE and Walker D. 1986. Solution properties of silicate liquids from thermal diffusion experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50: 1397–1411
- Leshner CE and Walker D. 1991. Thermal diffusion in petrology. In: Ganguly J (ed). *Diffusion: Atomic Ordering and Mass Transport Advances in Physical Geochemistry* 8. New York: Springer-Verlag: 396–451
- Li WQ, Jackson SE, Pearson NJ, Alard O and Chappell BW. 2009. The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia. *Chemical Geology* 258: 38–49
- Li WQ, Jackson SE, Pearson NJ and Graham S. 2010. Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu-Au deposit, SE Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 4078–4096
- Li WY, Teng FZ, Ke S, Rudnick RL, Gao S, Wu FY and Chappell BW. 2010. Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 6867–6884
- Li XF and Liu Y. 2010. First-principles study of Ge isotope fractionation during adsorption on Fe(III)-oxyhydroxides surfaces. *Chemical Geology* 278: 15–22
- Liu SA, Teng FZ, He Y, Ke S and Li S. 2010. Investigation of magnesium isotope fractionation during granite differentiation: Implication for Mg isotopic composition of the continental crust. *Earth and Planetary Science Letters* 297: 646–654
- Liu Y, Spicuzza MJ, Craddock PR, Day MD, Valley JW, Dauphas N and Taylor LA. 2010. Oxygen and iron isotope constraints on near-surface fractionation effects and the composition of lunar mare basalt source regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 6249–6262
- Ludwig C. 1856. Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Flüssigkeiten. *Sitzber Akad Wiss Wien, Math-naturw*, 20: 539
- Lundström CC, Chaussidon M, Hsu AT, Klemm P and Zimmeman M. 2005. Observations of Li isotopic variations in the Trinity ophiolite: Evidence for isotopic fractionation by diffusion during mantle melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 735–751
- Lundström CC. 2009. Hypothesis for the origin of convergent margin granitoids and Earth's continental crust by thermal migration zone refining. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 5709–5729
- Lundström CC, Marshak S, DeFates J and Mahon J. 2011. Alternative processes for developing fabric and mineral compositional zoning in intrusive rocks. *International Geology Review* (in press)
- Magna T, Wiechert U, Stuart FM, Halliday AN and Harrison D. 2011. Combined L-Hf isotopes in Iceland and Jan Mayen basalts and constraints on the nature of the North Atlantic mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 922–936
- Marshall CN, Tubek P and Albarde F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156: 251–273
- Marks MAW, Rudnick RL, McCammon C, Vennemann T and Markl G. 2007. A retested kinetic Li isotope fractionation at the margin of the Ilmaussaq complex, South Greenland: Evidence for open-system processes during final cooling of peralkaline igneous rocks. *Chemical Geology* 246: 207–230
- Marschall HR, Strandmann PAEP, Seitz HM, Elliott T and Ni Y. 2007. The lithium isotopic composition of orogenic eclogites and deep subducted slabs. *Earth and Planetary Science Letters* 262: 563–580
- Millot R, Guerot C and Vigier N. 2004. Accurate and high-precision measurement of lithium isotopes in two reference materials by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 28: 153–159
- Moriguti T and Nakamura E. 1998. High-yield lithium separation and precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples. *Chemical Geology* 145: 91–104
- Nishi Y, Nakai S, Yamamoto J, Sumino H, Matsumoto T, Prihodko VS and Arai S. 2004. Lithium isotopic systematics of the mantle-derived ultramafic xenoliths: Implications for EM1 origin. *Earth and Planetary Science Letters* 217: 245–261

- Norman MD, Yaxley GM, Bennett VC and Brandon AD. 2006 Magnesium isotopic composition of olivine from the Earth Mars Moon and pallasite parent body. *Geophysical Research Letters* 33: L15202 doi:10.1029/2006GL026446 2006
- Ottolini L, Laporte D, Raffone N, Devila JL and Fevre BL. 2009. New experimental determination of Li and B partition coefficients during upper mantle partial melting. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 157: 313–325
- Parkinson IJ and Arculus RJ. 1999. The redox state of subduction zones: Insights from arc-peridotites. *Chemical Geology*, 160: 409–423
