

·综述与进展·

铜同位素的分馏机制及其在矿床学研究中的应用

何德锋^{1,2}, 钟宏¹, 朱维光¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:作为一种重要的成矿元素,铜广泛分布于不同地质体中,并广泛参与成岩成矿作用。近年来,由于同位素分析方法的改进和新一代多接收等离子质谱仪(MC-ICPMS)的应用,使得铜同位素的高精度测试成为现实,并已成为国际地质学领域的一个前沿研究方向。铜同位素在自然界中具有较大的变化范围, $\delta^{65}\text{Cu}$ 值介于 -3.03‰ ~ 5.74‰ 之间。本文介绍和评述了铜同位素的分析方法和可能的分馏机制,并根据已发表数据,重点讨论了铜同位素组成与成矿温度、矿化阶段和成矿物质来源的关系。认为铜同位素有可能作为一种灵敏的地球化学示踪剂,对指示成矿物质来源、成矿作用过程和矿床形成机理具有重要作用。

关键词:铜同位素;成矿温度;成矿阶段;成矿物质来源;分馏机制

中图分类号:P597;P611

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2007)04-0345-06

The copper isotope fractional mechanism and its application to ore deposit study

HE De-feng^{1,2}, ZHONG Hong¹ and ZHU Wei-guang¹

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In recent years, copper isotope can be measured precisely thanks to the improvement of analytical methods and the use of MC-ICPMS, and hence this field has become a new frontier in earth sciences. Copper isotope shows considerable variation in nature (from -3.03‰ to 5.74‰). This paper briefly describes and reviews the analytical methods and fractional mechanism of copper isotope. On the basis of data available, this paper focuses on the relationship between copper isotope composition and temperature, stages of mineralization and sources of ore-forming elements. As an important ore-forming element, copper exists widely in different geological systems and is active in ore-forming and rock-forming processes. Therefore, copper isotope may become a sensitive geochemical tracer and can play an important role in showing the sources of ore-forming elements as well as the ore-forming process and mechanism.

Key words: copper isotope; temperature of mineralization; stage of mineralization; source of ore-forming element; fractional mechanism

铜同位素地球化学是国际上刚刚发展起来的一种新的稳定同位素方法,已经在陨石学和矿床学等领域的研究中取得了显著成就,并有可能成为地球

科学中具有巨大应用前景的一种新的地球化学方法。虽然早在上个世纪50~60年代,就有人对自然界中的铜同位素组成进行了研究(Walker *et al.* ,

收稿日期:2006-07-04;修订日期:2007-03-26

基金项目:中国科学院“百人计划”项目资助

作者简介:何德锋(1981-)男,在读硕士,地球化学专业,通讯作者:钟宏,电话 0851-5891820, E-mail:zhonghong@vip.gyig.ac.cn.

1958, Shield *et al.*, 1965), 但由于测定的铜同位素组成与分析误差在同一个数量级, 因而无法发现铜同位素组成的真实变化及其地质意义。近年来, 由于同位素分析方法的改进和新一代多接收等离子质谱仪(MC-ICPMS)的应用, 使得铜同位素的分析误差一般小于 0.04‰, 实现了对铜同位素的高精度测试(Maréchal *et al.*, 1999)。迄今为止, 不仅在铜同位素样品的选择、制备和分析方法方面积累了丰富的经验, 并且对铜同位素的分馏机制也进行了探讨。更为重要的是, 应用作为主要成矿元素的铜对铜矿床及含铜的多金属矿床进行示踪及成矿机制研究具有明显的优越性, 已有数据表明不同类型矿床中铜同位素组成上的差异可能与成矿温度、成矿阶段和成矿物质来源等密切相关。本文旨在介绍铜同位素的可能分馏机制及其在矿床学领域中的应用情况, 以期抛砖引玉。

