

若干金属稳定同位素体系的研究进展： 以中国科大实验室为例

黄方, 田笙谕

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

摘要: 多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的应用, 引发了金属稳定同位素分析技术的重大突破, 使得高精度测定众多金属元素的稳定同位素组成成为可能, 金属稳定同位素地球化学因此成为最近二十年来国际上最激动人心、发展最迅速的地球科学新兴领域。本文以中国科技大学金属稳定同位素实验室近年来在 Mg、Si、Ca、V、Zn、Cu、Ba 等体系的研究进展为例, 说明该领域的工作方法、重要问题和发展趋势。金属稳定同位素地球化学的主要功能是示踪物质迁移和地质过程。首先, 要根据 MC-ICP-MS 的特点, 建立高精度的分析方法。其次, 要研究同位素示踪的基本原理, 包括测定地球主要储库的同位素组成, 掌握同位素分馏机理。最后, 在前两项工作的基础上, 针对重要的地质问题开展应用。可以预见, 金属稳定同位素地球化学有良好的发展前景, 在地球科学乃至其他学科都有广泛的交叉和应用。

关键词: 金属稳定同位素; 多接收电感耦合等离子体质谱; 分析方法; 同位素示踪; 地球化学储库

中图分类号: P597 **文章编号:** 1007-2802(2018)05-0793-19 **doi:** 10.19658/j.issn.1007-2802.2018.37.105

Several Metal Stable Isotope Systems: Analytical Methods, Principles of Tracing, and Important Applications

HUANG Fang, TIAN Sheng-yu

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

Abstract: The application of multicollector-inductively coupled plasma mass-spectrometer (MC-ICP-MS) has resulted in big breakthroughs in analytical methods for metal stable isotopes (MSI). Many MSI can now be accurately measured. In the last 20 years, MSI geochemistry has become the most exciting and rapidly developing field in Earth sciences. Taking the progresses in studies on Mg, Si, Ca, V, Zn, Cu, and Ba isotopes in the MSI geochemistry laboratory in the University of Science and Technology of China as an example, this article reviews the methodology, important questions, and developing trends in the MSI geochemistry. The main application of the MSI geochemistry is to trace transport of materials and geological processes. For these purposes, we firstly need to take advantage of the MC-ICP-MS to develop high-precision analytical methods. Secondly, we need to study the principles of using the MSI as geochemical tracers, including determining the isotope compositions of the main reservoirs and understanding mechanisms of isotope fractionation. And thirdly, we can apply the MSI geochemistry to important geological problems based on advances in the methods and principles. We can see the promising future of the MSI geochemistry given the wide applications into geosciences and multi-disciplinary studies.

Key words: metal stable isotopes; MC-ICP-MS; analytical methods; isotope tracing; geochemical reservoirs

1947年, Urey (1947)、Bigeleisen 和 Mayer (1947) 发表了关于稳定同位素分馏原理的论文, 开

启了稳定同位素地球化学研究的先河。长久以来, 尽管元素周期表中有 51 个元素拥有两个及以上的

稳定同位素,但因它们大部分是金属元素,其同位素组成无法用传统的质谱仪精确测量。因此,上世纪稳定同位素地球化学的研究范围主要集中在可以利用气体质谱仪测量的 H、C、N、O、S 体系上,它们被称为传统稳定同位素。进入 21 世纪,由于质谱技术的发展,在多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)和新一代热电离质谱仪(TIMs)上准确测定大多数稳定同位素体系成为了可能。因为这些稳定同位素体系并非如传统稳定同位素体系一样只能在气体质谱仪上测定,这些同位素被称为非传统稳定同位素。又由于这些体系主要是金属元素(除 Si、Se 和 Te 外),故也把它们简称为金属稳定同位素。

过去 20 年来,金属稳定同位素在天体化学(Zhu *et al.*, 2001; Burkhardt *et al.*, 2014; Bourdon *et al.*, 2018)、地幔演化(Zhu *et al.*, 2002; Tang *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2016)、地壳形成(Foden *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2016; Greber *et al.*, 2017; Xu *et al.*, 2017)、环境和生态(Chen *et al.*, 2009; Thapalia *et al.*, 2010; Song *et al.*, 2011)、矿床(Graham *et al.*, 2004; Wilkinson *et al.*, 2005; Rouxel *et al.*, 2008)、生物地球化学(Planavsky *et al.*, 2014a, 2014b; Stylo *et al.*, 2015; Stüeken, 2017)、海洋和大气(Zhu *et al.*, 2000; Anbar and Rouxel, 2007; Rasbury and Hemming, 2017)等领域得到广泛的应用,越来越受到人们的重视,已成为地球科学领域最具活力的新兴学科之一。近年来,得益于国家对地球科学学科的重视和投入,我国的地球化学工作者在这一领域也取得了长足的进步,在同位素分馏的理论研究(Li *et al.*, 2009; Li and Liu, 2010; Huang *et al.*, 2013)、示踪俯冲碳循环(Yang *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2015a; Tian *et al.*, 2016)、岩石圈地幔的演化(Tang *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2012)、岩浆和热液矿床(Wang *et al.*, 2011b; 王跃和朱祥坤, 2012; Zhu *et al.*, 2016a)等重要问题上,都取得了国际瞩目的成果。

金属稳定同位素地球化学核心问题有 3 个:①高质量的同位素分析方法,这是开展研究的前提;②同位素示踪原理,包括查清重要储库的同位素组成和同位素分馏机理,这是理解同位素数据的钥匙;③应用金属稳定同位素示踪地球化学过程,这是该领域研究的最终目标。中国科技大学的相关团队起步相对较晚,但进展较快。2013 年 9 月,中国科技大学的中科院壳幔物质与环境重点实验室安装了 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 Neptune plus 型 MC-ICP-MS。我们在此基础上建立

了金属稳定同位素地球化学实验室,在这 3 个核心问题上开展了系统深入的研究,取得了一系列重要成果。本文聚焦该实验室关注的几个同位素体系,综述该实验室的最新进展、存在的问题以及未来的方向。因为金属稳定同位素地球化学的研究成果日新月异,本文的综述肯定有疏漏甚至是不当之处,敬请读者批评指正。

1 分析方法

MC-ICP-MS(多接收电感耦合等离子体质谱仪)是一种具有多个接收器(检测器)的等离子体质谱仪,可用来测定高精度的同位素组成,被广泛应用于地球化学、地质年代学和宇宙化学等领域。具有代表性的最新仪器有美国 Thermo-Fisher Scientific 公司的 Neptune Plus 和英国 Nu Instruments 公司的 Nu Plasma III 及 Nu 1700。

MC-ICP-MS 最大的优势是利用 Ar 等离子体来离子化样品,离子源的温度极高(~8000 K),因此能够电离所有金属元素,这个特点对那些无法用电离质谱进行分析的同位素体系(如 Ti、Si 等)特别重要。样品通过进样系统,在石英炬管中被 Ar 等离子体高温电离,离子通过样品锥和截取锥,被离子透镜聚焦之后进入高真空的质量分析器,只有特定质荷比(m/z)的离子能够通过质量分析器进入多接收器(检测器)。检测器将接收到的离子转换成电子脉冲,完成积分或脉冲计数分析。MC-ICP-MS 最主要的特点是具有双聚焦系统的扇形磁场和虚拟放大器功能。双聚焦扇形磁场可以使得接收器同时接收同位素信号,降低背景值,使高真空下离子传输非常稳定,具有极高分辨率(可达~10000),还能保持平坦的峰形。虚拟放大器则可以有效避免放大器的增益偏差对同位素测量的影响。因此,MC-ICP-MS 具有电离效率高、稳定性好、灵敏度高、仪器质量分馏效应可精准校正等优点,是进行高精度同位素比值测定的必备仪器,为金属稳定同位素地球化学研究所必需。

人们通常用样品与标准的同位素比值的相对千分差(‰)来表示稳定同位素组成,即 δ 值,定义式如下:

$$\delta^X M = 1000 \times \left[\left(\frac{X M / Y M}{(X M / Y M)_{\text{标准}}} - 1 \right) \right] (\text{‰})$$

式中, $X M / Y M$ 指的是元素 M 的质量数分别为 X 和 Y 的同位素的摩尔比值。本文涉及的同位素体系表达方式为: $\delta^{26} \text{Mg}$ ($X = 26, Y = 24$), $\delta^{30} \text{Si}$ ($X = 30, Y = 28$), $\delta^{44} \text{Ca}$ ($X = 44, Y = 40$), $\delta^{51} \text{V}$ ($X = 51, Y = 50$), $\delta^{56} \text{Fe}$ ($X = 56, Y = 54$), $\delta^{65} \text{Cu}$ ($X = 65, Y = 63$), $\delta^{66} \text{Zn}$ ($X = 66, Y = 64$)。

= 66, Y = 64), $\delta^{137}\text{Ba}$ (X = 137, Y = 134)。

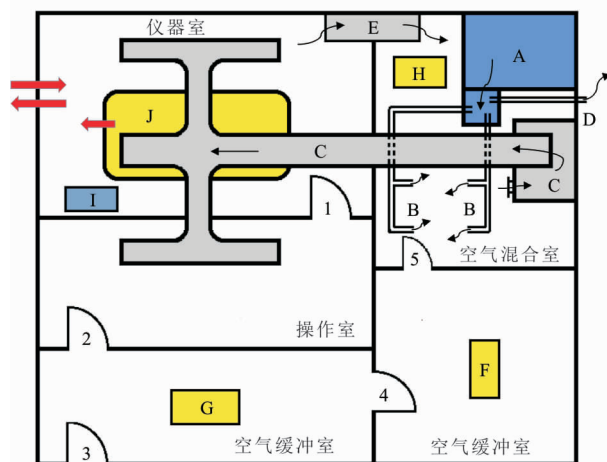
要产出高质量的金属稳定同位素数据,必须合理搭配实验室工作人员,精心维护 MC-ICP-MS,保持仪器状态稳定可靠。样品要经过高度的化学纯化,因此要有高效率、低本底的超净实验室。超净实验室的洁净要求比较特殊,实验室内没有裸露的金属材质,洁净度必须达到设计要求。日常维护包括实验流程的严格规范、实验人员的定期操作和安全培训、各体系全流程空白的长期监测等。其中对安全设施(如紧急淋浴、洗眼器、灭火器、针对所用化学试剂的各类应急药品等)的定期检查是确保实验室正常运行的必要条件。对于 MC-ICP-MS 实验室,除了满足仪器安装的承重、电源、气压、洁净度等硬件设施,环境温度、湿度的控制也会直接影响所测数据的质量。

MC-ICP-MS 具有电离能力强、灵敏度高的优点,但其稳定性易受多种因素的干扰破坏(Albarède *et al.*, 2004; Rehkämper *et al.*, 2001; Yang, 2009)。前人已经详细讨论了仪器参数、酸度、浓度不匹配和基质效应等因素对金属稳定同位素测量的影响,并提出了具体的解决方案(Galy *et al.*, 2001; André *et al.*, 2004; Fontaine *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2009a; Wang *et al.*, 2011a; Barling and Weis, 2012; An *et al.*, 2014; Teng and Yang, 2014)。我们在测量过程中进一步发现,仅仅关注这些因素还不足以确保高精度的同位素测量,保持室温的稳定同样非常重要。

中国科学技术大学壳幔物质与环境重点实验室的所在地安徽省合肥市,属亚热带季风性气候。在春季和秋季,室外温度变化明显(早晚温差可达 14 °C),会对仪器间的室温产生显著影响(Zhang *et al.*, 2018)。以 Mg 同位素为例,我们对近几年测量的纯溶液国际标样(DSM-3)的结果进行了统计,并与当时的温度记录进行了对比,以定量考察室温变化可能带来的影响。结果发现,实验室的空调对外界温度变化的响应不够灵敏。当室外快速降温时,空调的功率不能随之变化,会导致制冷功率过高,室温快速下降。当室温低于设置温度下限(如 19.8 °C)时,空调停止工作,仪器间的制冷效率突然降低。之后,MC-ICP-MS 产生的热量开始在仪器间内积累,室温快速升高。当室温高于设置温度上限(20.5 °C)时,空调开始工作,制冷效率骤增,室温快速下降。这一过程在春秋季节会反复出现,导致仪器间室温振荡。其根本原因还在于空调的功率固定,不能保持制冷效率与室外温度变化的匹配。室

温在 20 min 内振荡 0.7 °C,标样结果的离散程度较大,反映仪器的稳定性下降。测量结果 $\delta^{26}\text{Mg} = 0.00\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$ (2SD, $n = 42$),不能满足研究一些地质过程的精度要求($\delta^{26}\text{Mg}$ 的 2SD 小于 0.05‰)。

我们通过设置混合间来改进温控系统(图 1)。空调(图 1A)保持稳定功率工作,产生的冷空气不直接通入仪器间,而是先通过一系列导管通入混合间(图 1B),多余的冷气将通过导管通向室外(图 1D)。这些导管在混合间或者室外的出口设置了可自由旋转的挡板,用来渐变调节进入混合间的冷空气流量(图 1B、1D)。混合间还设置有 2 个辅助空调(图 1F 和 1G)和 1 个电暖气片(图 1H),能够进一步调节混合间内的空气温度,更好的匹配室外温度变化。调整好的净化空气将从混合间通过管道(图 1C)输送到仪器间,在仪器间进行热量平衡。改进后的温度控制系统实现了小于 0.2 °C/h 的室温变化。在此基础上, Mg 同位素测量结果明显改善, $\delta^{26}\text{Mg} = 0.00\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$ (2SD, $n = 35$)。由此可见,室温稳定对于获取高精度的 Mg 同位素测量数据有很大的帮助,并对于其他金属稳定同位素体系可能同样重要。



1 到 5 代表不同房间的人口。A-中央空调,主要产生冷气的机器;B-空气导管,将冷气通入空气混合间;C-空气管道,将调节好的空气输送到仪器间;D-空气导管,将多余的冷气将直接通向室外;E-空气通道,将仪器间的空气输送到混合间;F 和 G-两个辅助空调;H-电暖气片;I-温度记录仪;J-MC-ICP-MS,工作时是个稳定的放热源。黑色箭头代表气流流向,红色箭头代表可能的热通量。图件据 Zhang 等(2018)

