

含 Cu 硫化物中 S、Fe 同位素分馏系数的第一性原理计算

刘善琪^{1,2}, 梁家新¹, 张秋院¹, 李永兵^{3,4}

(1. 中山大学地球科学与工程学院, 广东广州 510275; 2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海), 广东珠海 519080; 3. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049; 4. 中国科学院计算地球动力学重点实验室, 北京 100049)

摘要: Cu 在自然界主要以硫化物的形式存在, 目前只确定了几种含 Cu 硫化物的 S 同位素分馏系数以及黄铜矿的 Fe 同位素分馏系数, 而且不同研究者确定的系数有很大的差别, 使得 S、Fe 同位素在研究铜矿床的形成、演化等方面不能很好地发挥示踪作用。因此, 本文基于第一性原理计算确定了 0~1 000°C 温度范围内主要含 Cu 硫化物的 S 同位素简约配分函数比 ($10^3 \ln \beta_{34-32}$), 以及 Cu-Fe 硫化物的 Fe 同位素简约配分函数比 ($10^3 \ln \beta_{57-54}$)。重 S 同位素在这些含 Cu 硫化物中的富集顺序为铜蓝 > 方黄铜矿 > 黄铜矿 \approx 黑硫铜镍矿 > 斑铜矿 > 辉铜矿, 重 Fe 同位素在 Cu-Fe 硫化物中的富集顺序为方黄铜矿 \approx 黄铜矿 > 低温斑铜矿 > 高温斑铜矿 > 中温斑铜矿 > $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$ (中温斑铜矿的可能变体)。含 Cu 硫化物的 $10^3 \ln \beta_{34-32}$ 与 S 原子的配位数、金属-S 平均键长、S 原子形成的所有化学键的平均键长没有明显的相关性, 而 Cu-Fe 硫化物的 $10^3 \ln \beta_{57-54}$ 与 Fe-S 平均键长基本成线性负相关关系。辉铜矿相变引起的 S 同位素分馏特别大, 而斑铜矿相变时产生的 S 同位素分馏却可以忽略不计。本文的计算结果将会为探讨斑岩铜矿及其它类型的硫化物矿床的成因提供支持。

关键词: S 同位素分馏; Fe 同位素分馏; 第一性原理计算; 斑岩铜矿; 硫化物

中图分类号: P597^{+.2}

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)06-1171-10

First-principles calculations of S and Fe isotope fractionation in Cu-bearing sulfides

LIU Shan-qi^{1, 2}, LIANG Jia-xin¹, ZHANG Qiu-yuan¹ and LI Yong-bing^{3, 4}

(1. School of Earth Sciences and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai), Zhuhai 519080, China; 3. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Key Laboratory of Computational Geodynamics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In nature, copper mainly occurs in sulfide minerals. At present, only the sulfur β -factors of several Cu-bearing sulfides and the iron β -factor of chalcopyrite have been determined, and the β -factors determined by different researchers are different, impeding the application of S and Fe isotopes as powerful tracers in tracing the formation and evolution of porphyry copper deposits. In this study, the first-principles methods are used to compute the reduced partition function ratio of S isotopes ($10^3 \ln \beta_{34-32}$) for Cu-bearing sulfides as well as the reduced partition

收稿日期: 2021-02-09; 接受日期: 2021-09-08; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金(2020A1515011441); 广州市科技计划项目(202102020943)

作者简介: 刘善琪(1987-), 女, 博士, 副教授, 主要从事矿物物理、化学性质的第一性原理计算等方面的研究, E-mail: liushq8@mail.sysu.edu.cn.

function ratio of Fe isotopes ($10^3 \ln \beta_{57-54}$) for Cu-Fe sulfides in the temperature range of 0~1 000°C. $10^3 \ln \beta_{34-32}$ decreases in the order of covellite>cubanite>chalcopyrite \approx villamaninite>bornite>chalcocite, and $10^3 \ln \beta_{57-54}$ decreases in the order of cubanite \approx chalcopyrite>low-bornite>high-bornite>intermediate-bornite>intermediate-Cu₈Fe₄S₈. $10^3 \ln \beta_{34-32}$ of Cu-bearing sulfides displays weak correlations with S coordination number, the average metal-sulfur bond length, and the average bond lengths of all the bonds formed by S, while $10^3 \ln \beta_{57-54}$ of Cu-Fe sulfides displays an approximately negative correlation with the average Fe—S bond length. S isotope fractionation caused by the phase transition of chalcocite is very large, while S isotope fractionation caused by the phase transition of bornite is negligible. The results of this study can provide theoretical evidence for tracing porphyry copper deposits and other types of sulfide deposits.