1 铜同位素分析方法

铜是过渡金属元素, 有 2 个同位素: ^{63}Cu 和 ^{65}Cu , 它们在自然界的丰度分别为 69.17% 和 30.83% (Shield *et al.*, 1965)。铜同位素组成表示方法一般用 $\delta^{65}\text{Cu} = [(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{样品}} / (^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{标准}} - 1] \times 1000$, 但有的学者用 $\epsilon^{65}\text{Cu} = 10\delta^{65}\text{Cu}$ 来表示。其中, 标样采用美国国家标准局提供的 NIST 976, 其 $(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{NIST}} = 0.4456 \pm 0.0004$ 。

分析样品主要是以铜元素为主的含铜矿物(包括自然铜、孔雀石、蓝铜矿、黄铜矿、砷黝铜矿等)以及硅酸盐和沉积物样品等。前人(Maréchal *et al.*, 1999; 葛军等, 2004; 蔡俊军等, 2005, 2006; 唐索寒等, 2005, 2006a, 2006b)通过实验分析并加以总结, 得出了不同类型样品的化学前处理方法, 并详细评估和研究了铜同位素测定过程中同质异位素的干扰和浓度效应。

(1) 纯净的含铜样品, 如自然铜、孔雀石等, 可直接用 1 mL 浓度为 0.05N 的 HNO_3 溶解后用于质谱分析。

(2) 硅酸盐样品, 如玄武岩、球粒陨石、铜硅酸盐、花岗质岩石等, 其中玄武岩、球粒陨石和铜硅酸盐用 0.6:0.2:0.1 mL 的 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ 的混合酸溶解, 而花岗质岩石用 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 溶解, 待样品完全溶解后把阳离子转换为氯化物型。

(3) 含铜矿物样品, 如黄铜矿、蓝铜矿等, 可直

接用浓王水溶解。

(4) 沉积样品, 用去离子水冲洗、除盐、脱水后置于浓度为 65% 的 HNO_3 中, 待样品完全溶解后, 把阳离子转化为氯化物型。

经过上述处理的样液蒸干后用 1 mL 7N $\text{HCl} + 0.001\% \text{H}_2\text{O}_2$ 提取, 通过 AG MP-1 阴离子交换树脂(100~200 目, 氯离子型)进一步纯化, 以获得纯的含铜试样。

在化学分离过程中, 由于地质样品成分复杂, 加之部分基质元素含量太大, 使经过一次离子交换分离的 Cu 接收液中含有少量 Al 、 As 、 Ba 、 Ca 、 Mg 、 Mn 、 Na 等元素, 从而导致在铜同位素测定中存在同质异位素的干扰, 可将 Cu 接收液进行二次离子交换分离以完全去除这些杂质元素(蔡俊军等, 2005; 唐索寒等, 2005, 2006b)。另外, 由于多数样品中 Fe 的含量较高, 使得 Cu 的接收组中含有少量 Fe 。当 $\text{Fe}:\text{Cu} = 0.1 \sim 100$ 时, Fe 对铜同位素的测定无影响, 但当 Fe 的含量极高时, 可通过二次离子交换分离予以解决。在 7N HCl 条件下, AG MP-1 树脂不能将 Co 和 Cu 有效分离, 当 $\text{Co}:\text{Cu} < 10$ 时, Co 不影响铜同位素的测定。由于地质样品中 Co/Cu 值一般介于 0.1~7 之间, 因此该方法能满足多数地质样品中铜同位素的分离要求。对于 Co 含量高的样品, 可将接收液用 6N HCl 再次过柱进行 Co 和 Cu 的分离(蔡俊军等, 2006; 唐索寒等, 2006a, 2006b)。

测定铜同位素组成的仪器质量歧视和同位素分馏校正可采用标样匹配法(即 1 个标样、1 个样品交替测量)和利用锌同位素 $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 来校正 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 的方法(Zhu *et al.*, 2000)。前人在测试的过程中主要采用标样匹配法, 其结果表示为: $\delta^{65}\text{Cu} = [2R_{\text{样品}} / (R_{\text{标准}} + R'_{\text{标准}}) - 1] \times 1000$ 。