图 1 中国科学技术大学壳幔物质与环境重点实验室温度控制系统示意

Fig.1 Sketch of temperature control system of CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments in USTC

高质量的化学提纯流程是实现高精度测量的必要保证。因为 MC-ICP-MS 对溶液性质非常敏感,为获得稳定的仪器状态和可以精确校正的仪器分馏,进入质谱仪测量的样品必须经过高度纯化,以减少其他杂质的干扰。此外,化学提纯过程中,轻重同位素在离子树脂上的吸附能力有差异,为了避免提纯时产生的同位素分馏,要求回收率尽可能达到 100%,或者利用双稀释剂法校正提纯产生的分馏。

2 同位素示踪原理

2.1 重要储库的同位素组成

金属稳定同位素的主要作用是用来示踪物质的来源和地球化学过程,因此需要系统了解地球化学储库和同位素分馏机理。主要储库包括:各类陨石、陆壳(上陆壳和下陆壳)、洋壳(新鲜的和蚀变的)、地幔(亏损的和富集的)、海水(浅层的和深层的)、河水(不同流域)、洋底沉积物(碳酸盐和硅酸盐)等等。稳定同位素在动力学和热力学过程可以产生显著的分馏,定量或定性的理解其分馏机理是解读同位素数据的钥匙。十几年来,储库和机理的研究始终是金属稳定同位素地球化学的前沿科学问题,实验室测定了一些重要储库的组成,包括:

①陨石的 V 同位素组成。Xue 等(2018)新获得的数据显示,L 群普通球粒陨石($n=11$, 陨石岩石类型涵盖 3-6 型)的 $\delta^{51}\text{V}$ 值在 $-1.76\text{‰}\pm 0.05\text{‰}$ 到 $-1.08\text{‰}\pm 0.06\text{‰}$ 之间,除了 L3 型陨石 Xinglongquan 外($\delta^{51}\text{V} = 1.76\text{‰}\pm 0.05\text{‰}$),其余样品的 $\delta^{51}\text{V}$ 值为 $-1.05\text{‰}\sim -1.35\text{‰}$,与最新报道的球粒陨石 V 同位素组成区间一致(Nielsen *et al.*, 2018)。

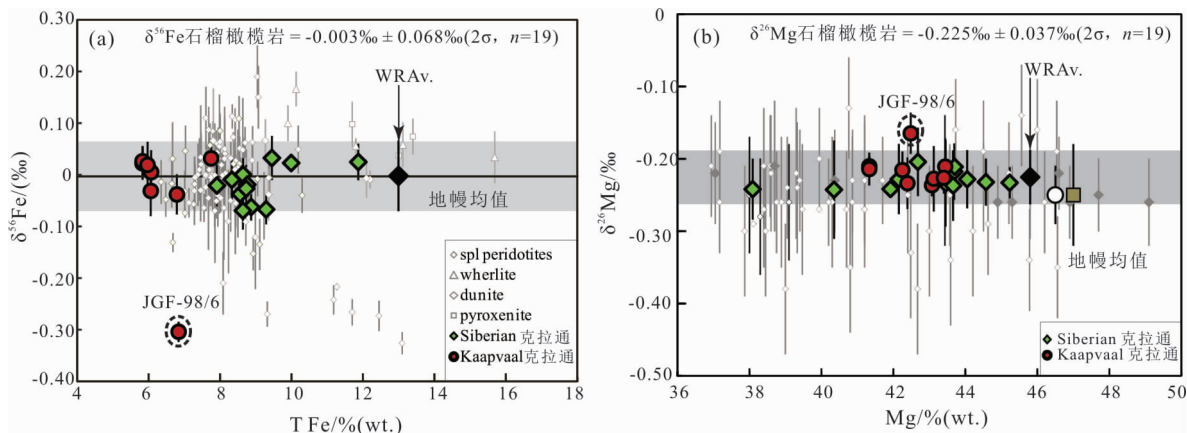
②大陆上地壳的 Fe 和 Ba 同位素。黄土的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 可以代表上地壳的平均 Fe 同位素组成,结果为 0.09‰ (Gong *et al.*, 2017)。大陆上地壳平均 $\delta^{137}\text{Ba}$ 为 $0.00\text{‰}\pm 0.03\text{‰}$ ($2\text{SD}/\sqrt{n}$, $n=71$)(Nan *et al.*, 2018),相对海水组成偏轻。

③大陆下地壳的 Ba 同位素。下地壳麻粒岩包体的 $\delta^{137}\text{Ba}$ 值总体变化很大,高达 1.57‰ 。下地壳具有极不均一的 Ba 同位素组成,若这些具有异常 Ba 同位素特征的下地壳物质通过俯冲或拆沉作用进入地幔,会造成局部地幔的 Ba 同位素组成不均一。

④上地幔的 Mg-Fe-V 同位素。我们对南非 Kaapvaal 和俄罗斯 Siberian 克拉通的石榴橄榄岩及其中共存的单矿物进行了高精度的 Mg-Fe 同位素分析。结果发现浅部和深部上地幔的 Mg-Fe 同位素组成之间并不存在明显的差异(图 2),此次研究将我们对上地幔同位素组成的了解从 60 km 拓展到 180 km(An *et al.*, 2017)。

我们测量了来自蒙古中部 Tariat 区域的地幔橄榄岩和不同时代的科马提岩的 V 同位素组成。结果显示地幔橄榄岩和科马提岩的 V 同位素组成在分析误差范围内一致,从而估算出硅酸盐地球的 $\delta^{51}\text{V}$ 为 $-0.89\text{‰}\pm 0.10\text{‰}$ (2SD , $n=22$)。这是目前国际上最好的估计值。

⑤洋壳的 V-Si 同位素。我们测量了来自洋中脊和弧后盆地、具有不同化学成分的新鲜岩浆岩(玄武岩到英安岩组分)和来自东太平洋隆起附近的洋壳钻孔剖面的蚀变玄武岩和辉长岩(IODP site 1256)(Wu *et al.*, 2018)。MORB 的平均 $\delta^{51}\text{V}$ 为

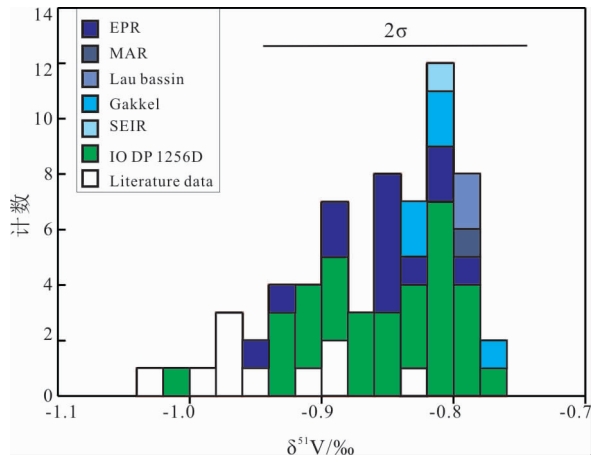


彩色点为本次研究所测样品数据,小空心点和灰色实心点为文献中已发表的各种地幔捕虏体(尖晶石橄榄岩、二辉岩/辉石岩、纯橄岩等)的 Mg 和 Fe 同位素数据。据 An 等(2017)

图 2 来自 Kaapvaal 和 Siberian 古老克拉通石榴橄榄岩的 Mg 和 Fe 同位素组成

Fig.2 Mg and Fe isotopic compositions of garnet peridotites from the Kaapvaal and Siberian cratons

-0.84‰±0.10‰ (2SD, n = 22)。同时,新鲜洋中脊岩浆岩和弧后盆地玄武岩具有均一的钒同位素组成(δ⁵¹V 均值为-0.84‰±0.10‰, 2SD, n = 22),重于上地幔(δ⁵¹V 值为-0.89‰±0.10‰)。蚀变洋壳剖面(IODP site 1256)的 δ⁵¹V 值变化范围是-1.01‰~-0.77‰,和新鲜洋中脊玄武岩的变化一致(图 3)。这说明洋壳的低温和高温热液蚀变过程都不产生显著的 V 同位素分馏。因此洋壳可能具有均一的 V 同位素组成,其平均值为-0.85‰±0.11‰(2SD, n = 53),且不受蚀变作用的影响。



EPR-东太平洋穹窿洋中脊玄武岩;MAR-中大西洋穹窿洋中脊玄武岩;Lau basin-劳盆地弧后盆地玄武岩;Gakkel-加克洋脊洋中脊玄武岩;Literature data-洋中脊玄武岩数据来自 Prytulak 等(2013)。据 Wu 等(2018)

图 3 洋中脊玄武岩、弧后盆地玄武岩和蚀变洋壳(IODP Site 1256) V 同位素组成直方统计图

Fig.3 The histogram of V isotopic compositions of MORB, BABB, and altered oceanic crust (AOC) from IODP Site 1256

Si 是蚀变洋壳中的主要元素。目前也没有关于蚀变洋壳 Si 同位素组成的报道,因此我们测定了东太平洋国际大洋钻探 1256 钻孔岩心样品的 Si 同位素组成。结果发现,虽然钻孔的岩性、蚀变温度和反应的水岩比都不相同,但样品的 Si 同位素组成变化范围不大(δ³⁰Si 值为-0.38‰~-0.27‰),与 MORB 的 δ³⁰Si 基本一致(-0.27‰±0.06‰, 2SD)(Yu *et al.*, 2018)。

2.2 分馏机理

分馏机理是解读同位素数据的钥匙,更是同位素地球化学的基石。人们可以用理论计算、实验模拟和实际样品观测来研究分馏机理。对于自然界因为化学平衡产生的热力学分馏和扩散产生的动力学分馏,可以结合自然样品观测得到经验理解,通过实验地球化学标定分馏系数或者扩散系数,也可以通过理论计算来估计。目前实验室以实际样

品观测和第一性原理计算为主,实验研究分馏机理的工作尚在进行中。

同位素平衡分馏是由处于热力学平衡的两相之间同位素替换造成的能量差异不同引起的。Urey 模型(或者 Bigeleisen-Mayer 公式)是稳定同位素地球化学的基石(Bigeleisen and Mayer, 1947; Urey, 1947)。在简谐振动和刚性转动近似下,Urey 模型通过配分函数形式,提出了计算同位素交换反应平衡常数的方法。根据平衡常数与吉布斯自由能的关系,平衡常数可以表达成体系同位素替换前后的配分函数比值,而通常所关心的同位素平衡分馏系数可以表达成平衡常数的对数。据 Bigeleisen-Mayer 公式,在简谐近似下,某一相 A 中某元素轻重同位素替换前后的简约配分函数比 β_A 可以表达成:

$$\beta_A = \frac{Q_h}{Q_l} = \prod_i^{3N} \frac{u_{ih}}{u_{il}} \frac{e^{-\frac{1}{2}u_{ih}}}{1 - e^{-u_{ih}}} \frac{1 - e^{-u_{il}}}{e^{-\frac{1}{2}u_{il}}} \quad (1)$$

其中,

$$\mu_{ihoril} = \hbar\omega_{ihoril}/k_B T \quad (2)$$

式中, h 代表重同位素, l 代表轻同位素, h 是普朗克常数, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是温度(K), ω_{ih or il} 代表重同位素或轻同位素取代后体系的振动频率。两相 A 和 B 之间的某个同位素平衡分馏系数(10³lnα) 则为:

$$\Delta_{A-B} = 10^3 \ln\alpha_{A-B} = 10^3 \ln\beta_A - 10^3 \ln\beta_B \quad (3)$$

只要知道一个物质轻重同位素替换后的振动频率(或声子谱),就可以通过 Bigeleisen-Mayer 公式求得其简约配分函数比,算出多个物质的简约配分函数比后,从而得到其中任意两相直接的同位素平衡分馏系数。

物质的声子谱计算是同位素平衡系数计算的关键。近年来,随着计算机技术的飞速发展,基于量子力学和密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的第一性原理计算被广泛地应用于研究材料的各种物理和化学性质,包括其几何结构、电子结构、热力学性质、光学性质等,当然,也包括材料的声子谱。密度泛函理论建立在由 Kohn 和 Hohenberg 所证明的两个基本数学定理以及由 Kohn 和 Sham 在 1960 年代中期所推演出的一套方程的基础上。它提供了求解复杂体系(多原子体系)的量子力学薛定谔方程的新思路,基于密度泛函理论的第一性原理计算具有无可比拟的优势,如计算过程实际在求解量子力学方程,不需要任何经验参数,完全“从头计算”。

近年来,我们利用第一性原理计算了大量硅酸

盐和碳酸盐矿物的声子谱,计算结果能够准确地预测实验仅有的测量值,如通过拉曼和红外光谱测量得到的振动频率,并进一步得到了地壳和地幔矿物之间的主要元素体系(Mg、Si、Ca、O等)的同位素以及V同位素吸附时的平衡分馏系数(Huang *et al.*, 2013, 2014; Feng *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2015; Qin *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017a, 2017b),熔体中同位素的扩散系数(Liu *et al.*, 2018)。这些工作为相关的金属稳定同位素地球化学的应用奠定了重要基础。

3 重要应用

金属稳定同位素的应用极其广泛。在获得高质量的同位素数据、掌握了示踪机理后,金属稳定同位素开始发挥出革命性的作用,在从天体化学、岩石地球化学到环境地球化学,甚至生物学、物理学等其他领域,开始展现其美好的应用前景。现在只是开始,或者说开始的开始。本文在此总结我们在岩浆洋过程、岩浆作用、壳幔演化、矿床成因、环境地球化学等领域的一点进展。

3.1 利用Ca同位素制约月球演化

月球的形成经历过月球岩浆海的结晶分异阶段,在不同深度,从岩浆海中结晶出的含Ca矿物组合会发生变化。从橄榄石、斜方辉石到单斜辉石和斜长石,Ca的晶体化学环境有很大的不同,矿物间可以有大的Ca同位素分馏,因此月球岩浆海的结晶过程可能会产生Ca同位素的不均一。由于固体月球缺少后期的板块构造运动,Ca同位素的分馏可以保存下来,作为约束月球早期演化的有力工具。