Key words: S isotope fractionation; Fe isotope fractionation; first-principles calculation; porphyry copper deposits; sulfides

Fund support: Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2020A1515011441); Guangzhou Science and Technology Plan Project (202102020943)

Cu 在自然界主要以硫化物的形式存在,全球 Cu 储量的近 90% 来自硫化物,如黄铜矿、斑铜矿和辉铜矿 (Kabata-Pendias and Szeke, 2015; Ober, 2016)。确定硫化物的基本性质尤其是同位素分馏性质是了解铜矿床形成的条件及过程的关键,反之又可以为勘探此类矿床及其后续开采提供依据 (Vaughan, 2006)。

利用硫化物中的 S 同位素分馏来示踪成矿作用过程和成矿物质来源已有很长的历史,但是由于 S 同位素分馏系数的缺乏以及不同方法确定的分馏系数的差异较大,使得 S 同位素并不能很好地发挥其示踪作用 (Seal, 2006; Marini *et al.*, 2011)。迄今为止只有为数不多的几种含 Cu 硫化物的 S 同位素分馏系数得到了确定: Li 等 (2006) 采用改进的增量方法确定了黄铜矿、斑铜矿和方黄铜矿的 S 同位素分馏系数; Polyakov 等 (2011) 利用黄铜矿中 Cu 和 S 的声子态密度计算了黄铜矿的 S 同位素分馏系数。但是这两种方法确定的 S 同位素分馏系数有很大差别。大部分含 Cu 硫化物的 S 同位素分馏系数有待进一步确定。

近年,斑岩铜矿中硫化物的 Fe 同位素分馏研究取得了一定进展 (Graham *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2018; He *et al.*, 2020; Tang *et al.*, 2020)。随着 MC-ICP-MS 测试技术的发展, Fe 同位素已被用于探究生物地球化学、热液流体演化、太阳系演化和行星分异等多种自然过程 (Dauphas *et al.*, 2017)。所有这些应用都取决于含铁物质 Fe 同位素分馏系数的确定。斑岩铜矿中含 Fe 和 Cu 的矿物主要有黄铜矿、斑铜矿和方黄铜矿 (Berger *et al.*, 2008)。尤其

是斑铜矿,具有随温度变化的 3 种同质多像体 (Makovicky, 2006), 根据之前的研究可以基本推断这 3 种同质多像体的 Fe 同位素分馏性质是不同的 (Liu *et al.*, 2018)。据文献记载,只有黄铜矿的 Fe 同位素分馏系数得到了计算研究 (Polyakov and Soultanov, 2011; Dauphas *et al.*, 2012), 但不同学者的计算结果却有很大的差异。

本文采用基于密度泛函微扰理论的第一性原理计算确定主要含 Cu 硫化物,包括黄铜矿 (CuFeS₂)、斑铜矿 (Cu₅FeS₄)、方黄铜矿 (CuFe₂S₃)、辉铜矿 (Cu₂S)、铜蓝 (CuS)、黑硫铜镍矿 (CuS₂) 在 0~1 000°C 之间的 S 同位素简约配分函数比 ($10^3 \ln \beta_{34-33}$), 以及 Cu-Fe 硫化物黄铜矿、斑铜矿和方黄铜矿在 0~1 000°C 之间的 Fe 同位素简约配分函数比 ($10^3 \ln \beta_{57-54}$)。本文的计算将会为研究斑岩铜矿及其它类型的硫化物矿床提供更有力的支撑。

1 计算方法

质量相关的同位素分馏是由同位素原子替换所产生的振动频率变化引起的 (Bigeleisen and Mayer, 1947; Urey, 1947; Kieffer, 1982)。由于影响晶格能的其它潜在因素对大多数元素的同位素分馏影响很小 (Schauble, 2011), 本文不予考虑。两种物质 A 和 B 之间的元素 Y 的同位素分馏系数 α_{A-B} 是指物质 A 中元素 Y 的重、轻同位素数目之比除以物质 B 中相应的同位素数目之比, 即:

$$\alpha_{A-B} = (n_{Y^*}/n_Y)_A / (n_{Y^*}/n_Y)_B \quad (1)$$

其中, n_{Y^*} 和 n_Y 分别对应的是元素 Y 的重同位素 Y^* 和轻同位素 Y 的原子数目。物质 A 与 Y 原子的理想气体之间的同位素分馏系数被称为物质 A 的简约配分函数比(β_A) (Richet *et al.*, 1977):

$$\beta_A = (n_{Y^*}/n_Y)_A / (n_{Y^*}/n_Y)_{\text{gas}} \quad (2)$$

因此,

$$\alpha_{A-B} = \beta_A / \beta_B \quad (3)$$

由于 α_{A-B} 值通常接近于 1, 在实际应用中常用千分比来表示, 即:

$$\Delta_{A-B}/\text{‰} = 10^3 \ln \alpha_{A-B} = 10^3 \ln \beta_A - 10^3 \ln \beta_B \quad (4)$$