2 铜同位素的研究现状及在矿床研究中的应用

已发表的数据主要为与岩浆岩有关的高温热液矿床中的黄铜矿、表生条件下的自然铜和铜的碳酸盐(孔雀石、蓝铜矿)、大洋黑烟囱硫化物矿床中的黄铜矿、低温热液脉状铜矿床的黄铜矿和砷黝铜矿、镁铁质侵入体中的黄铜矿和陨石、海水、血浆等的铜同位素组成(Lyon and Fell, 1990; Maréchal *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2000; 蒋少涌等, 2001b; Luck *et al.*, 2002; Larson *et al.*, 2003; Graham *et al.*, 2004; Mason *et al.*, 2005; Bermin *et al.*, 2006), 其 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值介于 -3.03% ~ 5.74% 之间, 变化范围为 9‰, 其

中大部分样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值介于 -1.5% ~ 2.5% 之间,变化范围为 4% 。这说明自然界中确实存在着较大的铜同位素分馏,且铜同位素组成可能在一定程度上反映了不同的成矿温度、矿化阶段和成矿物质来源。

2.1 成矿温度对铜同位素组成的影响

通过对不同温度条件下形成的含铜矿物的研究表明,铜同位素组成上的差异可能与成矿温度有关(Zhu *et al.*, 2000; 蒋少涌等, 2001b; Larson *et al.*, 2003),具体表现在:①云南金满热液脉状铜矿床的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的变化范围为 -3.70% ~ 0.30% ,其中大脉状矿体中黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 0.30% ,砷黝铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 -1.62% ,碳质泥岩中细脉状黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 -3.62% ~ -3.70% ,这种铜同位素组成差异可能与成矿温度有关,较大的负值可能是较低温度下铜同位素发生较大分馏所致(蒋少涌等, 2001b);②不同地区与岩浆岩有关的高温热液黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的变化范围为 -0.15% ~ 0.13% (Zhu *et al.*, 2000),而表生条件下形成的自然铜、铜碳酸盐(孔雀石和蓝铜矿)和赤铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的变化范围为 -0.83% ~ 2.24% 。同一地区样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值也具有较大的变化范围,例如美国亚利桑那州 Bisbee 的自然铜和蓝铜矿样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值分别为 -0.20% 和 1.59% ,法国里昂 Chessy 的蓝铜矿样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的变化范围达到了 1.02% (Zhu *et al.*, 2000; Larson *et al.*, 2003)。对比上述结果可以发现低温条件下含铜矿物的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的变化范围远大于高温条件下的变化范围,即在低温条件下易于发生较大的铜同位素分馏。

虽然温度的变化对铜同位素组成的影响程度以及影响机制还有待进一步研究,但现有的研究成果表明含铜矿物的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的变化能在一定程度上反映成矿温度的变化。因此,可以应用主要含铜矿物的铜同位素组成,并结合流体包裹体测温来讨论矿床的成矿条件。

2.2 成矿阶段对铜同位素组成的影响

不同成矿阶段形成的含铜矿物的铜同位素组成也具有明显的差异(Zhu *et al.*, 2000; 蒋少涌等, 2001b; Larson *et al.*, 2003; Rouxel *et al.*, 2004; Mason *et al.*, 2005)典型范例有:①现代大洋底同一热液硫化物烟囱的不同部位具有不同的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值,且从烟囱底部到顶部逐渐降低,这种现象可能与同一流体的不同演化阶段有关,即 ^{65}Cu 优先从热液中淋滤出来,导致残余热液中的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值随着时间的变化