为了定量估计月球岩浆海结晶过程与Ca同位素分布的关系,我们基于已有的月球岩浆海结晶模型(Elkins-Tanton *et al.*, 2011),结合第一性原理计算得到了Ca同位素的平衡分馏系数(Zhou *et al.*, 2016),模拟了岩浆海结晶过程中固体月球Ca同位素的分布。模拟结果表明,月球斜长岩壳的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 比平均月球低0.09‰~0.11‰,略小于当前Ca同位素的分析精度(0.10‰~0.15‰)(Kang *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2016b),而斜长岩月壳和月幔间的Ca同位素组成差异可达0.33‰~0.26‰,说明固体月球可能存在显著的Ca同位素不均一。

3.2 地球岩浆洋的成分

地球最初形成于炙热的岩浆洋。由于放射性元素的衰变热、高速物质的聚集和地核向下沉降而产生的热能,地球增生之初形成了直径几千公里的岩浆洋。岩浆洋的冷却和演化进一步形成了地球最原始的地幔和地壳。对岩浆洋的研究,只能通过

理论和实验模拟来实现。而岩浆洋演化时是否产生地球化学不均一,这种特征能否保存到现在,这一直是人们关注的问题。前人通过对比陨石和硅酸盐地球的Si同位素组成来制约地核的Si含量(Georg *et al.*, 2007; Fitoussi *et al.*, 2009),而硅酸盐地球的Si同位素组成主要来自于对玄武岩和橄榄岩的测量。不均一的地幔对于估计地核中Si的含量可能有很大影响,因此硅酸盐地球的Si同位素组成是否均一就特别值得关注。

理论上推测,如果岩浆洋中结晶硅酸盐矿物时产生来了显著的Si同位素分馏,而且这个分馏保存在后期冷却的地幔中,那么利用表层的地幔岩石来制约全地幔(硅酸盐地球)就会出现这个问题。为了制约在核、幔分异的温压条件下,Si同位素在熔体和硅酸盐矿物间是否存在显著分馏的问题,Huang等(2014)运用量子化学计算方法,研究了地幔中多个重要硅酸盐矿物之间的平衡分馏的方向和尺度,评估了在3000 K和高于25 GPa条件下,橄榄石、瓦兹利石(wadsleyite, $^{\text{VI}}\text{Mg}_2^{\text{IV}}\text{SiO}_4$)、林伍德石(ringwoodite, $^{\text{VI}}\text{Mg}_2^{\text{IV}}\text{SiO}_4$)、单斜辉石、斜方辉石、镁铝榴石、镁铁榴石、含镁钙钛矿之间的Si同位素平衡分馏系数。计算结果显示,Si同位素在辉石、橄榄石和镁铝榴石间的平衡分馏可忽略不计,但橄榄石和其同质异形体之间(橄榄石-瓦兹利石、橄榄石-林伍德石)却非常显著。此外,如果硅酸盐矿物中Si的配位数不同,则它们间也会有显著的Si同位素平衡分馏,例如含镁钙钛矿(Si配位数为6)和橄榄石同质异形体(Si配位数为4)之间的情况。总体而言,在各矿物相间的Si同位素达到平衡状态时, $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ 值在地幔矿物中的变化顺序为:橄榄石>辉石>瓦兹利石>镁铁榴石>林伍德石>含镁钙钛矿。

该计算结果预测,即使在深部地幔的高压高温条件下,地幔矿物间仍然存在显著的Si同位素分馏。例如,钙钛矿 vs. 林伍德石、镁铁榴石 vs. 辉石以及橄榄石 vs. 它的同质异形体(瓦兹利石和林伍德石)之间。另一方面,硅酸盐熔体的Si配位数会随着压力的增大而增大,说明硅酸盐熔体和金属间的Si同位素分馏会受压力的影响,二者之间的Si同位素分馏系数可能会随压力的增加而减小。由于富集钙钛矿的地幔和剩余熔体中Si的配位数是不同的,二者在下地幔区域会发生Si同位素分馏。假设这种岩浆海冷却时产生的原始Si同位素特征,在地质历史时期以来尚未被后期过程破坏或者是部分地被保留下来,那么显著的Si同位素不均一性就会

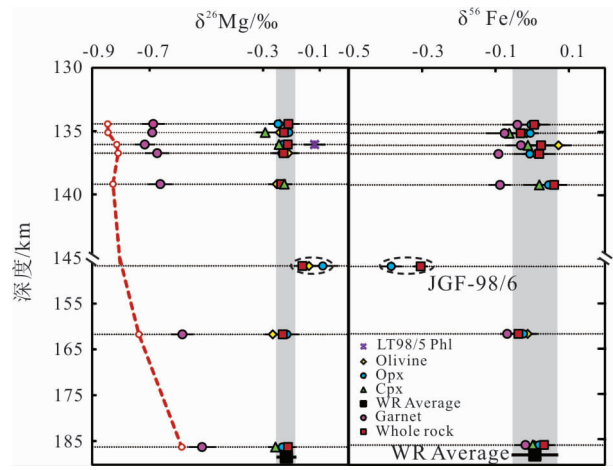
在上地幔和下地幔之间存在,进而影响对地幔 Si 同位素组成的估计。

3.3 地幔的熔融和交代

3.3.1 地幔的 Mg-Fe 同位素组成 Mg 和 Fe 是地幔的主要元素,可以有效地指示地幔演化和深部过程。因为 Fe 同位素的分馏和氧化还原过程有关,而 Mg 同位素则对氧逸度的变化不敏感,因此二者结合可以更好的示踪地幔的演化过程。已有研究表明,岩浆结晶分异、地幔部分熔融、地幔交代、流体出溶以及化学/热扩散等过程中均会发生 Fe 同位素的分馏。虽然 Mg 同位素对于地幔熔融和结晶分异过程不太敏感,但是风化和扩散过程则可能产生 Mg 同位素分馏 (Beard and Johnson, 2004; Heimann *et al.*, 2008; Williams *et al.*, 2009; Weyer and Seitz, 2012; Poitrasson *et al.*, 2013; 朱祥坤等, 2013; 何永胜等, 2015; Macris *et al.*, 2015; 曹辉辉等, 2016)。实际上,结合多个稳定和放射成因同位素体系,可以对地球化学过程有更好的制约。

研究橄榄岩捕掳体可以对岩石圈地幔的性质进行直接观测,避免了岩浆分异演化过程以及风化过程对同位素分馏所产生的影响。我们发现来自 Kaapvaal 和 Siberia 两个古老克拉通的石榴橄榄岩全岩具有均一的 Mg 和 Fe 同位素组成,而且随深度的增加,石榴子石与其他单矿物如橄榄石、斜方辉石之间的 Mg 同位素分馏程度逐渐降低 (图 4)。这说明尽管压力增大会使得同位素分馏程度增加,但温度升高对同位素分馏程度的抑制作用要超过压力效应,因此表现为矿物之间的 Mg 同位素分馏逐渐减小,与理论预测结果一致 (Huang *et al.*, 2013)。来自于 Kaapvaal 的 Jagersfontein 地区的石榴橄榄岩 JGF-98/6 具有比其他样品更重的 Mg 同位素和明显更轻的 Fe 同位素组成,很可能是橄榄岩与高度演化的硅不饱和熔体反应的产物。在目前的分析精度下 ($2SD \leq 0.05\text{‰}$),我们可以很明显的分辨出这种交代作用对 Mg 同位素的影响。

3.3.2 熔体-橄榄岩反应导致地幔的 Zn 同位素分馏 地幔是 Zn 的主要储库,地幔矿物的 Zn 含量可以从几十微克到几千微克,Zn 同位素在地幔地球化学中具有重要的应用。硅酸盐矿物和尖晶石是 Zn 的主要寄主矿物,而硫化物 (~99% 为 Cu-Fe-Ni-S) 几乎不含 Zn。因此,地幔中 Zn 同位素的地球化学行为主要受控于硅酸盐矿物和尖晶石。清楚掌握地幔过程中 Zn 同位素的分馏机制是利用 Zn 同位素解决地幔问题的前提条件。前人通过对橄榄岩



阴影区域代表全岩样品的平均 Mg 和 Fe 同位素组成。红色虚线代表根据石榴子石和橄榄石的平衡同位素分馏值计算而得的石榴子石的 Mg 同位素组成,该平衡同位素分馏值为理论计算的结果 (Huang *et al.*, 2013)。

图 4 Kaapvaal 克拉通石榴橄榄岩全岩及单矿物所代表的上地幔 (134~186 km) 的 Mg 和 Fe 同位素组成。

Fig.4 Mg-Fe isotopic compositions of whole rocks and minerals as a function of depth (134~186 km) in the Kaapvaal craton

包体的 Zn 同位素研究,获得两种截然相反的结论: ①部分熔融 (高达 50%) 不会导致橄榄岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的变化 (变化范围 $\leq 0.06\text{‰}$); ②部分熔融 ($>30\%$) 能够导致橄榄岩显著的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的变化 ($\sim 0.16\text{‰}$)。除了部分熔融,交代作用也是导致地幔化学成分变化的主要因素,但尚无研究详细探讨地幔交代过程中 Zn 同位素的分馏行为。为此,我们测定了意大利南阿尔卑斯造山带 IVZ 地区地体橄榄岩 ($\sim 3 \text{ km}^2$) 的稀土元素含量和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 。橄榄岩样品包括二辉橄榄岩、方辉橄榄岩和纯橄岩,记录了地幔部分熔融和交代作用过程。相比火山岩中的橄榄岩包体,地体橄榄岩的优点在于: ①元素和同位素信息不会受到火山熔岩-橄榄岩反应的影响; ②可以原位观察地幔过程和不同岩性的结构关系。

稀土元素结果和计算模拟显示,二辉橄榄岩可以由原始地幔成分的橄榄岩经过小于 15% 的分离熔融形成。二辉橄榄岩具有相对均一的 Zn 同位素组成,且 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与地幔熔融指标 Al_2O_3 、 $\text{Mg}^\#$ 和 $(\text{La}/\text{Nd})_{\text{PM}}$ 不存在明显的相关性,说明小于 15% 的地幔熔融不会导致地幔橄榄岩 Zn 同位素组成的明显变化。方辉橄榄岩和纯橄岩不是“纯”的部分熔融产物,它们受到了来自深部石榴子石相地幔熔体的交代作用。它们具有显著升高的 $\delta^{66}\text{Zn}$,说明在熔体-橄榄岩反应过程中,Zn 同位素发生了显著的分馏。

模拟结果显示,深部熔体和二辉橄榄岩的混合作用解释不了方辉橄榄岩和纯橄岩偏重的 Zn 同位素组成。

因此,我们提出方辉橄榄岩和纯橄岩的高 $\delta^{66}\text{Zn}$ 是由于在熔体-橄橄榄岩反应过程中,Zn 同位素的动力学扩散分馏所致(Huang *et al.*, 2018a)。在这个过程中,由于橄橄榄岩的 Zn 含量高于深部熔体的 Zn 含量,Zn 顺着化学势由橄橄榄岩向熔体扩散。轻的 Zn 同位素(^{64}Zn)比重的 Zn 同位素(^{66}Zn)扩散快,更多的 ^{64}Zn 扩散进入到熔体相,导致固相方辉橄橄榄岩和纯橄岩具有偏重的 Zn 同位素组成和偏低的 Zn 含量。根据扩散模型,我们计算估计得到橄橄榄石的 β_{Zn} (动力学分馏系数)为 0.05~0.06。

3.3.3 地幔交代过程中 Cu 同位素分馏 Cu 是亲硫的过渡族金属元素,在岩石中主要受硫化物控制(Lee *et al.*, 2012; Wang and Becker, 2015)。在自然界中,Cu 可以呈现三个价态(0,+1,+2),对氧逸度的变化比较敏感(Zhu *et al.*, 2002; Ehrlich *et al.*, 2004)。实验研究证实,氧化还原反应能够产生显著的 Cu 同位素分馏(在 25 °C 时, $\delta^{65}\text{Cu}$ 变化可达 ~4.0‰),且 Cu^{2+} 比 Cu^+ 富集重 Cu 同位素(^{65}Cu)(Zhu *et al.*, 2002; Ehrlich *et al.*, 2004)。因此,Cu 同位素有可能示踪高温下硫化物的地球化学行为和地幔氧逸度变化。为了实现这些目的,我们必须清楚掌握硫化物与共生硅酸盐/氧化物之间的 Cu 同位素分馏机制,以及研究地幔交代过程中 Cu 同位素的分馏行为。

针对以上问题,我们分析了意大利阿尔卑斯地体中的橄橄榄岩样品(图 5)。结果发现:①相比硅酸盐/氧化物,硫化物富集轻 Cu 同位素(^{63}Cu)。硫化物分离结晶会导致残余岩浆富集 ^{65}Cu ,而硅酸盐/氧化物分离结晶不会导致 Cu 同位素分馏;②富集 ^{63}Cu 的硫化物熔体交代会导致橄橄榄岩富集 ^{63}Cu 和 Cu;③在氧逸度较低的情况下,硅酸盐熔体渗透会导致富集 ^{63}Cu 的硫化物分解,致使橄橄榄岩相对富集 ^{65}Cu 和亏损 Cu;④在氧逸度较高的情况下,氧化的熔/流体交代会导致硫化物发生氧化分解反应,优先淋滤出 ^{65}Cu ,致使橄橄榄岩亏损 ^{65}Cu 和 Cu。

3.3.3 利用 Ca 同位素示踪深部碳循环 Ca 在地壳丰度中排在第五位,是仅次于 Fe 的主要元素,也是地幔的主要造岩元素。由于 Ca 是生物碳酸盐的主要元素,Ca 同位素在低温和生物地球化学方面得到了极其广泛的应用,而在高温地球化学研究中的应用尚处在起步阶段,目前聚焦的问题主要有:

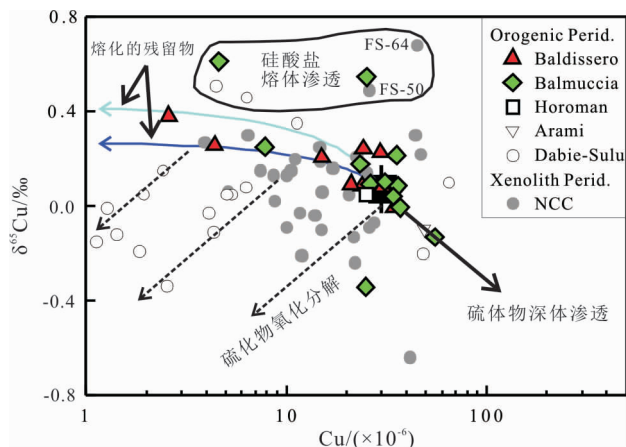


图 5 造山带和包体橄橄榄岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 和 Cu 图解

Fig.5 $\delta^{65}\text{Cu}$ vs. Cu of orogenic and xenolith peridotites.