- Parkinson IJ, Hammond SJ, James RH and Rogers NW. 2007. High-temperature lithium isotope fractionation: Insights from lithium isotope diffusion in magmatic systems. *Earth and Planetary Science Letters* 257: 609–621
- Pearson NJ, Griffin WL and O'Reilly SY. 2006. The isotopic composition of magnesium in mantle olivine: Records of depletion and metasomatism. *Chemical Geology*, 226: 115–133
- Pogge von Strandmann PAE, James RH, van Calsteren P, Gislason SR and Burton KW. 2008. Lithium, magnesium and uranium isotope behaviour in the estuarine environment of basaltic islands. *Earth and Planetary Science Letters* 274: 462–471
- Poirasson F and Freyrier R. 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 222: 132–147
- Poirasson F. 2006. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. *Chemical Geology*, 235: 195–200
- Poirasson F, Roskosz M and Cornge A. 2009. No iron isotope fractionation between molten alloys and silicate melt to 2000°C and 7.7 GPa: Experimental evidence and implications for planetary differentiation and accretion. *Earth and Planetary Science Letters* 278: 376–385
- Polyakov VB. 1997. Equilibrium fractionation of the iron isotopes: Estimation from Mossbauer spectroscopy data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 4213–4217
- Polyakov VB and Mincev SD. 2000. The use of Mossbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 64: 849–865
- Polyakov VB. 2009. Equilibrium iron isotope fractionation at core-mantle boundary conditions. *Science*, 323: 912–914
- Qi L, Rudnick RL, Ague JJ and McDonough WF. 2011. A lithium isotopic study of sub-green schist to green schist facies metamorphism in an accretionary prism, New Zealand. *Earth and Planetary Science Letters* 301: 213–221
- Richter FM, Liang Y and Davis AM. 1999. Isotope fractionation by diffusion in molten oxides. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 63: 2853–2861
- Richter FM, Davis AM, DePaolo DJ and Watson EB. 2003. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 3905–3923
- Richter FM. 2004. Timescales determining the degree of kinetic isotope fractionation by evaporation and condensation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 4971–4992
- Richter FM, Watson EB, Mendybaev R, Teng FZ and Jamey P. 2008. Magnesium isotope fractionation in silicate melts by chemical and thermal diffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 206–220
- Richter FM, Watson EB, Mendybaev R, Dauphas N, George B, Watkins J and Valley J. 2009. Isotopic fractionation of the major elements of molten basalt by chemical and thermal diffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 4250–4263
- Rudnick RL and Ionov DA. 2007. Lithium elemental and isotopic disequilibrium in minerals from peridotite xenoliths from far-east Russia: Product of recent melt/fluid-rock reaction. *Earth and Planetary Science Letters* 256: 278–293
- Rustad J and Yin QZ. 2009. Iron isotope fractionation in the Earth's lower mantle. *Nature Geoscience* 2: 514–518
- Saal AE, Hauri EH, Cascio ML, Van Orman JA, Rutherford MC and Cooper RF. 2008. Volatile content of lunar volcanic glasses and the presence of water in the Moon's interior. *Nature* 454: 192–195
- Schauble EA, Rossman GR and Taylor HPJ. 2001. Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65: 2487–2497
- Schauble EA. 2007. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71: 2170–2189
- Schauble EA. 2011. First-principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide, carbonate and hexaaquamagnesium(2+) crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75: 844–869
- Schoenberg R, Marks MAW, Schuessler JA, Blanckenburg Fv and Markl G. 2009. Fe isotope systematics of coexisting amphibole and pyroxene in the alkaline igneous rock suite of the Ilmaussaq Complex, South Greenland. *Chemical Geology*, 258: 65–77
- Schuessler JA, Schoenberg R, Behrens H and Blanckenburg F. 2007. The experimental calibration of the iron isotope fractionation factor between pyroxene and peralkaline rhyolitic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 417–433
- Schuessler JA, Schoenberg R and Sigmarsson O. 2009. Iron and lithium isotope systematics of the Hekla volcano, Iceland: Evidence for Fe isotope fractionation during magma differentiation. *Chemical Geology*, 258: 78–91