逐渐降低,因此,早期阶段形成的位于火山烟囱底部的硫化物具有较高的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值,而晚期阶段形成的位于顶部的硫化物具有较低的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值(Zhu *et al.*, 2000);②美国密歇根州自然铜矿区自然铜的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的变化范围为 0.26% ~ 0.34% ,铜的硫化物和砷化物的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的变化范围为 -1.07% ~ 0.74% ,并且该矿区自然铜矿脉和铜的硫化物、砷化物矿脉具有明显的切割穿插关系,即自然铜和铜的硫化物、砷化物为不同成矿阶段的产物(Larson *et al.*, 2003);③ Alexandrinka 矿床的热液交代网脉状矿体、海底热液烟囱矿体和火山碎屑沉积矿体形成于不同的成矿阶段,其中含铜矿物的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值分别为 0.18% ~ 0.32% 、 0.27% ~ 0.33% 、 -0.30% ~ 0.28% (Mason *et al.*, 2005);④金满铜矿床的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值特征也可能与不同的成矿阶段有关,即大脉状矿体形成较早,具有较高的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值,相对贫 ^{65}Cu 的残余热液进一步向周围地层迁移,在泥岩的裂隙中沉淀出 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值较低的硫化物(蒋少涌等, 2001b)。

综上所述,不同成矿阶段的含铜矿物具有不同的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值,因此,可以根据含铜矿物的铜同位素组成特征对矿床的成矿阶段加以界定。

2.3 成矿物质来源对铜同位素组成的影响

成矿物质来源是矿床地球化学研究的核心问题之一,而应用成矿元素的同位素组成来判别成矿物质来源更能行之有效的解决这一问题。前人工作表明,含铜矿物的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与源区密切相关,铜同位素组成上的差异可能反映了铜的不同来源,具体包括:①与岩浆岩有关的高温热液矿床中黄铜矿的铜同位素组成(-0.23% ~ 0.13%)和现代大洋底块状硫化物矿床中黄铜矿的铜同位素组成(-0.48% ~ 1.15%)存在明显的差异,这种差异可能与成矿物质来源不同有关,即:前者的 Cu 来源于地幔岩或花岗岩,后者可能是海底热液从地幔玄武岩中淋滤出来的(Zhu *et al.*, 2000);②金满铜矿床碳质泥岩中细脉状黄铜矿的 Cu 可能为热水溶液淋滤萃取盆地沉积岩中的 Cu(蒋少涌等, 2001b);③江西东乡喷流沉积成因铜矿中的原生黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 3.39% ~ 3.42% ,长江中下游块状硫化物矿床(如安徽冬瓜山铜矿)的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 0.32% ~ 0.78% ,辽宁红透山太古代火山岩容矿型块状硫化物矿床的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 0.69% ~ 1.06% (蒋少涌等, 2001a; 张本仁等, 2005),由此可见,不同成因类型的铜矿床具有不同的铜同位素组成,这种同位素组成上的差异可能与

铜源不同有关。

总之,铜源也是决定含铜矿物铜同位素组成的重要因素。因此,对于铜矿床而言,可以应用铜同位素组成特征结合铅和硫同位素特征,确定成矿物质来源。

此外,前人的工作不仅确定了成矿物质来源与铜同位素组成的关系,而且还讨论了不同源区的铜同位素组成特征(图1)(蒋少涌,2003),尤其是对陨石和镁铁质侵入体中的铜同位素组成进行了大量的工作,大致确定了幔源的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值。镁铁质侵入体直接来自于地幔,其黄铜矿的铜同位素比值将反映地幔源区的铜同位素组成特征。镁铁质侵入体中的4个黄铜矿样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值分别为 -0.25% 、 0.16% (Larson *et al.*, 2003)、 0.13% 、 -0.14% (Zhu *et al.*, 2000),落在了陨石的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值变化范围之内(-1.50% ~ 0.50%),与铁陨石的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值变化范围(-0.49% ~ 0.49%)相当(Luck *et al.*, 2002; Luck *et al.*, 2005),因此可以大致判断幔源的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值应该在0值附近。