①全硅酸盐地球的 Ca 同位素组成;②部分熔融过程是否会导致 Ca 同位素分馏;③富钙矿物间的 Ca 同位素分馏机制;④Ca 同位素示踪俯冲碳酸盐再循环。过去十年的研究中,我们对这几个问题有了初步的认识,在储库、分馏机理以及示踪碳循环的理论探索上做了系统的工作。

Huang 等(2010b)测量了来自 San Carlos 以及新墨西哥州 Kilbourne Hole 的 2 个橄橄榄岩样品中的单斜辉石与斜方辉石的 Ca 同位素组成,结果发现斜方辉石比单斜辉石偏重 0.36‰~0.75‰(Huang *et al.*, 2010b)。通过模拟地幔中这两种矿物的丰度变化,作者推测全硅酸盐地球的平均 $\delta^{44}\text{Ca}$ 值为 $1.05‰\pm 0.04‰$ 。但是在之后的研究中发现,几乎所有的玄武岩都比 Huang 等(2010b)中的估计值低 0.1‰~0.2‰(Kang *et al.*, 2017)。对于这种差异存在两种解释:①Huang 等(2010b)的估计值仅基于 2 个样品的观测,模拟结果可能偏高;②部分熔融过程可能导致 Ca 同位素分馏,产生富轻 Ca 同位素的熔体。为了探索这个问题,Kang 等(2017)对来自西伯利亚克拉通以及蒙古的饱和橄橄榄岩进行了研究,这些样品的元素组成与全硅酸盐地球基本一致,其微量元素特征也显示它们基本没有经历熔融与后期交代,非常适合用来研究硅酸盐地球的 Ca 同位素组成。Kang 等(2017)的观测结果显示,硅酸盐地球的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 值应为 $0.94‰\pm 0.05‰$,比 Huang 等(2010b)的观测值低了 0.1‰。

Amini 等(2009)测量了来自全球各地的硅酸盐地质标样的 Ca 同位素组成,发现超镁铁质岩(橄橄榄岩、科马提岩)的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 和部分熔融指标(如全岩 MgO 含量)存在相关性,这暗示着部分熔融过程可能会导致 Ca 同位素分馏(Amini *et al.*, 2009)。对富

Ca 矿物的观测结果也支持这种推测:斜方辉石比单斜辉石的 Ca 同位素组成更重(Huang *et al.*, 2010b; Kang *et al.*, 2016),在地幔熔融过程中,单斜辉石消耗的更快,这样更多的轻 Ca 同位素就进入了熔体,而重同位素则残留在了地幔。Kang 等(2017)对亏损的、没有经历过交代的地幔橄榄岩样品的观测发现,它们比饱和地幔具有略微偏重的 Ca 同位素组成,这说明部分熔融会使得地幔的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 略微偏高,产生偏轻的熔体。Zhu 等(2018a)对正常洋中脊玄武岩(N-MORB)的观测也支持这一观点,他们发现 N-MORB 相对于饱和地幔偏轻 0.1‰~0.2‰(Zhu *et al.*, 2018a)。

单斜辉石(cpx)和斜方辉石(opx)是地幔中最主要的富钙矿物,目前已发表的数据显示,斜方辉石与单斜辉石间存在~1.7‰的分馏。Huang 等(2010b)首次发现地幔辉石间存在0.75‰的分馏,随后Kang等(2016)对河北汉诺坝以及江苏连山地区的地幔橄榄岩包体进行了观测,发现其 $\Delta^{44}\text{Ca}_{\text{opx-cpx}}$ (= $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{opx}} - \delta^{44}\text{Ca}_{\text{cpx}}$)从-0.01‰变化到1.11‰,而最近Zhao等(2017)对河北阳原地区的地幔橄榄岩包体观测显示其 $\Delta^{44}\text{Ca}_{\text{opx-cpx}}$ 可以低至-0.49‰。更重要的是,这些来自不同地区的样品的 $\Delta^{44}\text{Ca}_{\text{opx-cpx}}$ 均与opx的Ca/(Ca+Mg+Fe)呈负相关,而与cpx的Ca/(Ca+Mg+Fe)呈正相关。对于这种成分相关的Ca同位素矿物间分馏机制的解释目前尚存争议,Feng等(2014)的第一性原理计算结果显示,Ca在opx中替代M2位置,随着opx中Ca含量的增加,opx的Ca-O平均键长增加,导致Ca同位素在opx和cpx间的平衡分馏系数减小,他们认为 $\Delta^{44}\text{Ca}_{\text{opx-cpx}}$ 与opx的Ca/(Ca+Mg+Fe)值的负相关性反映了成分控制的平衡分馏。但最近Wang等(2017a)进一步理论计算显示,当opx的Ca/(Ca+Mg+Fe)小于1/32时, $\Delta^{44}\text{Ca}_{\text{opx-cpx}}$ 不再随opx的Ca/(Ca+Mg+Fe)变化,而大部分的自然样品均小于1/32,这就意味着自然样品中观测到的 $\Delta^{44}\text{Ca}_{\text{opx-cpx}}$ 与opx的Ca/(Ca+Mg+Fe)呈负相关并不反映平衡分馏。另一方面,对于这些样品中观测到的 $\Delta^{44}\text{Ca}_{\text{opx-cpx}}$ 与cpx的Ca/(Ca+Mg+Fe)的正相关性尚没有很好的解释。

由于沉积碳酸盐中普遍具有相较于地幔值更轻的Ca同位素组成,这意味着钙同位素可以作为一种潜在的俯冲碳酸盐示踪剂。Huang等(2011)测量了夏威夷玄武岩的 $\delta^{44}\text{Ca}$,发现它们普遍相对于硅酸盐地球值偏低0.2‰~0.3‰,这可能反映了具有低 $\delta^{44}\text{Ca}$ 的古代沉积碳酸盐再循环到了夏威夷玄武

岩的地幔源区,混合模型显示有4%的沉积碳酸盐加入到了其源区(Huang *et al.*, 2011)。对于地幔样品的直接观测也显示碳酸盐熔体交代会使地幔的 $\delta^{44}\text{Ca}$ 偏低;Kang等(2017)发现西伯利亚克拉通金伯利岩携带的地幔橄榄岩包体相较于硅酸盐地球值偏轻约0.7‰,其微量元素组成显示这些样品可能受到了碳酸盐熔体的改造。另外,Liu等(2017)测量了云南腾冲玄武岩的Ca、Mg同位素,发现其 $\delta^{44}\text{Ca}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 均低于硅酸盐的地球值,这可能是加入地幔源区的再循环沉积物中富Mg碳酸盐和富Ca碳酸盐比例不同所致(Liu *et al.*, 2017)。

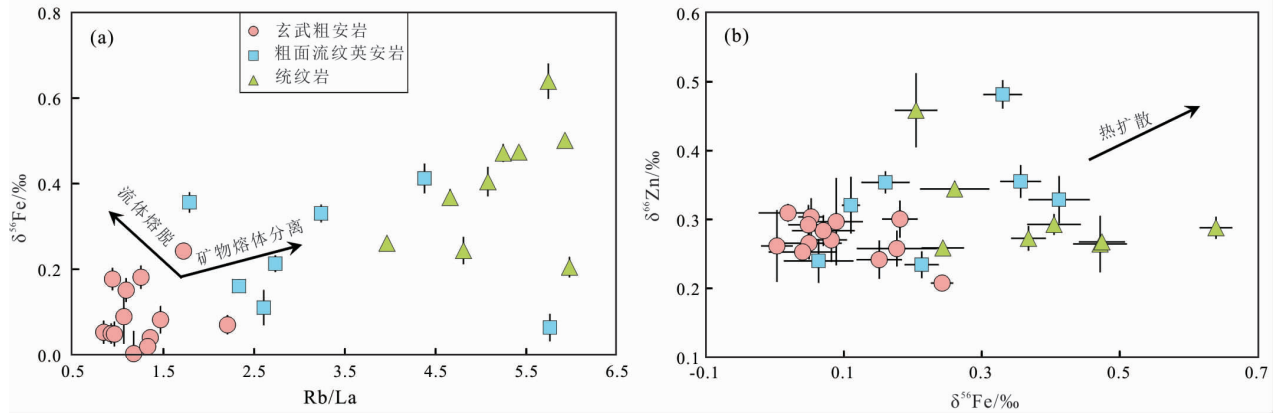
3.4 岩浆演化

3.4.1 双峰式火山岩的演化

Fe是自然界丰度最高的变价金属元素,有0、+2、+3三种稳定价态;Fe有 ^{54}Fe 、 ^{56}Fe 、 ^{57}Fe 和 ^{58}Fe 四种稳定同位素,自然丰度分别是5.85%、91.75%、2.12%和0.28%。不同价态的Fe在各相间分配时伴随化学键强弱的差异,高温下也可能产生很大的Fe同位素分馏。因此,Fe同位素可以有效示踪核幔分异、地幔熔融和交代及成矿作用等高温地质过程。

前人研究表明,演化程度高的火成岩中倾向于富集重Fe同位素。流体出溶、分离结晶、地壳混染及部分熔融等假说被相继提出,但是全球火成岩的Fe同位素分馏原因还没有得到合理解释。海拉尔盆地位于中亚造山带,伴随岩石圈的扩张发育有大量晚中生代火山岩。海拉尔火山岩化学成分变化大,从玄武粗安岩、粗面-流纹英安岩到流纹岩均有,这为研究岩浆演化过程中Fe同位素分馏提供了很好的机会。我们结合Fe-Zn同位素、主微量元素及放射性成因同位素对海拉尔火山岩的Fe同位素变化机制进行了深入探讨(Xia *et al.*, 2017)。结果表明,海拉尔火山岩的Fe同位素组成基本符合随SiO₂含量升高而变重的趋势,且流纹岩中发现了异常重的Fe同位素组成; $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为0.64‰±0.02‰。结合Rb/La、 $\delta^{66}\text{Zn}-\delta^{56}\text{Fe}$ 特征(图6)及 ϵ_{Nd} 值的变化,排除流体出溶、热扩散、地壳混染的影响,我们认为岩浆过程中矿物和熔体间平衡分馏造成了海拉尔火山岩的Fe同位素变化。

玄武粗安岩部分熔融产生粗面-流纹英安岩,rhyolite-MELTS模拟表明该过程中力常数更高的Fe³⁺比Fe²⁺不相容,倾向于向熔体中富集,导致熔体比其镁铁质源岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 高出~0.15‰。此外,流纹岩的Fe同位素组成与Fe的质量分数呈显著的负相关关系,表明矿物-流纹质熔体平衡过程中,重Fe



据 Xia 等 (2017)

图 6 海拉尔火山岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ -Rb/La (a) 和 $\delta^{56}\text{Fe}$ - $\delta^{66}\text{Zn}$ (b) 图解

Fig.6 (a) $\delta^{56}\text{Fe}$ vs. Rb/La ratio and (b) variation of $\delta^{56}\text{Fe}$ with $\delta^{66}\text{Zn}$ for Hailar volcanic rocks

同位素优先向配位数更低、化学键更强的流纹质熔体中富集,最终产生海拉尔流纹岩中异常高的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 。因此,矿物-熔体平衡分馏是造成岩浆岩 Fe 同位素变化的主要原因。双峰式火山岩可能由于下地壳物质经历部分熔融、分离结晶产生,该过程伴随的 Fe 同位素分馏可以造成陆壳内部极不均一的 Fe 同位素特征。

3.4.2 岛弧岩浆岩的 V 同位素已经显示了其在核幔分异、岩浆作用、岩浆矿床形成等重要问题研究中的应用潜力。俯冲带是壳幔物质交换、大陆地壳增生的重要场所,产生了世界上约 20% 的岩浆岩 (Crisp, 1984)。为了探究这些过程是否对 V 同位素产生影响,进一步理解 V 同位素的分馏机制,对比俯冲带和洋中脊岩浆岩之间的 V 同位素的异同,我们测量了具有完整岩浆演化序列的俯冲带岩浆岩的 V 同位素组成。这些样品来自勘察加半岛、小安德烈斯群岛以及阿留申群岛。

所有俯冲带岩浆岩的 $\delta^{51}\text{V}$ 值均为 $-0.91\text{‰} \sim -0.53\text{‰}$ ($2\text{SD} = 0.10\text{‰}$, $n = 47$) (Tian and Huang, 2017)。原始的俯冲带玄武岩和洋中脊玄武岩的 $\delta^{51}\text{V}$ 值在误差范围内一致。来自勘察加弧前到弧后不同位置的原始玄武岩由地幔楔经历不同程度的部分熔融 ($10\% \sim 20\%$) 而产生,源区经历了不同程度的流体作用,其 $\delta^{51}\text{V}$ 值也在误差范围内一致。这表明在当前精度下,较高比例的部分熔融过程中, V 同位素不会产生可观测到的分馏。 $\delta^{51}\text{V}$ 与放射成因同位素组成以及流体指标没有相关性,可以排除陆壳物质混染和流体作用的影响。这些样品的 $\delta^{51}\text{V}$ 值与岩浆演化指标具有很好的相关性,显示随着岩浆从基性到中酸性的演化, $\delta^{51}\text{V}$ 会逐渐升高。CaO/

Al_2O_3 、TFeO、Dy/Yb 值等下降的趋势与 $\delta^{51}\text{V}$ 值升高的趋势相对应,说明 $\delta^{51}\text{V}$ 的变化主要受矿物分离结晶的控制。在演化后期,俯冲带岩浆岩的 $\delta^{51}\text{V}$ 上升趋势比洋中脊岩浆岩更明显,可能反映了氧逸度不同使矿物和熔体间分配系数产生差异。