如果物质 A 是晶体, 那么它的简约配分函数比(β_A) 可以根据其简谐振动频率计算得出 (Méheut *et al.*, 2007, 2009; Blanchard *et al.*, 2009):

$$\beta_A = \left[\prod_{i=1}^{3N_{at}} \prod_{\{q\}} \frac{\nu_{q,i}^*}{\nu_{q,i}} \cdot \frac{e^{-h\nu_{q,i}^*/(2kT)}}{1 - e^{-h\nu_{q,i}^*/(kT)}} \cdot \frac{1 - e^{-h\nu_{q,i}/(kT)}}{e^{-h\nu_{q,i}/(2kT)}} \right]^{1/(N_q n)} \quad (5)$$

其中, N_{at} 是晶胞中的原子个数, N_q 是布里渊区 q 点的个数, n 是晶胞中 Y 原子的个数。 $\nu_{q,i}$ 和 $\nu_{q,i}^*$ 是振动模式 i 在波矢 q 处的振动频率, * 对应的是物质 A 只含重同位素 Y^* 时的振动频率。 T 为温度 (单位为 K), h 是普朗克常数, k 是玻尔兹曼常数。在公式 (5) 中, 布里渊区中心的 $\nu_{0,i} = 0$ 和 $\nu_{q,i}^*$, 3 个平移振动模式的频率是不考虑的。

对于晶体结构中所含原子个数多于 120 的硫化物矿物, 基于密度泛函微扰理论 (DFPT) 计算振动频谱难以实现。在这种情况下, 简约配分函数比 β 可以根据原子间力常数计算得到 (Bigeleisen and Mayer, 1947; Kowalski and Jahn, 2011; Kowalski *et al.*, 2013; Schauble, 2011; Ducher *et al.*, 2016):

$$\beta \approx 1 + \sum_{i=1}^{3N_{at}} [h^2 (\nu_i^2 - \nu_i^{*2}) / 24k^2 T^2] = 1 + (\Delta m / m^* m) \cdot (h^2 / 24k^2 T^2) \sum_{i=1}^3 F_i \quad (6)$$

其中, $\Delta m = m^* - m$, m 为轻同位素原子的质量, m^* 为重同位素原子的质量; F_i 为作用于同位素原子上的力常数, 根据有限位移法计算得到。当满足以下条件时式 (6) 可以看作是式 (5) 的有效近似 (Blanchard *et al.*, 2017): ① 在相对较高的温度下, 即温度满足 $h\nu/kT < 2$, ν 为与同位素原子相关的振动频率, 本文所含原子个数多于 120 的硫化物矿物中与同位素原子 (即 S 和 Fe) 相关的振动频率均小于 400 cm^{-1} , 因此适用温度高于 290 K; ② 两种同位素原子之间的质量差远小于平均原子质量, 这一条对于 S 和 Fe 都是满足的; ③ 假设原子间力常数不受同位

素原子替换的影响。公式 (6) 的有效性已经被第一性原理计算证实: Kowalski 等 (2011) 计算了十字石 (晶胞中含 81 个原子) 和锂辉石 (晶胞中含 80 个原子) 的 Li 同位素分馏, 发现公式 (6) 计算的 $10^3 \ln \beta_{7.6}$ 与公式 (5) 计算的 $10^3 \ln \beta_{7.6}$ 几乎完全相等; Liu 等 (2021) 的计算显示公式 (6) 计算的 25°C 下铜矾 (晶胞中含 64 个原子) 和水胆矾 (晶胞中含 84 个原子) 的 $10^3 \ln \beta_{65.63}$ 分别比公式 (5) 的计算结果低 0.03‰ 和高 0.06‰。这表明对于本文所含原子个数多于 120 的硫化物矿物, 公式 (6) 也是式 (5) 的有效近似。

本文的计算在国家超级计算广州中心“天河二号”完成。采用 Quantum Espresso 软件包 (Giannozzi *et al.*, 2009, 2017) 进行第一性原理计算。采用 PBE 泛函 (Perdew *et al.*, 1996) 来描述交换关联能, 采用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 赝势文件来源于 Quantum Espresso 赝势库, Cu、Fe、S、O 和 H 的赝势分别为 Cu. pbe-d-rrkjus. UPF、Fe. pbe-nd-rrkjus. UPF、S. pbe-nrrkjus_psl. 0. 1. UPF、O. pbe-rrkjus. UPF 和 H. pberrkjus. UPF。经过收敛性测试, 本文研究的所有含 Cu 硫化物的平面波截断能和电荷密度截断能分别为 50 Ry 和 500 Ry。布里渊区 K 点网格根据 Monkhorst-Pack 方法 (Monkhorst and Pack, 1976) 生成, 经过收敛性测试每种矿物的 K 点网格取值见表 1。晶体结构采用可变晶胞形状分子动力学方法来优化 (Wentzcovitch, 1991), 收敛标准设定为每个原子上的剩余力小于 10^{-4} Ry/a. u. 。对黄铜矿、方黄铜矿和斑铜矿中的 Fe 原子进行自旋极化并设置为反铁磁结构, 磁矩自由迟豫。公式 (5) 中计算 β 系数所需的声子频率 $\nu_{q,i}$ 和 $\nu_{q,i}^*$ 根据 Méheut 等 (2007, 2009) 提供的方法计算: 首先计算规则 q 点网格上的动力学矩阵, 然后通过傅里叶变换得到实空间的力常数矩阵, 最后插值得到更密的 q 点网格上的动力学矩阵, 从而得到矿物的振动频谱。每种矿物采用的规则 q 点网格及更密的 q 点网格见表 1。