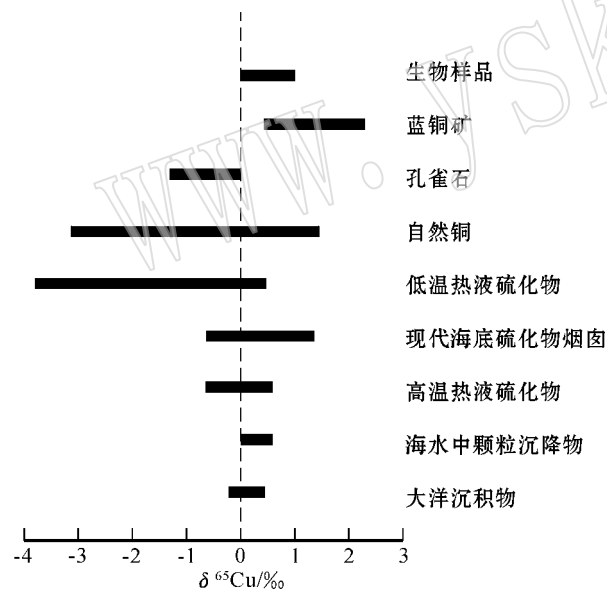


图1 自然界中铜同位素组成变化图(据蒋少涌,2003)

Fig. 1 Variation of $\delta^{65}\text{Cu}$ values in nature (from Jiang Shaoyong, 2003)

3 铜同位素的分馏机制

3.1 离子交换树脂分步淋洗过程中铜同位素的平衡分馏效应

Maréchal等(1999)在应用离子交换树脂提纯Cu的实验中,发现树脂和淋洗液中存在铜同位素分

馏。随后进行的系统实验和研究,不仅证实了这种分馏作用的存在,而且还发现了一定的规律性:①铜同位素的分馏程度与HCl的浓度有关,树脂与7mol/L HCl之间存在0.46‰的 $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ 同位素平衡分馏,而与3mol/L HCl之间的分馏达0.67‰,即随着HCl摩尔浓度的降低,铜同位素分馏增大;②铜同位素的分馏程度与酸的类型有关,Cu在盐酸介质中产生的同位素分馏要比在硝酸介质中大的多;③在分步淋洗的过程中,先期的淋洗液中富集 ^{65}Cu ($\delta^{65}\text{Cu} > 0\%$),说明轻同位素比重同位素更易停留在树脂中(Maréchal *et al.*, 2002a)。

3.2 氧化-还原反应对铜同位素分馏的影响

研究表明,氧化-还原反应能导致铜的同位素分馏(Zhu *et al.*, 2002; Larson *et al.*, 2003; Ehrlich *et al.*, 2004; Mason *et al.*, 2005)。铜有3个价态: Cu^0 、 Cu^{1+} 、 Cu^{2+} ,氧化-还原反应不但能够引起元素化合价的变化,而且还能够引起配位数的变化,从而导致晶格中原子之间键能的改变,这一过程可以引起铜的同位素分馏(蒋少涌,2003)。为了解决这一问题,前人从实验的角度证实了这种分馏的存在,在室温($\approx 20^\circ\text{C}$)下,Ehrlich等(2004)进行了如下化学反应实验: $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} = \text{CuS} \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$,其中铜蓝(CuS)中Cu和S的化合价分别为+1和-1(Tossel, 1978; Van *et al.*, 1992; Patrick *et al.*, 1997; Luther *et al.*, 2002),反应达到平衡后,沉淀物CuS与残留溶液间的铜同位素分馏达到了3‰,远大于由非氧化还原反应引起的铜同位素分馏(Maréchal *et al.*, 2002b)。这与Zhu等(2002)进行的化学反应实验: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$ 得出的结论一致,即氧化-还原反应能引起较大的铜同位素分馏。表生条件下所形成含铜矿物的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与原生含铜矿物的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值相比具有较大的变化范围,这种 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值变化范围上的差异可能与表生条件下发生的氧化-还原反应有关(Larson *et al.*, 2003; Mason *et al.*, 2005)。