3.5 岩浆矿床

3.5.1 攀枝花钒钛磁铁矿矿床的成因 镁铁-超镁铁质层状岩体的岩浆演化及其赋存的钒钛磁铁矿矿床的形成机制一直以来都是研究的热点,同时也存在许多争论。人们还不清楚钒钛磁铁矿矿床是由富铁-富硅不混溶熔体冷却还是由磁铁矿分离结晶形成的 (Pang *et al.*, 2008; Dong *et al.*, 2013; Wang and Zhou, 2013)。近年来,随着 Fe 同位素理论不断完善和分析测试精度的提高,Fe 同位素逐渐被应用到高温岩浆体系。在磁铁矿分离结晶过程中,Fe 同位素在残留熔体中会发生显著的分馏,而不混溶熔体之间可能分馏很小。因此,我们选取攀枝花层状岩体作为研究对象,系统分析其全岩和主要含铁矿物(单斜辉石、磁铁矿和钛铁矿)的 Fe 同位素组成,探讨高钛玄武质岩浆演化过程中 Fe 的富集机制及钒钛磁铁矿矿床的成矿过程。

我们的研究结果显示,攀枝花岩体的全岩具有很均一的 Fe 同位素组成 ($\delta^{56}\text{Fe} = 0 \sim 0.15\text{‰}$),单斜辉石的 $\delta^{56}\text{Fe}$ ($0.01\text{‰} \sim 0.16\text{‰}$) 与全岩接近,且两者在剖面上的变化趋势一致。磁铁矿 ($0.17\text{‰} \sim 0.62\text{‰}$) 和钛铁矿 ($-0.52\text{‰} \sim -0.09\text{‰}$) 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 在剖面上具有明显的变化,两者在剖面上呈互补趋势,并且矿物间的分馏很大。根据磁铁矿和钛铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 及其在样品中所占的比例,计算得到的铁钛氧化物整体的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值范围为 $0.01\text{‰} \sim 0.16\text{‰}$,

这与全岩和单斜辉石的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 一致。

这些结果表明,单斜辉石一致的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 反映了其结晶时与熔体间的 Fe 同位素分馏很小,暗示此时没有大量的磁铁矿或钛铁矿从熔体中结晶。磁铁矿和钛铁矿在剖面上互补的变化趋势和铁钛氧化物整体均一的 $\delta^{56}\text{Fe}$,很可能是磁铁矿和钛铁矿较晚从粒间富铁熔体中原位结晶造成的。岩浆冷却过程中,铁钛氧化物间亚固相再平衡过程以及与局部高度演化的粒间熔体相互作用,使得磁铁矿和钛铁矿的 Fe 同位素发生不同程度的改变。根据 Fe 同位素数据,结合显微岩相证据和岩浆演化模拟结果,我们认为攀枝花岩浆演化过程中,单斜辉石和斜长石先结晶,铁钛氧化物较晚从粒间熔体中结晶,富铁熔体很可能形成于晶粥层中的不混溶过程。这一研究结果表明,Fe 同位素数据能够对镁铁质岩浆铁富集过程起到明确的指示作用。

3.5.2 冷水箐铜镍硫化物矿床的研究 冷水箐铜镍硫化物矿床位于四川盐边高家村岩体铁镁质-超铁镁质杂岩体的东侧,是一个含铜镍硫化物矿床的小杂岩体群。角闪石 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 定年 (Zhu *et al.*, 2007) 和锆石 U-Pb 定年 (Munteanu *et al.*, 2010) 表明,新元古代早期岩浆活动形成了区内的闪长岩-花岗岩体、铁镁质-超铁镁质岩体。I、II、III、IV 和 101 号岩体为该期岩浆侵入活动的产物,铜镍硫化物就赋存于这些岩体中。目前在 I、II 号岩体中已探明镍储量 2 万吨,矿石平均品位 Ni 0.92%、Cu 0.31%。矿区出露地层为中元古代盐边群上亚群 (Zhu *et al.*, 2008)。

这次研究的对象为 IV 和 101 号岩体中的浸染状和半块状硫化物。岩相学观察表明 IV 和 101 号岩体含较多的角闪石,主要由 3 种岩相组成:角闪二辉橄榄岩、橄榄角闪辉石岩和角闪辉长岩岩相,前二者的区别在于橄榄石和辉石含量不同。主量元素数据显示岩浆结晶分异演化特征明显,其 MgO 与 SiO_2 含量表现为明显的负相关性,而 MgO 与 FeO 含量之间呈正相关,表明橄榄石和辉石的分离结晶;MgO 与 Al_2O_3 含量之间的负相关性则表明长石的结晶和聚集。浸染状硫化物零散分布于 3 种岩相中,半块状硫化物则赋存于矿体中。矿体主要位于岩体底部,与橄榄石共生。硫化物主要为磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿。磁黄铁矿含量最多 (55%~75%),其次为镍黄铁矿 (20%~35%),黄铜矿一般占硫化物的 5%~10%,个别样品可达 20%。

冷水箐 IV 和 101 号岩体中磁黄铁矿和镍黄铁

矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 基本一致,呈现负值。相对应的,共生黄铜矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 为正值。类似的硫化物之间的 Fe 同位素分馏现象在津巴布韦科马提岩型的镍矿有相关的报道 (Hofmann *et al.*, 2014),其同位素分馏特征与冷水箐的完全一致。我们推测,Fe 同位素的分馏与硫化物熔体冷凝结晶过程相关,并且很可能是普遍现象。前人的实验已经证明,高温下硫化物熔体会先形成富 Fe 单硫化物固溶体,促使剩余的硫化物熔体富集 Cu。当温度低于 900 °C 时,富 Cu 硫化物熔体结晶为中间硫化物固溶体。Rouxel 等 (2008) 认为,在这种情况下单硫化物固溶体与中间硫化物固溶体可能出现快速的平衡分馏。当温度低于 600 °C 时,单硫化物固溶体出溶形成磁黄铁矿和镍黄铁矿 (Rouxel *et al.*, 2008),同时中间硫化物固溶体出溶形成黄铜矿。磁黄铁矿和镍黄铁矿 Fe 同位素的一致性也支持同位素分馏可能发生在 600~900 °C 区间。

角闪二辉橄榄岩、橄榄角闪辉石岩和角闪辉长岩中浸染状硫化物磁黄铁矿-镍黄铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化范围很大 (-1.2‰~0),相应的黄铜矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围也很大 (0.5‰~1.3‰)。但矿石中半块状硫化物磁黄铁矿-镍黄铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围相对较小 (-0.7‰~-0.2‰),相应的黄铜矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 非常均一 (0.9‰~1.1‰)。因为浸染状硫化物的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 与全岩 MgO 含量变化无相关性,所以推测硅酸盐岩浆和硫化物熔体之间不会发生显著的 Fe 同位素分馏。并且浸染状硫化物的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值没有相关性,说明硅酸盐岩浆的氧化还原状态对这些硫化物的 Fe 同位素分馏无影响。而冷水箐矿床属于管道型岩浆矿床,我们推测在岩浆上升过程中,早期地壳混染产生的硫化物熔体与后期侵入的岩浆相互作用,使得异常的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 逐渐消失,和半块状硫化物均一的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 相一致。

从攀枝花和冷水箐的案例可以看出,Fe 同位素在岩浆成矿过程中的分馏受到多方面因素的影响,其分馏的变化规律不仅能够反映矿物间的平衡关系,而且可以指示矿床的成因。

3.6 热液矿床的成因

近年来,金属稳定同位素成为示踪热液矿床金属物质来源以及运移过程的重要工具,可以为成矿金属的热液组成提供更直接的制约。这里我们主要概述 Fe 同位素在热液矿床应用中的主要进展,并以长江中下游地区铜山口斑岩-矽卡岩 Cu-Mo 矿床为例,重点总结 Fe 同位素在斑岩-矽卡岩热液矿床

中的行为和应用。对比于全球 $\text{SiO}_2 < 72\%$ 的火成岩相对均一的 $\delta^{56}\text{Fe}$ ($0 \sim 0.2\text{‰}$), 热液矿床中主要含铁矿物的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围非常大 ($-2\text{‰} \sim 1\text{‰}$) (Graham *et al.*, 2004; Markl *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2010a; Gagnevin *et al.*, 2012; Wawryk and Foden, 2015; Zhu *et al.*, 2018b)。Fe 同位素对岩浆热液成矿过程非常敏感。例如, Schwarzwald 热液铁矿床含铁矿物(主要为铁氧化物和硫化物)的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 从 -1.5‰ 变化至 1‰ , 被认为与低温氧化还原过程密切相关 (Markl *et al.*, 2006)。尽管在 Navan 热液 Pb-Zn 矿床中观察到闪锌矿具有同样偏低的 $\delta^{56}\text{Fe}$ ($< -2\text{‰}$), 但被认为是闪锌矿沉淀过程中 Fe 同位素动力分馏效应导致的 (Gagnevin *et al.*, 2012)。

尽管越来越多的 Fe 同位素数据被报道, Fe 同位素在热液矿床中的应用依然处于早期阶段。为更好地运用 Fe 同位素示踪金属来源以及成矿过程, 我们需要了解热液的 Fe 同位素组成并理解 Fe 同位素在热液系统中的行为。我们对长江中下游地区铜山口斑岩-矽卡岩 Cu-Mo 矿床进行了 Fe 同位素研究。我们测量了斑岩-矽卡岩蚀变全岩、含铁硫化物(黄铁矿和黄铜矿)以及其他含铁矿物(铁氧化物和硅酸盐矿物)的 Fe 同位素组成。我们观察到, 尽管斑岩全岩经历了不同程度的钾化、绢英岩化和青盘岩化热液蚀变过程, 但全岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变化范围不大 ($0.04\text{‰} \sim 0.17\text{‰}$), 与全球花岗岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ ($\sim 0.1\text{‰}$) 类似, 说明来自深部岩浆房的成矿流体对斑岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 没有明显的改造作用。这可能是因为 Fe 是斑岩体中的主量元素, 而成矿流体中则为微量元素, 并且蚀变斑岩全岩的矿化程度较低 (Cu 含量低于 0.18%), 因此成矿流体对全岩 Fe 同位素组成的贡献有限。相反, 来自斑岩体中的黄铁矿和黄铜矿具有相对较大的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围 ($-0.60\text{‰} \sim 0.61\text{‰}$), 并且共存黄铁矿和黄铜矿间的 Fe 同位素分馏 ($\Delta^{56}\text{Fe}$) 偏离了平衡 Fe 同位素分馏预测 (Polyakov and Sultantov, 2011; Syverson *et al.*, 2013)。具体而言, 浸染状黄铁矿具有系统偏高的 $\delta^{56}\text{Fe}$ ($0.14\text{‰} \sim 0.40\text{‰}$), 符合平衡条件下黄铁矿相对流体富集 ^{56}Fe 的理论预测 (Syverson *et al.*, 2013)。

这些结果反映了浸染状黄铁矿沉淀于一个开放的水岩反应体系, 此时黄铁矿更容易与周围热液环境发生 Fe 同位素交换。另一方面, 脉体中共存的黄铁矿和黄铜矿则表现出高度变化且互补的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 。这说明脉体中硫化物的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 是受局部封闭体系 Fe 同位素储库效应控制。基于这一认识以及质量平

衡考虑, 脉体中流体的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 可以通过黄铁矿和黄铜矿的矿物模式含量来计算。我们计算得到的主要成矿阶段流体的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 为 $-0.19\text{‰} \pm 0.20\text{‰}$ (2SD, $n = 11$), 低于花岗岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 。这种低 $\delta^{56}\text{Fe}$ 特征有可能反映了在斑岩成矿的早期, 流体中重的 Fe 同位素被结晶的磁铁矿优先提取, 这符合斑岩岩浆初期是比较氧化的特征。

3.7 变质地球化学

俯冲带流体广泛参与了俯冲带各种地质活动, 是壳幔物质循环的重要媒介, 因此俯冲变质流体活动过程以及元素迁移机制是人们关心的重要问题 (McCulloch and Gamble, 1991; Schmidt and Poli, 1998; Scambelluri and Philippot, 2001)。随着俯冲板片发生脱水, 流体被释放并交代上覆地幔楔, 俯冲物质的元素和同位素特征传递到地幔楔中。可以通过高温高压实验了解变质流体的元素特征 (Kessel *et al.*, 2005a, 2005b), 但是实验样品的稳定同位素组成无法测量。变质岩中的高压-超高压脉体是俯冲流体直接结晶的产物, 包含了俯冲带流体的组分、物理化学性质及演化过程等重要信息 (Becker *et al.*, 1999; Spandler and Hermann, 2006)。我们通过研究超高压榴辉岩中脉体及其矿物的金属稳定同位素组成, 反演俯冲带变质流体的组成和演化, 了解流体活动中同位素的分馏机制和行为, 预测对地幔楔的改造作用。

3.7.1 变质流体的 Ba 同位素 Ba 是流体活动性元素, 在俯冲带发生变质脱水过程中容易从矿物相进入流体。我们研究了大别山超高压榴辉岩和脉体以及相关的退变质斜长角闪岩, 发现这些样品的 Ba 同位素组成变化很大: 远离脉体的榴辉岩样品的 $\delta^{137}\text{Ba}$ 为 $0.02\text{‰} \sim 0.03\text{‰}$, 与上地幔值基本一致 ($0.02\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$; Huang *et al.*, 2015c); 靠近脉体的榴辉岩样品的 $\delta^{137}\text{Ba}$ 为 $-0.10\text{‰} \sim 0.04\text{‰}$; 脉体的 $\delta^{137}\text{Ba}$ 为 $-0.13\text{‰} \sim 0.25\text{‰}$; 斜长角闪岩的 $\delta^{137}\text{Ba}$ 为 $-0.09\text{‰} \sim 0.35\text{‰}$ (图 7)。