- Sedaghapour F and Teng FZ. 2010. Magnesium isotopic composition of the Moon. *Goldschmidt Conference abstract*
- Shahar A, Young ED and Manning CE. 2008. Equilibrium high-temperature Fe isotope fractionation between fayalite and magnetite: An experimental calibration. *Earth and Planetary Science Letters* 268: 330–338
- Shahar A, Ziegler K, Young ED, Ricolleau A, Schauble EA and Fei Y. 2009. Experimentally determined Si isotope fractionation between silicate and Fe metal and implications for Earth's core formation. *Earth and Planetary Science Letters* 288: 228–234
- Sharp ZD, Shearer CK, McKeegan KD, Bames D and Wang YQ. 2010. The chlorine isotope composition of the moon and implications for an anhydrous mantle. *Science* 329: 1050–1053
- Shen B, Jacobsen B, Lee CTA, Yin QZ and Morton DM. 2009. The Mg isotopic systematics of granitoids in continental arcs and implications for the role of chemical weathering in crust formation. *PNAS*, 106: 20652–20657
- Soret C. 1879. Sur l'état d'équilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes. *Arch. Sci. Phys. Nat.*, 2: 48–61
- Tang YJ, Zhang HF, Nakamura E, Moriguti T, Kobayashi K and Ying JF. 2007. Lithium isotopic systematics of peridotite xenoliths from Hannuoba, North China Craton: Implications for melt-rock interaction in the considerably thinned lithospheric mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 4327–4341
- Teng FZ, McDonough WF, Rudnick RL, Drape C, Tomascak PB, Chappell BW and Gao S. 2004. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 4167–4178
- Teng FZ, McDonough WF, Rudnick RL and Wang BA. 2006. Lithium isotopic systematics of granites and pegmatites from the Black Hills, South Dakota. *American Mineralogist* 91: 1488–1498
- Teng FZ, Wadhwa M and Helz RT. 2007. Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation: Implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 261: 84–92
- Teng FZ, Rudnick RL, McDonough WF, Gao S, Tomascak PB and Liu YS. 2008a. Lithium isotopic composition and concentration of the deep continental crust. *Chemical Geology*, 255: 47–59
- Teng FZ, Dauphas N and Helz RT. 2008b. Iron isotope fractionation during magmatic differentiation in Kilauea Iki lava lake. *Science* 320: 1620–1622
- Teng FZ, Rudnick RL, McDonough WF and Wu FY. 2009. Lithium isotopic systematics of A-type granites and their mafic enclaves: Further constraints on the Li isotopic composition of the continental

- crust *Chemical Geology*, 262: 415–424
- Teng FZ, Li WY, Ke S, Marty B, Dauphas N, Huang S, Wu FY and Pouchon A. 2010a. Magnesium isotopic composition of the Earth and chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74: 4150–4166
- Teng FZ, Li WY, Rudnick RL and Gardner LR. 2010b. Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 300: 63–71
- Tipper ET, Louvat P, Capmas F, Galy A and Gaillet J. 2008. Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method. *Chemical Geology*, 257: 65–75
- Tomasack PB. 2004. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences. In: Johnson CM, Beard BL and Albarede F (eds). *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55: 153–195
- Tomasack PB, Tera F, Helz RT and Walker RJ. 1999. The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation: New measurements by multi-collector sector ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 907–910
- Tomasack PB, Langmuir CH, Roux PJJ and Shirey SB. 2008. Lithium isotopes in global mid-ocean ridge basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 1626–1637
- Urey HC. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc. (London)*: 562–581
- Vlastelic J, Koga K, Chauvel C, Jacques G and Toulou P. 2009. Survival of lithium isotopic heterogeneities in the mantle supported by HMU-lavas from Rurutu Island, Austral Chain. *Earth and Planetary Science Letters* 286: 456–466
- Walker AJ, Platzner I and Freedman PA. 1993. Isotope ratio measurement of lead, neodymium and neodymium-samarium mixtures, hafnium and hafnium-titanium mixtures with a double focusing multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8: 19–23
- Walker JA, Teipel AP, Ryan JG and Syracuse E. 2009. Light elements and Li isotopes across the northern portion of the Central American subduction zone. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 10: Q06S16. doi:10.1029/2009GC002414