3.3 其他影响铜同位素分馏的因素

另外,有机物的参与也是影响铜同位素分馏的一个因素(Ruiz *et al.*, 2002; Mathur *et al.*, 2005)。在有细菌参与和无细菌参与的氧化条件下,分别对辉铜矿和黄铜矿进行淋滤,结果发现两种条件下淋滤液中铜的同位素组成差异明显,这可能与细菌细胞易于吸附 ^{65}Cu 有关(Mathur *et al.*, 2005)。此外,在扩散过程中,发生铜同位素分馏的可能性也比较大,且 ^{63}Cu 优先发生迁移,由此可以判断成矿流体的运移方向并

指示成矿物质来源(Walker *et al.*, 1958)。

虽然铜同位素的分馏机制目前仍在探索中,但目前的研究成果显示了离子交换树脂的分步淋洗过程、氧化-还原反应、扩散作用、有机物和温度能在一定程度上影响和控制铜的同位素分馏。

4 讨论与评述

铜同位素地球化学已成为一种新的地球化学示踪手段,在地学领域中对指示铜矿的成矿物质来源、成矿作用过程和矿床形成机理等方面已显示出了明显的优越性。但由于铜同位素的研究尚处于起步阶段,目前仍存在一些亟待解决的问题。

4.1 铜同位素研究中存在的问题

高温和低温条件下形成的含铜矿物的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值差异明显,可能是不同温度条件下铜同位素分馏程度不同所致,但温度对铜同位素分馏的影响机制和影响程度的研究较少。含铜硫化物在分离结晶的过程中是否发生铜同位素分馏、如何分馏等还不清楚,有待于从实验的角度对铜同位素的分馏机制和影响因素(尤其是温度因素)进行分析、讨论。另外,现有数据除能大致确定幔源的铜同位素组成外,其他源区的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值还有待于进一步工作的补充和修正。

不同类型火山烟囱的黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值差异明显,活动火山烟囱大多明显富集 ^{65}Cu ,而休眠火山大多明显亏损 ^{65}Cu (Zhu *et al.*, 2000; Rouxel *et al.*, 2004),对这种现象至今还没有比较好的解释。葛军等(2004)假定海水中明显亏损 ^{65}Cu ,提出了休眠火山比活动火山明显亏损 ^{65}Cu 是由于休眠火山烟囱中含铜硫化物与海水达到铜同位素平衡的结果,但海水中铜的浓度($7 \times 10^{-9} \text{ mol/kg}$)远低于高温热液流体中铜的浓度($10 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$) (Elderfield *et al.*, 1993)。因此,这一机制是否合理有待进一步研究证实。

4.2 对未来工作的展望

黄铁矿(FeS_2)存在 Co、Ni 类质同像替代 Fe、As、Se、Te 替代 S 的现象,其 Co、Ni 含量及 Co/Ni、S/Se 等具有成因指示意义(潘兆橹, 1994)。而黄铜矿(CuFeS_2)也可能存在与黄铁矿相似的类质同像替代,其 Se、Co 含量与硫同位素、铜同位素相结合对于探讨铜同位素的分馏过程,海底热液流体与岩石的相互反应,硫化物烟囱的原位热液改造,矿床蚀变等具有重要意义(Rouxel *et al.*, 2004)。因此,在对黄

铜矿等硫化物进行铜同位素研究时,可以结合其中具有指示意义的微量元素(如 Co、Se 等)及硫同位素加以讨论。

在矿床学领域中,主要研究了部分热液硫化物矿床和少量矽卡岩矿床的铜同位素组成,对其他类型矿床(如岩浆硫化物矿床)铜同位素组成的研究较少,加之铜同位素分馏机制的研究程度较低及数据积累有限,严重制约了铜同位素体系的完善和矿床学理论的发展。因此,今后的工作应主要集中于对铜同位素分馏的影响因素(尤其是温度因素)以及铜从热液流体中析出是否发生铜同位素分馏、如何分馏的研究。另外,对岩浆硫化物矿床的铜同位素研究也亟待开展。