2 计算结果

采用第一性原理计算得到的辉铜矿、铜蓝、黑硫铜矿、黄铜矿、方黄铜矿和斑铜矿的晶体结构已在 Liu 等 (2021) 前期的研究中给出, 计算结果与实验数据有很好的 consistency, 误差不超过 2%, 且声子频率也

表1 不同硫化物矿物用于第一性原理计算的K点网格、q点网格及加密的q点网格

Table 1 K mesh, regular q mesh, and dense q mesh in first-principles calculation for each sulfide

矿物	化学式	N_{at}	K点网格	q点网格	加密q点网格
辉铜矿	Cu_2S	144	$1 \times 2 \times 1$	SD	SD
铜蓝	CuS	12	$8 \times 8 \times 2$	$4 \times 4 \times 2$	$8 \times 8 \times 4$
黑硫铜镍矿	CuS_2	12	$6 \times 6 \times 6$	$4 \times 4 \times 4$	$12 \times 12 \times 12$
黄铜矿	$CuFeS_2$	8	$4 \times 4 \times 4$	$4 \times 4 \times 4$	$12 \times 12 \times 12$
方黄铜矿	$CuFe_2S_3$	24	$3 \times 2 \times 3$	$1 \times 2 \times 2$	$8 \times 8 \times 8$
斑铜矿	Cu_5FeS_4	160	$2 \times 1 \times 1$	SD	SD
β -辉铜矿	Cu_2S	24	$3 \times 3 \times 3$	$2 \times 2 \times 2$	$6 \times 6 \times 6$
α -辉铜矿	Cu_2S	24	$2 \times 4 \times 4$	$2 \times 2 \times 2$	$4 \times 8 \times 8$
中温斑铜矿	Cu_5FeS_4	160	$2 \times 1 \times 1$	SD	SD
中温斑铜矿	$Cu_8Fe_4S_8$	20	$4 \times 4 \times 4$	$2 \times 2 \times 2$	$10 \times 10 \times 10$
高温斑铜矿	Cu_5FeS_4	120	$1 \times 2 \times 1$	SD	SD

注: N_{at} 表示晶胞中含有的原子个数; SD 表示 β 系数基于原子间力常数计算得出, 原子间力常数采用有限位移法计算; 辉铜矿和斑铜矿特指自然界中最常见的同质多像变体, 分别对应于 γ -辉铜矿和低温斑铜矿。

与实验测定结果吻合的很好。根据计算的声子频率与实验的差异可以估计 β 系数的误差, 但是由于本文研究的部分硫化物如辉铜矿、方黄铜矿和斑铜矿缺少实验数据, 而且不同实验的结果差别较大, 因此很难根据声子频率估计 β 系数的误差。但是研究表明 PBE 对声子频率的低估一般不会超过 5%, 而声子频率低估 5% 将导致 $10^3 \ln \beta$ 低估约 5% 至 10% (Méheut *et al.*, 2007, 2009)。

2.1 含 Cu 硫化物的 S 同位素分馏

本文基于 Liu 等(2021)之前优化好的晶体结构来计算式(5)中所需要的声子频率。计算了 0 ~ 1000°C 之间的 S 同位素简约配分函数比 ($10^3 \ln \beta_{34-32}$), 并采用 3 次多项式拟合 β 系数与温度之间的函数关系, 拟合系数见表 2。如图 1 所示, ^{34}S 的富集顺序为: 铜蓝 > 方黄铜矿 > 黄铜矿 \approx 黑硫铜镍矿 > 斑铜矿 > 辉铜矿。与辉铜矿相比, 100°C 时铜蓝、方黄铜矿、黄铜矿、黑硫铜镍矿和斑铜矿中的 ^{34}S 含

表2 含 Cu 硫化物的 S 同位素简约配分函数比与温度关系的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of temperature and calculated reduced partition function ratio of $^{34}S/^{32}S$ ($10^3 \ln \beta_{34-32}$) for Cu-bearing sulfides

矿物	a	b	c
辉铜矿	7.479×10^{-1}	0	0
铜蓝	1.176 4	-4.434×10^{-3}	2.445×10^{-5}
黑硫铜镍矿	1.096 4	-6.141×10^{-3}	6.906×10^{-5}
黄铜矿	1.082 2	-2.985×10^{-3}	-4.037×10^{-6}
方黄铜矿	1.114 7	-2.565×10^{-3}	-5.611×10^{-5}
斑铜矿	8.024×10^{-1}	0	0