这些特征显示, Ba 同位素在变质脱水和流体结晶演化过程中会发生显著的分馏。我们推测, 榴辉岩变质脱水释放的流体相对于榴辉岩本身明显富集重 Ba 同位素, 而在变质流体结晶成脉过程中, 结晶的含 Ba 矿物相对于成脉流体富集轻 Ba 同位素, 使得残余流体更加富集重 Ba 同位素。总的来说, 初始流体和残余流体都表现出比榴辉岩重的 Ba 同位素特征。此外, 来源于片麻岩的变质流体则具有显著的轻 Ba 同位素特征, 明显不同于榴辉岩。这些研究结果表明, Ba 同位素能够示踪俯冲带流体来

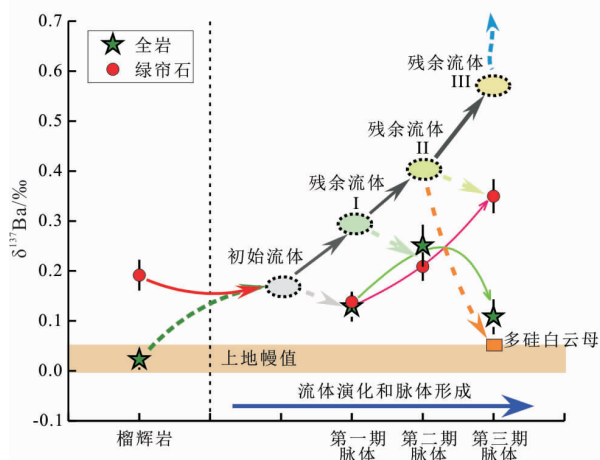


图7 大别山花凉亭榴辉岩中多期流体结晶过程中的Ba同位素分馏

Fig.7 Ba isotopic fractionation of eclogite from Huangliangting, Dabie during multistage fluid crystallization processes

源和演化以及俯冲带元素迁移机制。

3.7.2 变质流体的Si同位素组成 Si是硅酸盐矿物中的主要元素,是俯冲流体中的关键溶质组分,在俯冲带物质循环中扮演着重要的角色。随着俯冲深度和温度的改变,流体中Si的含量和赋存状态都会发生改变(Scambelluri and Philippot, 2001; Manning, 2004)。此过程中Si同位素会有分馏,因此可以用Si同位素来研究流体活动。为了研究流体活动中Si元素迁移和同位素分馏机制,我们测量了大别山港河和花凉亭地区的高压-超高压榴辉岩-脉体以及单矿物的Si同位素组成。

我们的研究表明,在变质流体的平衡结晶过程中,不同期次结晶产物的 $\delta^{30}\text{Si}$ 和 SiO_2 之间具有明显的正相关关系,显示了Si同位素在流体活动过程中的演化趋势。随着流体的进一步演化,结晶产物中的 SiO_2 含量逐渐升高,Si同位素组成也随之变重。这些结果说明,脉体的Si同位素组成可能受到矿物的种类和在脉体中的相对含量控制。根据计算,花凉亭初始流体的 $\delta^{30}\text{Si}$ 约为 $-0.15\text{‰} \sim -0.08\text{‰}$,比榴辉岩偏高,二者之间的分馏值 $\Delta^{30}\text{Si}_{\text{liquid-eclogite}} \approx 0.25\text{‰}$ 。

根据以上结论,我们可以制约和不同Si含量岩石平衡的流体的Si同位素组成。自然界中流体系统多种多样,例如大洋俯冲板块脱水过程中由蛇纹石脱水产生的流体(Deschamps *et al.*, 2013),和花岗岩、流纹岩相平衡的流体等(Tuttle and Bowen, 1958)。它们的初始流体组分具有各不相同的 SiO_2 含量和 $\delta^{30}\text{Si}$ 值。在未来的工作中,我们将进一步研

究这些流体的Si同位素演化趋势,确定流体在结晶过程中 $\delta^{30}\text{Si-SiO}_2$ 是否表现出类似的演化趋势。

3.8 风化作用和关键带

在低温环境下,风化作用使得岩石转变为碎屑物质、溶解物质和不溶残余物质,形成土壤,释放和积累与生命相关的元素。风化过程连接了地球外部圈层(岩石圈、水圈、生物圈),形成了地球的关键带。关键带研究是近年来的国际前沿方向,关注地表从植被顶部到风化层底部之间几米厚的薄层,是维持生命和人类生活的关键区域,是陆地生态系统中土壤、大气、生物、水圈和岩石之间物质和能量交换的交汇带。金属稳定同位素在此领域的应用也有极大的发展,目前我们只对自然界的砖红壤开展了非常初步的研究。

3.8.1 红壤的Fe同位素 红土富Fe,覆盖了陆地面积的近三分之一,占总土壤的85%。随着雨水等外来流体的加入,Fe可以被淋滤出红土风化壳而释放到水圈,显著影响着河流和海洋的化学组成。Fe也是植物生长的必需元素,植物生长过程中根系从土壤中吸收营养元素Fe,吸收过程会导致Fe同位素发生分馏。因此,风化壳的研究对于了解地球表面Fe地球化学循环非常重要,对表生过程中物质循环、环境的变化等过程有着特殊的意义。此外,红土风化壳可以形成镍矿等具有重要经济价值的矿床,研究其主微量元素在剖面中的分布对找矿有指导作用(Li *et al.*, 2017)。

为了研究热带强风化条件下的红土形成过程和Fe的地球化学循环,我们研究了菲律宾南部苏里高地区,在热带雨林气候条件下发育的典型红土风化剖面。整个剖面高约7 m,原岩为橄榄岩。根据风化程度的差异,由上到下可分为表土层、砾石层、红土层、过渡层和基岩。剖面中主要含铁矿物为含 Fe^{3+} 的赤铁矿和针铁矿。主要元素(如Ca、K、Na、Mg)由于活动性强,在剖面中亏损;Fe在红土层显著富集。主要的成矿微量元素如Ni、Cr,分别在半风化层上部和红土层底部先后富集。为了衡量Fe元素在剖面中的迁移情况,我们选取Ti作为不迁移元素计算了Fe的迁移率, $\tau_{\text{Ti,Fe}}$ 变化范围很大且基本为负值($\tau_{\text{Ti,Fe}}$ 约为 $-50\% \sim -90\%$),说明Fe在剖面中存在显著的迁移。虽然Fe含量($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 32.1\% \sim 73.3\%$)与Fe迁移率的变化范围很大,不同层位样品的Fe同位素分馏尺度不大,在误差范围内基本一致($\delta^{56}\text{Fe}$ 为 $-0.03\text{‰} \sim 0.10\text{‰}$)。这一结果不同于水稻土变化的Fe同位素组成(Huang *et al.*, 2018b)。

以上结果说明,红土在演化和形成过程中存在

Fe 的显著迁移,但不会导致剖面中 Fe 同位素发生分馏。由于热带环境下高氧逸度、干湿交替频繁的特点,红土风化壳在形成过程中 Fe 发生迁移前,可能存在一个完全的、原位的氧化过程,这使得岩石风化释放的 Fe 在红土中主要以 Fe^{3+} 矿物存在。因为 Fe^{3+} 的溶解度很低,水的淋滤作用对其影响有限,并且微生物产生的迁移会导致 Fe^{3+} 被还原从而产生分馏,但 Fe^{3+} 易与带负电的黏土矿物结合形成胶体,进而被淋滤迁移出剖面。因此, Fe^{3+} 在剖面中最可能以胶体形式迁移。在红土形成和演化过程中发生的铁迁移,对于生态系统的 Fe 同位素组成不产生显著的影响。

3.8.2 砖红壤的 Ba 同位素 Ba 同位素是海洋学研究中非常有潜力的水团示踪指标,同时也可以用于反映古海水地球化学性质 (Horner *et al.*, 2015; Cao *et al.*, 2016; Horner *et al.*, 2017; Hsieh and Henderson, 2017)。陆源输入是海洋 Ba 最重要的来源 (Dehairs *et al.*, 1980)。风化过程中 Ba 同位素分馏可能会改变水圈和关键带的 Ba 同位素组成。为了研究风化过程中的 Ba 同位素分馏,及其对 Ba 在地表过程循环的影响,我们分析了中国广东省湛江的砖红壤剖面,发现风化剖面有强烈的 Ba 丢失,并且相对于母岩其 Ba 同位素组成偏轻,这一结果和现有的观测数据一致,即河流相对于上地壳 Ba 同位素偏重 (Nan *et al.*, 2015; Cao *et al.*, 2016)。我们通过模型估算出剖面丢失的 Ba 同位素组成,结果和前人研究的全球平均河水的 $\delta^{137}\text{Ba}$ ($0.14\% \pm 0.10\%$) 一致 (Cao *et al.*, 2016)。这表明河水的 Ba 同位素组成主要受大陆风化控制。

为了探究风化过程中的 Ba 同位素分馏机制,以及轻 Ba 同位素的主要赋存形式,我们还测量了由玄武岩风化形成的湛江砖红壤中交换态、易还原 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物结合态以及残余态中的 Ba 含量和同位素组成。结果显示,残余态的 $\delta^{137}\text{Ba}$ ($0.06\% \sim 0.46\%$) 相对于母岩 ($0.03\% \pm 0.03\%$) 偏重,可交换态的 $\delta^{137}\text{Ba}$ ($-0.28\% \sim -0.15\%$) 和易还原 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物形式的 $\delta^{137}\text{Ba}$ ($-0.32\% \sim -0.16\%$) 相对于母岩偏低。400 cm 以下风化样品中残余相的 $\delta^{137}\text{Ba}$ 比母岩偏高,比相邻上部样品中残余相的 $\delta^{137}\text{Ba}$ 偏低。表明这些样品在风化阶段,轻 Ba 同位素更容易进入流体。通过瑞利分馏模型计算分馏系数 $\alpha = 0.999791 \sim 0.999466$, $\Delta^{137}\text{Ba}_{\text{fluid-solid}}$ 从 -0.21% 变化到 -0.53% 。玄武岩溶解实验显示,玄武岩溶解初期轻的 Ba 同位素更容

易被释放,草酸铵溶解实验中 $\Delta^{137}\text{Ba}_{\text{fluid-solid}} = -0.61\%$,而氯化铵溶解实验中 $\Delta^{137}\text{Ba}_{\text{fluid-solid}} = -0.55\%$,结果基本一致,说明有机配体对溶解过程中 Ba 同位素分馏影响很小。玄武岩溶解的结果和淋滤实验瑞利分馏模型计算结果一致,说明在玄武岩风化早期,矿物溶解优先释放轻的 Ba 同位素。

4 发展趋势

过去 20 年来,金属稳定同位素地球化学研究取得长足进展,为地球科学研究建立了全新的测量手段,得到前所未有的观测结果,多层次全方位的揭示了地球、月球、陨石和行星的同位素组成变化,为理解众多高温和低温地球化学过程提供了宝贵的信息。现在的成果还只是开始的开始,为了将来更好的发展,有很多重要的问题值得进一步研究。

首先,目前仍需要建立更精准的同位素分析方法。分析方法是开展金属稳定同位素研究的前提,高质量的数据会产生更多的新发现。微区原位的金属稳定同位素分析方法是未来努力的方向;

第二,储库的研究还大有可为。陨石、地球的各个圈层、月球、行星等等重要储库的测量还是比较有限,很多储库数据还有较大的争议;

第三,实验研究同位素分馏机制的工作极其匮乏。受限于实验条件和分析手段,目前国内外能够同时开展实验地球化学和金属稳定同位素地球化学研究的课题组还不多,实验研究分馏机理永远是稳定同位素地球化学的前沿方向;

第四,需要更多同位素分馏机理的理论计算工作。虽然近期计算技术和资源快速发展和增长,目前的分馏系数计算还是局限于主要元素和主族元素体系,微量元素和过渡金属体系的计算亟待加强,还需要了解压力、温度、成分等等对微量、次要元素同位素分馏的影响,另外还需要定量估计同位素扩散分馏系数;

第五,金属稳定同位素的应用才刚开始。虽然金属稳定同位素还不如传统的 H、C、N、O 和 S 同位素体系成熟,但是目前的积累已经可以帮助我们开展示踪工作,在污染物的源解析、俯冲物质的循环、成矿过程等方面,金属稳定同位素已经展现了良好的前景。

由于各级政府和科研院所的高度重视,在经费、人员、设备等方面对地球科学有高强度的投入,我国的地球科学正在高速发展中。很多研究所和大学已建立了 MC-ICP-MS 实验室,大批优秀的学生

和学者正在努力刻苦的工作。我们比任何时候都更加自信,我国的地球化学工作者一定会在金属稳定同位素领域做出世界一流的工作,不愧于这个伟大的时代。

致谢: 开展金属稳定同位素的研究不能是一个人在战斗,需要一支执行力强、充满活力、结构合理的团队,离不开国内外同行的大力支持和宽容理解,更要感谢中国科大、中组部、国家自然科学基金委(41630206)、科技部、教育部提供的经费支持。我们要感谢合作者、现在和过去的团队成员,包括为本文提供文字材料和图件的安亚军、曹永华、陈俊行、陈沙、丁昕、冯崇泰、宫迎增、古晓锋、郭海浩、贺治伟、黄建、靳启祯、康晋霆、李森、李王晔、李原鸿、刘晓辉、南晓云、戚玉菡、秦天、王文忠、吴非、夏莹、徐娟、于慧敏、张兴超和周陈等。感谢韦刚健研究员和张兆峰研究员的审稿。我们要特别说明,本文只是对中国科技大学金属稳定同位素实验室近期工作的一个阶段性总结,国内外的的工作进展远不止于此,但是由于篇幅所限,我们无法一一讨论,在此表示深深的歉意。

参考文献 (References):

Albarède F, Telouk P, Blichert-Toft J, Boyet M, Agraniar A, Nelson B. 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(12): 2725-2744

Amiri M, Eisenhauer A, Böhm F, Holmden C, Kreissig K, Hauff F, Jochum K P. 2009. Calcium isotopes ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) in MPI-DING reference glasses, USGS rock powders and various rocks: Evidence for Ca isotope fractionation in terrestrial silicates. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33(2): 231-247

An Y J, Wu F, Xiang Y X, Nan X Y, Yu X, Yang J H, Yu H M, Xie L W, Huang F. 2014. High-precision Mg isotope analyses of low-Mg rocks by MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 390: 9-21