References

- Bermin J, Vance D, Archer C, *et al.* 2006. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater[J]. *Chem. Geol.*, 226: 280~297.
- Cai Junjun, Zhu Xiangkun, Tang Suohan, *et al.* 2005. The application of multiple-collector inductively coupled plasma source mass spectrometry to the determination of Cu isotope variation[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 26: 26~29 (in Chinese).
- Cai Junjun, Zhu Xiangkun, Tang Suohan, *et al.* 2006. Assessment of interferences in Cu isotope ratio measurements using multiple-collector inductively coupled plasma source mass spectrometry[J]. *Geological Journal of China Universities*, 12(3): 392~397 (in Chinese with English abstract).
- Ehrlich S, Butler I, Halicz L, *et al.* 2004. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, Cu_2S [J]. *Chem. Geol.*, 209: 259~269.
- Elderfield H, Mills R A and Rudnicki M D. 1993. Geochemical and thermal fluxes, high-temperature venting and diffuse flow from mid-ocean ridge hydrothermal systems: the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge 26 degrees N[J]. *Geological Society Special Publications*, 76: 295~307.
- Ge Jun, Chen Yanjing and Shao Hongxiang. 2004. Progress in study of copper isotope and its application in metallogeny: a review[J]. *Geology and Prospecting*, 40(3): 5~10 (in Chinese).
- Graham S, Pearson N, Jackson S, *et al.* 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[J]. *Chem. Geol.*, 207: 147~169.
- Jiang Shaoyong. 2003. Transition metal isotopes: Analytical methods and geological applications[J]. *Earth Science Frontier*, 10: 269~278 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Shaoyong, Lu Jianjun, Gu Lianxing, *et al.* 2001a. Determination of Cu, Zn, Fe isotopic compositions by MC-ICPMS and their geological applications[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 20: 431~433 (in Chinese).
- Jiang Shaoyong, Woodhead J, Yu Jimin, *et al.* 2001b. A reconnais-

- sance of Cu isotopic compositions of hydrothermal vein-type copper deposit, Jinman, Yunnan, China[J]. Chinese Sci. Bull. , 46 : 1 468~1 471(in Chinese).
- Larson P B , Maher K , Ramos F C , *et al.* 2003. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments[J]. Chem. Geol. , 201 : 337~350.
- Luck J M , Ben Othman D and Albarede F. 2002. What do Cu-Zn isotopes tell us on meteorites[J]? Geochim. Cosmochim. Acta , 66 : A462.
- Luck J M , Ben Othman D and Albarede F. 2005. Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites : Early solar nebula reservoirs and parent-body processes[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 69 : 5 351~5 363.
- Luther G W , Theberge S M , Rozan T F , *et al.* 2002. Aqueous copper sulphide clusters as intermediates during copper sulphide formation [J]. Environ. Sci. Technol. , 36 : 394~402.
- Lyon T D B and Fell G S. 1990. Isotopic composition of copper in serum by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. J. Anal. At. Spectrom. , 5 : 135~137.
- Maréchal C N and Albarede F. 2002a. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 66 : 1 499~1 509.
- Maréchal C N and Sheppard S M F. 2002b. Isotopic fractionation of Cu and Zn between chloride and nitrate solutions and malachite or smithsonite at 30°C and 50°C[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 66 : A484.
- Maréchal C N , Télouk P and Albarede F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. Chem. Geol. , 156 : 251~273.
- Mason T F D , Weiss D J , Chapman J B , *et al.* 2005. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit , Urals , Russia[J]. Chem. Geol. , 221 : 170~187.
- Mathur R , Ruiz J , Titley S , *et al.* 2005. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 69 : 5 233~5 246.
- Pan Zhaolu. 1994. Crystallography and Mineralogy[M]. Beijing : Geological Publishing House , 40~42(in Chinese).
- Patrick R A D , Mosselmans J F W , Charnock J M , *et al.* 1997. The structure of amorphous copper sulphide precipitates : an X-ray absorption study[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 61 : 2 023~2 036.
- Rouxel O , Fouquet Y and Ludden J N. 2004. Copper isotope systematics of the Lucky strike , Rainbow , and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge[J]. Econ. Geol. , 99 : 585~600.
- Ruiz J , Mathur R , Young S , *et al.* 2002. Controls of copper isotope fractionation[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 66 : A654.
- Shield W R , Goldich S S , Garner E L , *et al.* 1965. Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper[J]. J. Geophys. Res. , 70 : 479~491.
- Tang Suohan and Zhu Xiangkun. 2006a. Separation of some elements using AG MP-1 anion exchange resin[J]. Geological Journal of China Universities , 12(3) : 398~403(in Chinese with English abstract).
- Tang Suohan , Zhu Xiangkun , Cai Junjun , *et al.* 2006b. Chromatographic separation of Cu , Fe and Zn using AG MP-1 anion exchange resin for isotope determination by MC-ICPMS[J]. Rock and Mineral Analysis , 25(1) : 5~8(in Chinese with English abstract).
- Tang Suohan , Zhu Xiangkun , Li Shizhen , *et al.* 2005. The separation of Cu , Fe and Zn from granitic rocks[J]. Acta Geoscientia Sinica , 26(sup.) 53~53(in Chinese).
- Tossel J R. 1978. Theoretical studies of the electronic structure of cooper sulfide in tetrahedral and triangular coordination with sulfur[J]. Phys. Chem. Miner. , 2 : 225~236.
- Van Der Laan G , Patrick R A D , Henderson C M B , *et al.* 1992. Oxidation state variations in copper minerals studied with Cu 2p X-ray absorption spectroscopy[J]. J. Phys. Chem. Solids , 53 : 1 185~1 190.
- Walker E C , Cuttitta F and Senftle F E. 1958. Some natural variations in the relative abundance of copper isotopes[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 15 : 183~194.
- Zhang Benren and Fu Jiamo. 2005. Advances in Geochemistry[M]. Beijing : Chemical Industry Press , 255~256.
- Zhu X K , Guo Y , Williams R J P , *et al.* 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. Earth Planet. Sci. Lett. , 200 : 47~62.
- Zhu X K , O'Nions R K , Guo Y , *et al.* 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry : implications for use as geochemical tracers[J]. Chem. Geol. , 163 : 139~149.