注: $10^3 \ln \beta_{34-32} = ax + bx^2 + cx^3$, $x = 10^6/T^2$, T 为开尔文温度。

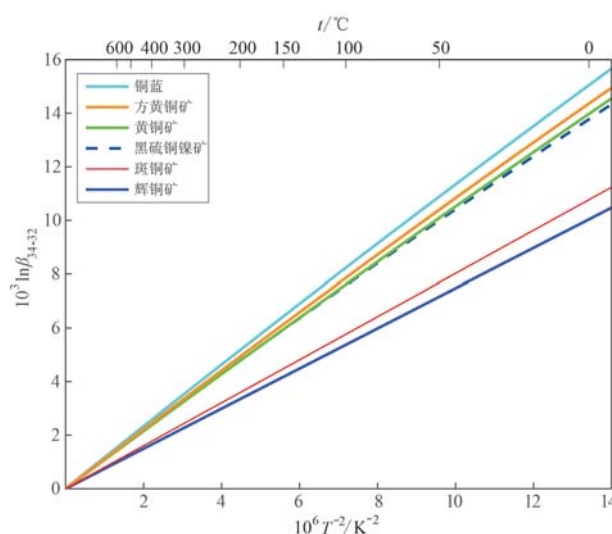


图1 含 Cu 硫化物的 S 同位素简约配分函数比与温度的关系

Fig. 1 The temperature dependence of reduced partition function ratio of $^{34}S/^{32}S$ ($10^3 \ln \beta_{34-32}$) for Cu-bearing sulfides

量分别高 2.86‰、2.48‰、2.25‰、2.21‰ 和 0.39‰。

2.2 辉铜矿和斑铜矿同质多像体的 S 同位素分馏

作为重要的铜矿石矿物, 辉铜矿和斑铜矿广泛存在于斑岩铜矿和其他地质环境中 (Berry *et al.*, 1983), 并且都具有随温度变化的同质多像变体 (Makovicky, 2006)。通常用 γ 、 β 和 α 相来表示辉铜矿的 3 种同质多像变体 (Wang, 2012), 用低温、中温和高温来表示斑铜矿的 3 种同质多像变体 (Ding *et al.*, 2005)。 γ -辉铜矿在自然界最常见, 低于 103°C 时稳定, 103°C 时转变为 β -辉铜矿, 435°C 时转变为 α -辉铜矿 (Fleet, 2006)。低温斑铜矿在常温常压下稳定存在 (Grguric *et al.*, 2000), 200°C 时转变为中温斑铜矿, 265°C 时转变为高温斑铜矿 (Ding *et al.*, 2005)。由于 Cu_2S 和 Cu_5FeS_4 同质多像变体在铜矿床中非常常见, 所以计算它们的 S 同位素分馏系数对于理解由相变产生的 S 同位素分馏并解释自然界中的 S 同位素在不同物质中的分布具有重要意义。斑铜矿高温和中温变体的晶体结构中 Cu 原子的分布是无序的, Ding 等(2005)给出了中温变体的一种可能的有序立方结构 $Cu_8Fe_4S_8$ 。为了突出成分和结构对同位素分馏影响的差别, 本文也计算了 $Cu_8Fe_4S_8$ 的同位素分馏性质。

辉铜矿和斑铜矿同质多像体的 $10^3 \ln \beta_{34-32}$ 随温度的变化如图 2 所示, 与温度关系的拟合参数见表 3。由图 2 可知, ^{34}S 在这 5 种硫化物中的富集顺序为 β -

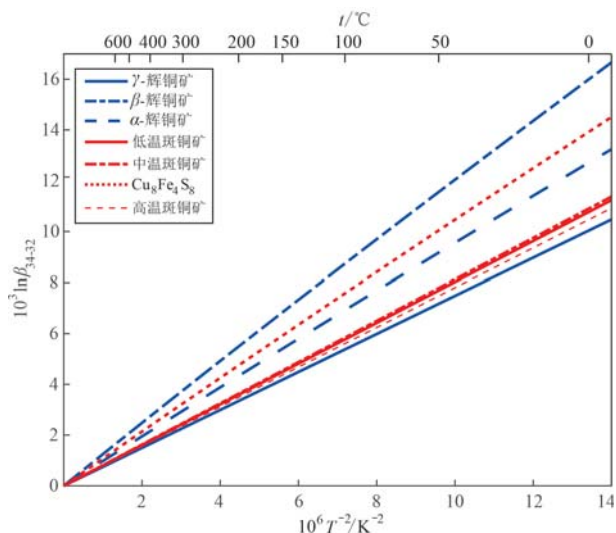


图 2 辉铜矿和斑铜矿同质多像体的 S 同位素简约配分函数比与温度的关系

Fig. 2 The temperature dependence of reduced partition function ratio of polymorphs ³⁴S/³²S ($10^3 \ln \beta_{34-32}$) for Cu_2S and Cu_5FeS_4 polymorphs

表 3 辉铜矿和斑铜矿同质多像体的 S 同位素简约配分函数比与温度关系的拟合参数

Table 3 Fitting parameters of temperature and calculated reduced partition function ratio of ³⁴S/³²S ($10^3 \ln \beta_{34-32}$) for Cu_2S and Cu_5FeS_4 polymorphs