An Y J, Huang J X, Griffin W L, Liu C Z, Huang F. 2017. Isotopic composition of Mg and Fe in garnet peridotites from the Kaapvaal and Siberian cratons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 200: 167-185

Anbar A D, Rouxel O. 2007. Metal stable isotopes in paleoceanography. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 35(1): 717-746

Andrén H, Rodushkin I, Stenberg A, Malinovsky D, Baxter D C. 2004. Sources of mass bias and isotope ratio variation in multi-collector ICP-MS: Optimization of instrumental parameters based on experimental observations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(9): 1217-1224

Barling J, Weis D. 2012. An isotopic perspective on mass bias and matrix effects in multi-collector inductively-coupled-plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(4): 653-662

Beard B L, Johnson C M. 2004. Inter-mineral Fe isotope variations in

mantle-derived rocks and implications for the Fe geochemical cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(22): 4727-4743

Becker H, Jochum K P, Carlson R W. 1999. Constraints from high-pressure veins in eclogites on the composition of hydrous fluids in subduction zones. *Chemical Geology*, 160(4): 291-308

Bigeleisen J, Mayer M G. 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 15(5): 261-267

Bourdon B, Roskosz M, Hin R C. 2018. Isotope tracers of core formation. *Earth-Science Reviews*, 181: 61-81

Burkhardt C, Hin R C, Kleine T, Bourdon B. 2014. Evidence for Mo isotope fractionation in the solar nebula and during planetary differentiation. *Earth and Planetary Science Letters*, 391: 201-211

Cao Z M, Siebert C, Hathorne E C, Dai M H, Frank M. 2016. Constraining the oceanic barium cycle with stable barium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 434: 1-9

Chen J B, Gaillardet J, Louvat P, Huon S. 2009. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14): 4060-4076

Chen J Y, Yang J H, Zhang J H, Sun J F, Wilde S A. 2013. Petrogenesis of the Cretaceous Zhangzhou batholith in southeastern China: Zircon U-Pb age and Sr-Nd-Hf-O isotopic evidence. *Lithos*, 162-163: 140-156

Crisp J A. 1984. Rates of magma emplacement and volcanic output. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 20(3-4): 177-211

Dehairs F, Chesselet R, Jedwab J. 1980. Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(2): 528-550

Deschamps F, Godard M, Guillot S, Hattori K. 2013. Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos*, 178: 96-127

Dong H, Xing C M, Wang C Y. 2013. Textures and mineral compositions of the Xinjie layered intrusion, SW China: Implications for the origin of magnetite and fractionation process of Fe-Ti-rich basaltic magmas. *Geoscience Frontiers*, 4(5): 503-515

Ehrlich S, Butler I, Halicz L, Rickard D, Oldroyd A, Matthews A. 2004. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS. *Chemical Geology*, 209(3-4): 259-269

Elkins-Tanton L T, Burgess S, Yin Q Z. 2011. The lunar magma ocean: Reconciling the solidification process with lunar petrology and geochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 304(3-4): 326-336

Feng C Q, Qin T, Huang S C, Wu Z Q, Huang F. 2014. First-principles investigations of equilibrium calcium isotope fractionation between clinopyroxene and Ca-doped orthopyroxene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 143: 132-142

Fitoussi C, Bourdon B, Kleine T, Oberli F, Reynolds B C. 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(1-2): 77-85

Foden J, Sossi P A, Wawryk C M. 2015. Fe isotopes and the contrasting petrogenesis of A-, I- and S-type granite. *Lithos*, 212-215: 32-44

- Fontaine G H, Hattendorf B, Bourdon B, Günther D. 2009. Effects of operating conditions and matrix on mass bias in MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(5): 637–648
- Gagnevin D, Boyce A J, Barrie C D, Menuge J F, Blakeman R J. 2012. Zn, Fe and S isotope fractionation in a large hydrothermal system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 88: 183–198
- Galy A, Belshaw N S, Halicz L, O' Nions R K. 2001. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 208(1–3): 89–98
- Gaschnig R M, Rudnick R L, McDonough W F, Kaufman A J, Hu Z C, Gao S. 2014. Onset of oxidative weathering of continents recorded in the geochemistry of ancient glacial diamictites. *Earth and Planetary Science Letters*, 408: 87–99
- Georg R B, Halliday A N, Schauble E A, Reynolds B C. 2007. Silicon in the Earth's core. *Nature*, 447(7148): 1102–1106
- Gong Y Z, Xia Y, Huang F, Yu H M. 2017. Average iron isotopic compositions of the upper continental crust: Constrained by loess from the Chinese Loess Plateau. *Acta Geochimica*, 36(2): 125–131
- Graham S, Pearson N, Jackson S, Griffin W, O'reilly S Y. 2004. Tracing Cu and Fe from source to porphyry: In situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit. *Chemical Geology*, 207(3–4): 147–169
- Greber N D, Dauphas N, Bekker A, Ptáček M P, Bindeman I N, Hofmann A. 2017. Titanium isotopic evidence for felsic crust and plate tectonics 3.5 billion years ago. *Science*, 357(6357): 1271–1274
- Hao Q Z, Wang L, Oldfield F, Peng S Z, Qin L, Song Y, Xu B, Qiao Y S, Bloemendal J, Guo Z T. 2012. Delayed build-up of Arctic ice sheets during 400000-year minima in insolation variability. *Nature*, 490(7420): 393–396
- Heimann A, Beard B L, Johnson C M. 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(17): 4379–4396
- Hofmann A, Bekker A, Dirks P, Gueguen B, Rumble D, Rouxel O J. 2014. Comparing orthomagmatic and hydrothermal mineralization models for komatiite-hosted nickel deposits in Zimbabwe using multiple-sulfur, iron, and nickel isotope data. *Mineralium Deposita*, 49(1): 75–100
- Horner T J, Kinsley C W, Nielsen S G. 2015. Barium-isotopic fractionation in seawater mediated by barite cycling and oceanic circulation. *Earth and Planetary Science Letters*, 430: 511–522
- Horner T J, Pryer H V, Nielsen S G, Crockford P W, Gauglitz J M, Wing B A, Ricketts R D. 2017. Pelagic barite precipitation at micromolar ambient sulfate. *Nature Communications*, 8(1): 1342
- Hsieh Y T, Henderson G M. 2017. Barium stable isotopes in the global ocean: Tracer of Ba inputs and utilization. *Earth and Planetary Science Letters*, 473: 269–278
- Hu Z C, Gao S. 2008. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update. *Chemical Geology*, 253(3–4): 205–221
- Huang F, Glessner J, Ianno A, Lundstrom C, Zhang Z F. 2009a. Magnesium isotopic composition of igneous rock standards measured by MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 268(1–2): 15–23
- Huang F, Chen L J, Wu Z Q, Wang W. 2013. First-principles calculations of equilibrium Mg isotope fractionations between garnet, clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine: Implications for Mg isotope thermometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 367: 61–70
- Huang F, Wu Z Q, Huang S C, Wu F. 2014. First-principles calculations of equilibrium silicon isotope fractionation among mantle minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 509–520
- Huang F, Nan X Y, Yu H M, Huang S C, Huang J. 2015c. Barium isotope compositions of igneous rocks. In: 2015 Goldschmidt Conference. Prague, Czech Republic. 1331
- Huang J, Li S G, Xiao Y L, Ke S, Li W Y, Tian Y. 2015a. Origin of low $\delta^{26}\text{Mg}$ Cenozoic basalts from South China Block and their geodynamic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 298–317
- Huang J, Liu S A, Gao Y J, Xiao Y L, Chen S. 2016. Copper and zinc isotope systematics of altered oceanic crust at IODP Site 1256 in the eastern equatorial Pacific. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121(10): 7086–7100
- Huang J, Huang F, Wang Z, Zhang X, Yu H. 2017. Copper isotope fractionation during partial melting and melt percolation in the upper mantle: Evidence from massif peridotites in Ivrea-Verbano Zone, Italian Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 211: 48–63
- Huang J, Chen S, Zhang X C, Huang F. 2018a. Effects of melt percolation on Zn isotope heterogeneity in the mantle: Constraints from peridotite massifs in ivrea-verbano zone, Italian alps. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(4): 2706–2722
- Huang L M, Shao M A, Huang F, Zhang G L. 2018b. Effects of human activities on pedogenesis and iron dynamics in paddy soils developed on Quaternary red clays. *CATENA*, 166: 78–88
- Huang S C, Farkaš J, Jacobsen S B. 2010b. Calcium isotopic fractionation between clinopyroxene and orthopyroxene from mantle peridotites. *Earth and Planetary Science Letters*, 292(3–4): 337–344
- Huang S C, Farkaš J, Jacobsen S B. 2011. Stable calcium isotopic compositions of Hawaiian shield lavas: Evidence for recycling of ancient marine carbonates into the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(17): 4987–4997
- Huang X L, Xu Y G, Liu D Y. 2004. Geochronology, petrology and geochemistry of the granulite xenoliths from Nushan, east China: Implication for a heterogeneous lower crust beneath the Sino-Korean Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(1): 127–149
- Kang J T, Zhu H L, Liu Y F, Liu F, Wu F, Hao Y T, Zhi X C, Zhang Z F, Huang F. 2016. Calcium isotopic composition of mantle xenoliths and minerals from Eastern China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 174: 335–344
- Kang J T, Ionov D A, Liu F, Zhang C L, Golovin A V, Qin L P, Zhang Z F, Huang F. 2017. Calcium isotopic fractionation in mantle peridotites by melting and metasomatism and Ca isotope composition of the Bulk Silicate Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 474: 128–137
- Keppler H, Wyllie P J. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H₂O-HCl and haplogranite-H₂O-HF. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109(2): 139–150
- Kessel R, Schmidt M W, Ulmer P, Pettke T. 2005a. Trace element signa-

- ture of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120–180 km depth. *Nature*, 437(7059): 724–727
- Kessel R, Ulmer P, Pettke T, Schmidt M W, Thompson A B. 2005b. The water-basalt system at 4 to 6 GPa; Phase relations and second critical endpoint in a K-free eclogite at 700 to 1400°C. *Earth and Planetary Science Letters*, 237(3–4): 873–892
- Lee C T A, Luffi P, Chin E J, Bouchet R, Dasgupta R, Morton D M, Le Roux V, Yin Q Z, Jin D. 2012. Copper systematics in arc magmas and implications for crust–mantle differentiation. *Science*, 336(6077): 64–68
- Li M, He Y S, Kang J T, Yang X Y, He Z W, Yu H M, Huang F. 2017. Why was iron lost without significant isotope fractionation during the lateritic process in tropical environments? *Geoderma*, 290: 1–9
- Li S G, Yang W, Ke S, Meng X N, Tian H C, Xu L J, He Y S, Huang J, Wang X C, Xia Q K, Sun W D, Yang X Y, Ren Z Y, Wei H Q, Liu Y S, Meng F C, Yan J. 2016. Deep carbon cycles constrained by a large-scale mantle Mg isotope anomaly in eastern China. *National Science Review*, 4(1): 111–120
- Li W Q, Jackson S E, Pearson N J, Graham S. 2010a. Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu–Au deposit, SE Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14): 4078–4096
- Li X F, Zhao H, Tang M, Liu Y. 2009. Theoretical prediction for several important equilibrium Ge isotope fractionation factors and geological implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(1–2): 1–11
- Li X F, Liu Y. 2010. First-principles study of Ge isotope fractionation during adsorption onto Fe(III)-oxyhydroxide surfaces. *Chemical Geology*, 278(1–2): 15–22
- Li X F, Liu Y. 2011. Equilibrium Se isotope fractionation parameters: A first-principles study. *Earth and Planetary Science Letters*, 304(1–2): 113–120
- Li X H, Li Z X, Li W X, Liu Y, Yuan C, Wei G J, Qi C S. 2007. U-Pb zircon, geochemical and Sr-Nd-Hf isotopic constraints on age and origin of Jurassic I- and A-type granites from central Guangdong, SE China: A major igneous event in response to foundering of a subducted flat-slab? *Lithos*, 96(1–2): 186–204
- Liu X H, Qi Y H, Zheng D Y, Zhou C, He L X, Huang F. 2018. Diffusion coefficients of Mg isotopes in MgSiO₃ and Mg₂SiO₄ melts calculated by first-principles molecular dynamics simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 223: 364–376
- Liu F, Li X, Wang G Q, Liu Y F, Zhu H L, Kang J T, Huang F, Sun W D, Xia X P, Zhang Z F. 2017. Marine carbonate component in the mantle beneath the southeastern Tibetan Plateau: Evidence from magnesium and calcium isotopes. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(12): 9729–9744
- Liu S A, Huang J, Liu J G, Wörner G, Yang W, Tang Y J, Chen Y, Tang L M, Zheng J P, Li S G. 2015. Copper isotopic composition of the silicate Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 427: 95–103
- Macris C A, Manning C E, Young E D. 2015. Crystal chemical constraints on inter-mineral Fe isotope fractionation and implications for Fe isotope disequilibrium in San Carlos mantle xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 154: 168–185
- Manning C E. 2004. The chemistry of subduction zone fluids. *Earth and Planetary Science Letters*, 223(1–2): 1–16
- Markl G, Von Blanckenburg F, Wagner T. 2006. Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(12): 3011–3030
- McCulloch M T, Gamble J A. 1991. Geochemical and geodynamical constraints on subduction zone magmatism. *Earth and Planetary Science Letters*, 102(3–4): 358–374
- Munteanu M, Wilson A H, Yao Y, Jiang S Y, Chunnett G, Luo Y N, Mafurutu L, Phadagi R. 2010. A conduit-related genesis of the Lengshuiqing intrusive assemblage (Sichuan, SW China). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 189(1–2): 118–130
- Nan X Y, Wu F, Zhang Z F, Hou Z H, Huang F, Yu H M. 2015. High-precision barium isotope measurements by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(11): 2307–2315
- Nan X Y, Yu H M, Rudnick R L, Gaschnig R M, Xu J, Li W Y, Zhang Q, Jin Z D, Li X H, Huang F. 2018. Barium isotopic composition of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 233: 33–49
- Nielsen S G, Righter K, Wu F, Owens J, Prytulak J, Burton K, Parkinson I, Davis D. 2018. Nucleosynthetic Heterogeneity Controls Vanadium Isotope Variations in Bulk Chondrites. In: 49th Lunar and Planetary Science Conference. Woodlands, TX: Lunar and Planetary Institute
- Pang K N, Li C S, Zhou M F, Ripley E M. 2008. Abundant Fe–Ti oxide inclusions in olivine from the Panzhihua and Hongge layered intrusions, SW China: Evidence for early saturation of Fe–Ti oxides in ferrobaltic magma. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156(3): 307–321
- Planavsky N J, Asael D, Hofmann A, Reinhard C T, Lalonde S V, Knudsen A, Wang X L, Ossa F O, Pecoits E, Smith A J B, Beukes N J, Bekker A, Johnson T M, Konhauser K O, Lyons T W, Rouxel O J. 2014a. Evidence for oxygenic photosynthesis half a billion years before the great oxidation event. *Nature Geoscience*, 7(4): 283–286
- Planavsky N J, Reinhard C T, Wang X L, Thomson D, McGoldrick P, Rainbird R H, Johnson T, Fischer W W, Lyons T W. 2014b. Low Mid-Proterozoic atmospheric oxygen levels and the delayed rise of animals. *Science*, 346(6209): 635–638
- Poitrasson F, Delpech G, Grégoire M. 2013. On the iron isotope heterogeneity of lithospheric mantle xenoliths: Implications for mantle metasomatism, the origin of basalts and the iron isotope composition of the Earth. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(6): 1243–1258
- Polyakov V B, Soultanov D M. 2011. New data on equilibrium iron isotope fractionation among sulfides: Constraints on mechanisms of sulfide formation in hydrothermal and igneous systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(7): 1957–1974
- Prytulak J, Nielsen S G, Ionov D A, Halliday A N, Harvey J, Kelley K A, Niu Y L, Peate D W, Shimizu K, Sims K W W. 2013. The stable vanadium isotope composition of the mantle and mafic lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, 365: 177–189
- Qin T, Wu F, Wu Z Q, Huang F. 2016. First-principles calculations of equilibrium fractionation of O and Si isotopes in quartz, albite, anorthite, and zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(11): 91