附中文参考文献

- 蔡俊军 朱祥坤 唐索寒 等. 2005. 用多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICPMS) 测定 Cu 同位素[J]. 地球学报 26(增刊) 26~29.
- 蔡俊军 朱祥坤 唐索寒 等. 2006. 多接收电感耦合等离子体质谱 Cu 同位素测定中的干扰评估[J]. 高校地质学报 , 12(3) 392~397.
- 葛军 陈衍景 邵宏翔. 2004. 铜同位素地球化学研究及其在矿床应用的评述和讨论[J]. 地质与勘探 40(3) 5~10.
- 蒋少涌. 2003. 过渡族金属元素同位素分析方法及其地质应用[J]. 地质前线 , 10(2) 269~278.
- 蒋少涌 陆建军 顾连兴 等. 2001a. 多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICPMS) 测量铜、锌、铁的同位素组成及其地质意义[J]. 矿物岩石地球化学通报 20(4) 431~433.
- 蒋少涌 Woodhead J 于际民 等. 2001b. 云南金满热液脉状铜矿床 Cu 同位素组成的初步测定[J]. 科学通报 , 46 : 1 468~1 471.
- 潘兆橧. 1994. 结晶学与矿物学[M]. 北京 : 地质出版社 , 40~42.
- 唐索寒 朱祥坤. 2006a. AG MP-1 阴离子交换树脂元素分离方法研究[J]. 高校地质学报 , 12(3) : 398~403.
- 唐索寒 朱祥坤 蔡俊军 等. 2006b. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法[J]. 岩矿测试 , 25(1) 5~8.
- 唐索寒 朱祥坤 李世珍 等. 2005. 花岗岩质石中铜铁锌的化学分离方法[J]. 地球学报 26(增刊) 53~53.
- 张本仁 傅家谟. 2005. 地球化学进展[M]. 北京 : 化学工业出版社 , 255~256.