矿物	a	b	c
β -辉铜矿	1.251 3	$-5.594 4 \times 10^{-3}$	$8.673 3 \times 10^{-5}$
α -辉铜矿	$9.796 2 \times 10^{-1}$	$-2.309 9 \times 10^{-3}$	$-8.603 8 \times 10^{-6}$
中温斑铜矿	$8.122 0 \times 10^{-1}$	0	0
中温斑铜矿 ($\text{Cu}_5\text{Fe}_4\text{S}_8$)	1.075 3	$-3.078 8 \times 10^{-3}$	$2.022 6 \times 10^{-5}$
高温斑铜矿	$7.799 2 \times 10^{-1}$	0	0

注： $10^3 \ln \beta_{34-32} = ax + bx^2 + cx^3$, $x = 10^6/T^2$, T 为开尔文温度。

辉铜矿 > $\text{Cu}_5\text{Fe}_4\text{S}_8$ > α -辉铜矿 > 中温斑铜矿 \approx 低温斑铜矿 > 高温斑铜矿 > γ -辉铜矿。对比图 1 可知辉铜矿相变引起的 S 同位素分馏比其它成分不同的硫化物之间的分馏还要大, 在 103°C, γ -辉铜矿转变为 β -辉铜矿时产生的 S 同位素分馏为 3.09‰; 在 435°C, β -辉铜矿转变为 α -辉铜矿时产生的 S 同位素分馏为 0.53‰。与辉铜矿相比, 斑铜矿相变时产生的 S 同位素分馏非常小。200°C 时, $\text{Cu}_5\text{Fe}_4\text{S}_8$ 与中温斑铜矿 $10^3 \ln \beta_{34-32}$ 的差别为 1.12‰。

2.3 Cu-Fe 硫化物的 Fe 同位素分馏

计算了 0~1 000°C 之间 Cu-Fe 硫化物的 Fe 同位素简约配分函数比 ($10^3 \ln \beta_{57-54}$), 并采用 $10^3 \ln \beta_{57-54} =$

$a(10^6/T^2) + b(10^6/T^2)^2 + c(10^6/T^2)^3$ 拟合 $10^3 \ln \beta_{57-54}$ 与温度之间的函数关系, 拟合系数见表 4。如图 3 所示 ⁵⁷Fe 在 Cu-Fe 硫化物之间的富集顺序为: 方黄铜矿 \approx 黄铜矿 > 低温斑铜矿 > 高温斑铜矿 > 中温斑铜矿 > $\text{Cu}_5\text{Fe}_4\text{S}_8$ 。与斑铜矿 (低温变体) 相比, 25°C 时黄铜矿和方黄铜矿的 ⁵⁷Fe 含量分别高 1.43‰ 和 1.58‰。对比图 1、2、3 可知, 黄铜矿与方黄铜矿之间的 Fe 同位素分馏与 S 同位素分馏类似, 几乎不发生分馏; 但是斑铜矿之间却有很大的差别, 例如低温变体与中温变体 25°C 时 $10^3 \ln \beta_{57-54}$ 的差别为 1.07‰。

表 4 Cu-Fe 硫化物的 Fe 同位素简约配分函数比与温度关系的拟合参数

Table 4 Fitting parameters of temperature and calculated reduced partition function ratios of ⁵⁷Fe/⁵⁴Fe ($10^3 \ln \beta_{57-54}$) for Cu-Fe sulfides

矿物	a	b	c
黄铜矿	$6.323 5 \times 10^{-1}$	$-2.951 0 \times 10^{-3}$	$8.318 9 \times 10^{-5}$
方黄铜矿	$6.438 7 \times 10^{-1}$	$-1.920 1 \times 10^{-3}$	$1.963 2 \times 10^{-6}$
斑铜矿	$4.824 6 \times 10^{-1}$	0	0
中温斑铜矿	$3.875 0 \times 10^{-1}$	0	0
中温斑铜矿 ($\text{Cu}_5\text{Fe}_4\text{S}_8$)	$3.520 3 \times 10^{-1}$	$2.598 8 \times 10^{-4}$	$-3.670 9 \times 10^{-5}$
高温斑铜矿	$4.497 6 \times 10^{-1}$	0	0