- Watkins JM, DePaolo DJ, Huber C and Ryerson FJ. 2009. Liquid composition-dependence of calcium isotope fractionation during diffusion in molten silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73: 7341–7359
- Weyer S and Schwiders JB. 2003. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICP-MS. *Mass Spectrometry*, 226: 355–368
- Weyer S, Anbar AD, Brey GP, Munker C, Mezger K and Woodland AB. 2005. Iron isotope fractionation during planetary differentiation. *Earth and Planetary Science Letters* 240: 251–264
- Weyer S and Ionov DA. 2007. Partial melting and melt percolation in the mantle: The message from Fe isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 259: 119–133
- Weyer S, Anbar AD, Brey GP, Munker C, Mezger K and Woodland AB. 2007. Fe-isotope fractionation during partial melting on Earth and the current view on the Fe-isotope budgets of the planets (reply to the comment of Poirasson F and to the comment of Beard BL and Johnson CM on “Iron isotope fractionation during planetary differentiation” by Weyer S, Anbar AD, Brey GP, Munker C, Mezger K and Woodland AB). *Earth and Planetary Science Letters* 256: 638–646
- Weyer S, Anbar AD, Gerdes A, Gordon GW, Algeo TJ and Boyle EA. 2008. Natural fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 345–359
- Wiechert U and Halliday AN. 2007. Non-chondritic magnesium and the origins of the inner terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters* 256: 360–371
- Williams HM, McCammon CA, Peslier AH, Halliday AN, Teutsch N, Lévasseur S and Burg JP. 2004. Iron isotope fractionation and the oxygen fugacity of the mantle. *Science* 304: 1656–1659
- Williams HM, Peslier AH, McCammon C, Halliday AN, Lévasseur S, Teutsch N and Burg JP. 2005. Systematic iron isotope variations in mantle rocks and minerals: The effects of partial melting and oxygen fugacity. *Earth and Planetary Science Letters* 235: 435–452
- Wombacher F, Eisenhauer A, Heuser A and Weyer S. 2009. Separation of Mg, Ca and Fe from geological reference materials for stable isotope ratio analyses by MC-ICP-MS and double-spike TMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24: 627–636
- Wunder B, Meixner A, Romer RL, Feenstra A, Schettler G and Heinrich W. 2007. Lithium isotope fractionation between Li-bearing staurolite, clinica and aqueous fluids: An experimental study. *Chemical Geology*, 238: 277–290
- Xiao Y, Romer RL, Hoefs J and Meixner A. 2007. Li and B isotope characteristics of ultrahigh-pressure metamorphic rocks from Sulu, China. *Goldschmidt Conference abstract*
- Yang W, Teng FZ and Zhang HF. 2009. Chondritic magnesium isotopic composition of the terrestrial mantle: A case study of peridotite xenoliths from the North China craton. *Earth and Planetary Science Letters* 288: 475–482
- Young ED and Galy A. 2004. The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium. In: Johnson CM, Beard BL and Albarede F (eds). *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America, Washington D. C., 197–230
- Young ED, Tonui E, Manning CE, Schauble E and Macris CA. 2009. Spinell-olivine magnesium isotope thermometry in the mantle and implications for the Mg isotopic composition of Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 288: 524–533
- Zack T, Tomasack PB, Rudnick RL, Dalpe C and McDonough WF. 2003. Extremely light Li in orogenic eclogites: The role of isotope fractionation during dehydration in subducted oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* 208: 279–290
- Zhang HF, Debole E, Tang YJ and Ying JF. 2010. Melt/rock interaction in remains of re-fertilized Archean lithospheric mantle in Jiaodong Peninsula, North China Craton: Li isotopic evidence. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160: 261–277
- Zhao X, Zhang H, Zhu X, Tang S and Tang Y. 2010. Iron isotope variations in spinel peridotite xenoliths from North China Craton: Implications for mantle metasomatism. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 160: 1–14
- Zhu XK, Guo Y, O’Nions RK, Young ED and Ash RD. 2001. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula. *Nature* 412: 311–313
- Zhu XK, Guo Y, Williams RJ, O’Nions RK, Matthews A, Belshaw NS, Canters GW, Waal ECD, Weser U, Burgess BK and Sakato B. 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 200: 47–62