- Rasbury E T, Hemming N G. 2017. Boron isotopes: A "Paleo-pH Meter" for tracking ancient atmospheric CO₂. *Elements*, 13(4): 243-248
- Rehkämper M, Schönbacher M, Stirling C H. 2001. Multiple collector ICP-MS: Introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 25(1): 23-40
- Rempel K U, Liebscher A, Meixner A, Romer R L, Heinrich W. 2012. An experimental study of the elemental and isotopic fractionation of copper between aqueous vapour and liquid to 450 C and 400 bar in the CuCl-NaCl-H₂O and CuCl-NaHS-NaCl-H₂O systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 94: 199-216
- Rouxel O, Shanks III W C, Bach W, Edwards K J. 2008. Integrated Fe- and S- isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9-10 N. *Chemical Geology*, 252(3-4): 214-227
- Scambelluri M, Philippot P. 2001. Deep fluids in subduction zones. *Lithos*, 55(1-4): 213-227
- Schmidt M W, Poli S. 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth and Planetary Science Letters*, 163(1-4): 361-379
- Song L T, Liu C Q, Wang Z L, Zhu X K, Teng Y G, Liang L L, Tang S H, Li J. 2011. Iron isotope fractionation during biogeochemical cycle: Information from suspended particulate matter (SPM) in Aha Lake and its tributaries, Guizhou, China. *Chemical Geology*, 280(1-2): 170-179
- Spandler C, Hermann J. 2006. High-pressure veins in eclogite from New Caledonia and their significance for fluid migration in subduction zones. *Lithos*, 89(1-2): 135-153
- Stüeken E E. 2017. Selenium isotopes as a biogeochemical proxy in deep time. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 657-682
- Stylo M, Neubert N, Wang Y, Monga N, Romaniello S J, Weyer S, Bernier-Latmani R. 2015. Uranium isotopes fingerprint biotic reduction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(18): 5619-5624
- Syverson D D, Borrok D M, Seyfried Jr W E. 2013. Experimental determination of equilibrium Fe isotopic fractionation between pyrite and dissolved Fe under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 122: 170-183
- Tang Y J, Zhang H F, Nakamura E, Moriguti T, Kobayashi K, Ying J F. 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(17): 4327-4341
- Teng F Z, Yang W. 2014. Comparison of factors affecting the accuracy of high-precision magnesium isotope analysis by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28(1): 19-24
- Thapalia A, Borrok D M, Van Metre P C, Musgrove M, Landa E R. 2010. Zn and Cu isotopes as tracers of anthropogenic contamination in a sediment core from an urban lake. *Environmental Science & Technology*, 44(5): 1544-1550
- Tian H C, Yang W, Li S G, Ke S, Chu Z Y. 2016. Origin of low $\delta^{26}\text{Mg}$ basalts with EM-I component: Evidence for interaction between enriched lithosphere and carbonated asthenosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 188: 93-105
- Tian S Y, Huang F. 2017. The vanadium isotope compositions of subduction zone lavas. In: American Geophysical Union, Fall Meeting 2017. New Orleans. #V33C-0545
- Tsai P H, You C F, Huang K F, Chung C H, Sun Y B. 2014. Lithium distribution and isotopic fractionation during chemical weathering and soil formation in a loess profile. *Journal of Asian Earth Sciences*, 87: 1-10
- Tuttle O F, Bowen N L. 1958. Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-SiO₂-H₂O. New York: Geological Society of America
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, 0: 562-581
- Van Zuilen K, Müller T, Nägler T F, Dietzel M, Küsters T. 2016. Experimental determination of barium isotope fractionation during diffusion and adsorption processes at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 186: 226-241
- Wang C Y, Zhou M F. 2013. New textural and mineralogical constraints on the origin of the Hongge Fe-Ti-V oxide deposit, SW China. *Mineralium Deposita*, 48(6): 787-798
- Wang G Q, Lin Y T, Liang X R, Liu Y, Xie L W, Yang Y H, Tu X L. 2011a. Separation of magnesium from meteorites and terrestrial silicate rocks for high-precision isotopic analysis using multiple collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(9): 1878-1886
- Wang W Z, Qin T, Zhou C, Huang S C, Wu Z Q, Huang F. 2017a. Concentration effect on equilibrium fractionation of Mg-Ca isotopes in carbonate minerals: Insights from first-principles calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 208: 185-197
- Wang W Z, Zhou C, Qin T, Kang J T, Huang S C, Wu Z Q, Huang F. 2017b. Effect of Ca content on equilibrium Ca isotope fractionation between orthopyroxene and clinopyroxene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 219: 44-56
- Wang Y, Zhu X K, Mao J W, Li Z H, Cheng Y B. 2011b. Iron isotope fractionation during skarn-type metallogeny: A case study of Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit in the Middle-Lower Yangtze valley. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 194-202
- Wang Z C, Becker H. 2015. Abundances of Ag and Cu in mantle peridotites and the implications for the behavior of chalcophile elements in the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 160: 209-226
- Wawryk C M, Foden J D. 2015. Fe-isotope fractionation in magmatic-hydrothermal mineral deposits: A case study from the Renison Sn-W deposit, Tasmania. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 150: 285-298
- Weyer S, Seitz H M. 2012. Coupled lithium- and iron isotope fractionation during magmatic differentiation. *Chemical Geology*, 294-295: 42-50
- Wilkinson J J, Weiss D J, Mason T F D, Coles B J. 2005. Zinc isotope variation in hydrothermal systems: Preliminary evidence from the Irish Midlands ore field. *Economic Geology*, 100(3): 583-590
- Williams H M, Nielsen S G, Renac C, Griffin W L, O'Reilly S Y, McCammon C A, Pearson N, Viljoen F, Alt J C, Halliday A N. 2009. Fractionation of oxygen and iron isotopes by partial melting processes: Implications for the interpretation of stable isotope signatures in mafic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 283(1-4): 156-166

- Wu F, Qin T, Li X F, Liu Y, Huang J H, Wu Z Q, Huang F. 2015. First-principles investigation of vanadium isotope fractionation in solution and during adsorption. *Earth and Planetary Science Letters*, 426: 216–224
- Wu F, Qi Y H, Perfit M R, Gao Y J, Langmuir C H, Wanless V D, Yu H M, Huang F. 2018. Vanadium isotope compositions of mid-ocean ridge lavas and altered oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 493: 128–139
- Xia Y, Li S Q, Huang F. 2017. Iron and Zinc isotope fractionation during magmatism in the continental crust: Evidence from bimodal volcanic rocks from Hailar basin, NE China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 213: 35–46
- Xu L J, He Y S, Wang S J, Wu H J, Li S G. 2017. Iron isotope fractionation during crustal anatexis: Constraints from migmatites from the Dabie orogen, Central China. *Lithos*, 284–285: 171–179
- Xue Y L, Li C H, Qi Y H, Zhang C T, Miao B K, Huang F. 2018. The vanadium isotopic composition of L ordinary chondrites. *Acta Geochimica*, 37(4): 501–508
- Yang L. 2009. Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: A review. *Mass Spectrometry Reviews*, 28(6): 990–1011
- Yang W, Teng F Z, Zhang H F, Li S G. 2012. Magnesium isotopic systematics of continental basalts from the North China craton: Implications for tracing subducted carbonate in the mantle. *Chemical Geology*, 328: 185–194
- Yang W, Teng F Z, Li W Y, Liu S A, Ke S, Liu Y S, Zhang H F, Gao S. 2016. Magnesium isotopic composition of the deep continental crust. *American Mineralogist*, 101(2): 243–252
- Yu H M, Li Y H, Gao Y J, Huang J, Huang F. 2018. Silicon isotopic compositions of altered oceanic crust: Implications for Si isotope heterogeneity in the mantle. *Chemical Geology*, 479: 1–9
- Zajacz Z, Halter W E, Pettke T, Guillong M. 2008. Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions: Controls on element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(8): 2169–2197
- Zhang X C, Zhang A Y, Zhang Z F, Huang F, Yu H M. 2018. Influence of room temperature on magnesium isotope measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 32(13): 1026–1030
- Zhao X M, Zhang H F, Zhu X K, Tang S H, Yan B. 2012. Iron isotope evidence for multistage melt-peridotite interactions in the lithospheric mantle of eastern China. *Chemical Geology*, 292–293: 127–139
- Zhao X M, Zhang Z F, Huang S C, Liu Y F, Li X, Zhang H F. 2017. Coupled extremely light Ca and Fe isotopes in peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 208: 368–380
- Zhou C, Wang W Z, Kang J T, Wu Z Q, Huang F. 2016. First-principles calculations of equilibrium calcium isotope fractionation among Ca-bearing minerals. In: American Geophysical Union, Fall General Assembly 2016. San Francisco. V41A–3110
- Zhu B, Zhang H F, Zhao X M, He Y S. 2016a. Iron isotope fractionation during skarn-type alteration: Implications for metal source in the Han-Xing iron skarn deposit. *Ore Geology Reviews*, 74: 139–150
- Zhu H L, Zhang Z F, Wang G Q, Liu Y F, Liu F, Li X, Sun W D. 2016b. Calcium isotopic fractionation during ion-exchange column chemistry and Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS) determination. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(2): 185–194
- Zhu H L, Liu F, Li X, Wang G Q, Zhang Z F, Sun W D. 2018a. Calcium isotopic compositions of normal mid-ocean ridge basalts from the southern Juan de Fuca ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(2): 1303–1313
- Zhu W G, Zhong H, Li X H, Liu B G, Deng H L, Qin Y. 2007. ^{40}Ar - ^{39}Ar age, geochemistry and Sr-Nd-Pb isotopes of the Neoproterozoic Lengshuiqing Cu-Ni sulfide-bearing mafic-ultramafic complex, SW China. *Precambrian Research*, 155(1–2): 98–124
- Zhu W G, Zhong H, Li X H, Deng H L, He D F, Wu K W, Bai Z J. 2008. SHRIMP zircon U-Pb geochronology, elemental, and Nd isotopic geochemistry of the Neoproterozoic mafic dykes in the Yanbian area, SW China. *Precambrian Research*, 164(1–2): 66–85
- Zhu X K, O’Nions R K, Guo Y L, Reynolds B C. 2000. Secular variation of iron isotopes in North Atlantic deep water. *Science*, 287(5460): 2000–2002
- Zhu X K, Guo Y, O’Nions R K, Young E D, Ash R D. 2001. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula. *Nature*, 412(6844): 311–313
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, O’Nions R K, Matthews A, Belshaw N S, Canters G W, De Waal E C, Weser U, Burgess B K, Salvato B. 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(1–2): 47–62
- Zhu Z Y, Jiang S Y, Mathur R, Cook N J, Yang T, Wang M, Ma L, Ciobanu C L. 2018b. Iron isotope behavior during fluid/rock interaction in K-feldspar alteration zone—A model for pyrite in gold deposits from the Jiaodong Peninsula, East China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222: 94–116
- 曹辉辉, 赵新苗, 张宏福. 2016. Fe 同位素体系及其在地幔地球化学中的应用. *矿物岩石地球化学通报*, 35(5): 1053–1064
- 何永胜, 胡东平, 朱传卫. 2015. 地球科学中铁同位素研究进展. *地学前缘*, 22(5): 54–71
- 黄方, 南晓云, 吴非. 2016. V 和 Ba 同位素分析方法综述. *矿物岩石地球化学通报*, 35(3): 413–421
- 祁昌实, 邓希光, 李武显, 李献华, 杨岳衡, 谢烈文. 2007. 桂东南大容山-十万大山 S 型花岗岩带的成因: 地球化学及 Sr-Nd-Hf 同位素制约. *岩石学报*, 403–412
- 王跃, 朱祥坤. 2012. 铁同位素体系及其在矿床学中的应用. *岩石学报*, 28(11): 3638–3654
- 朱祥坤, 王跃, 闫斌, 李津, 董爱国, 李志红, 孙剑. 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展. *矿物岩石地球化学通报*, 32(6): 651–688