注： $10^3 \ln \beta_{57-54} = ax + bx^2 + cx^3$, $x = 10^6/T^2$, T 为开尔文温度。

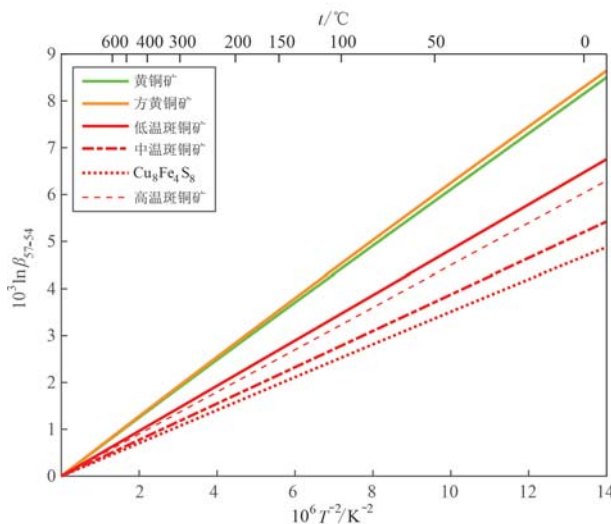


图 3 Cu-Fe 硫化物的 Fe 同位素简约配分函数比与温度的关系

Fig. 3 The temperature dependence of reduced partition function ratio of ⁵⁷Fe/⁵⁴Fe ($10^3 \ln \beta_{57-54}$) for Cu-Fe sulfides

已有研究者基于 NRIXS 数据预测了黄铜矿的 Fe 同位素简约配分函数比 ($10^3 \ln \beta_{57-54}$) (Polyakov and Sultantov, 2011; Dauphas *et al.*, 2012)。本文计

算的不同温度下黄铜矿的 $10^3 \ln \beta_{57-54}$ 与前人研究结果的对比见图4。由图4可知,即使基于相同的NRIXS数据,采用不同方法计算的 $10^3 \ln \beta_{57-54}$ 也有很大的差别,本文的计算结果与 Dauphas 等(2012)采用新方法计算的 $10^3 \ln \beta_{57-54}$ 有很好的一致性。

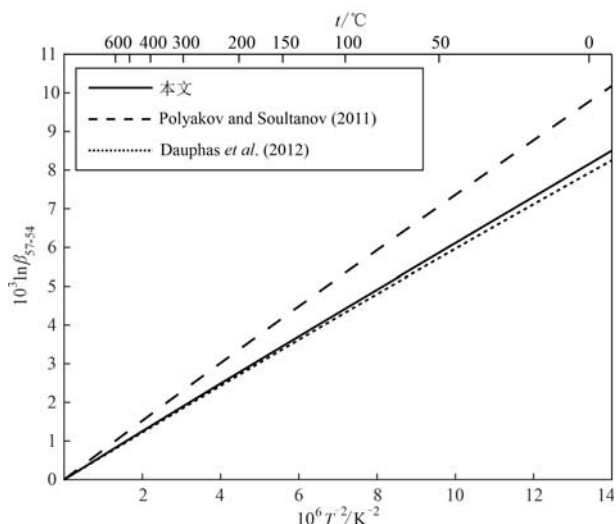


图4 黄铜矿的Fe同位素简约配分函数比与前人计算结果的对比

Fig. 4 Comparison of the temperature dependence of reduced partition function ratio of $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ($10^3 \ln \beta_{57-54}$) for chalcopyrite

3 讨论

3.1 键长对含Cu硫化物中S同位素分馏的影响

矿物的同位素性质在很大程度上取决于同位素原子的配位数、氧化态及成键性质。一般而言,配位数越小越容易富集重同位素(Schauble, 2004);氧化态越高越容易富集重同位素(O'Neil, 1977);原子之间的键长越短,键强度越大,越容易富集重同位素(Zheng, 1995)。然而,同位素原子的配位数对分馏的控制作用对本文所研究的含Cu硫化物的S同位素分馏并不适用。比如, β -辉铜矿中S原子的配位数为5,黑硫铜镍矿、黄铜矿和方黄铜矿中S原子的配位数为4,而 β -辉铜矿的 $10^3 \ln \beta_{34-32}$ 却大于黑硫铜镍矿、黄铜矿和方黄铜矿的 $10^3 \ln \beta_{34-32}$ 。在含Cu的硫化物中,S的氧化态的控制作用也不适用,比如 γ - Cu_2S (S为-2价)的 $10^3 \ln \beta_{34-32}$ 大于 CuS_2 (S为-1价)的 $10^3 \ln \beta_{34-32}$ 。

在 α 、 β 和 γ 相辉铜矿中,S原子只与Cu原子形成Cu—S键;在黑硫铜镍矿中,S原子除了与Cu原

子形成Cu—S键以外,还可以与另一个S原子形成S—S键;在铜蓝中,5次配位的S原子只与Cu原子形成Cu—S键,4次配位的S原子与3个Cu原子、另外1个S原子分别形成Cu—S键和S—S键;在Cu-Fe硫化物中,S原子既与Cu原子形成Cu—S键又与Fe原子形成Fe—S键。含Cu硫化物的金属-S平均键长见表5,可以看出本文的计算结果与实验结果吻合得很好,误差不超过1.3%。表5中没有列出 β -辉铜矿、 α -辉铜矿、中温斑铜矿和高温斑铜矿实验测量的键长,是因为实验给出的晶体结构中Cu原子的排列是无序的; $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$ 的实验测量的键长也没列出的原因是它的晶体结构是基于计算推测的(Ding *et al.*, 2005)。

表5 含Cu硫化物的金属-S平均键长及25°C时的 $10^3 \ln \beta_{34-32}$

Table 5 Average metal-sulfur bond lengths and $10^3 \ln \beta_{34-32}$ at 25 °C for Cu-bearing sulfides

矿物	计算值	实验值	键长误差/%	$10^3 \ln \beta_{34-32}$
辉铜矿	2.344 9	2.326 9 ^a	0.8	8.422
铜蓝	2.280 2	2.250 4 ^b	1.3	12.720
黑硫铜镍矿	2.484 0	2.452 8 ^c	1.3	11.666
黄铜矿	2.288 0	2.279 3 ^d	0.4	11.802
方黄铜矿	2.279 4	2.286 3 ^e	-0.3	12.147
斑铜矿	2.357 3	2.340 2 ^f	0.7	9.037
β -辉铜矿	2.281 2			13.505
α -辉铜矿	2.372 3			10.726
中温斑铜矿	2.344 7			9.146
中温斑铜矿($\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$)	2.332 3			11.747
高温斑铜矿	2.342 1			8.782

注:数据来源 a—Evans, 1971; b—Ohmasa *et al.*, 1977; c—King and Prewitt, 1979; d—Hall and Stewart, 1973; e—Fleet, 1970; f—Koto and Morimoto, 1975。

图5给出了金属-S平均键长与 $10^3 \ln \beta_{34-32}$ 之间的关系,从整体上来说金属-S平均键长与 $10^3 \ln \beta_{34-32}$ 没有明显的相关性,即使考虑S原子所形成的所有化学键的平均键长,这种弱相关性也没有得到改善。对于配位数相同的含Cu硫化物,金属-S平均键长与 $10^3 \ln \beta_{34-32}$ 也没有明显的相关性。例如,S原子配位数都为4的黑硫铜镍矿和黄铜矿,Cu—S平均键长相差很大,而 $10^3 \ln \beta_{34-32}$ 却基本相同; α 和 γ 相辉铜矿的S原子配位数都为6, α 相的Cu—S平均键长略大于 γ 相的,而 α 相的 $10^3 \ln \beta_{34-32}$ 却远大于 γ 相的。

3.2 键长对Cu-Fe硫化物中Fe同位素分馏的影响

本文研究的Cu-Fe硫化物中Fe原子的配位数

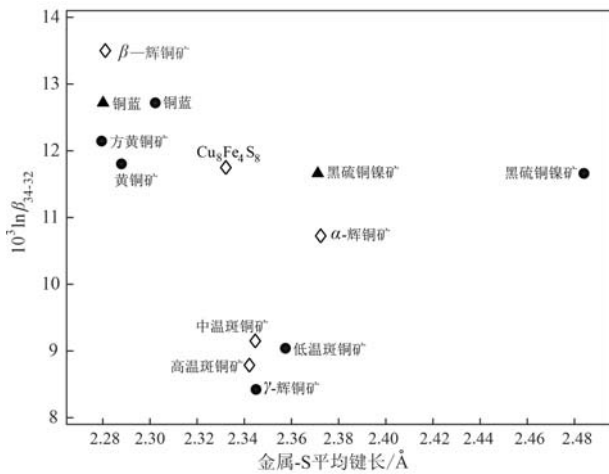


图 5 铜的硫化物的金属-S 平均键长与 25℃ 时的 $10^3 \ln \beta_{34-32}$ 之间的关系

Fig. 5 Average metal-sulfur bond lengths vs. $10^3 \ln \beta_{34-32}$ at 25°C for Cu-bearing sulfides

▲—铜蓝、黑硫铜镍矿中 S 原子形成的所有化学键的平均键长；●、◇—金属-S 键的平均键长

Average bond lengths of all the bonds formed by S of covellite and villamaninite are shown with ▲, and average metal-sulfur bond lengths are shown with ● and ◇

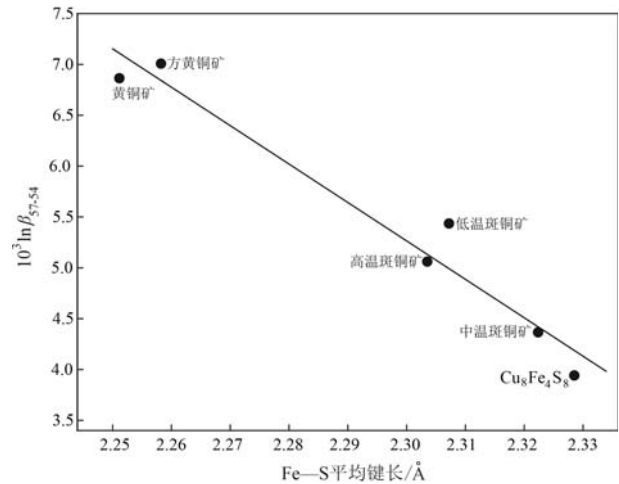


图 6 Cu-Fe 硫化物的 Fe—S 平均键长与 25℃ 时的 $10^3 \ln \beta_{57-54}$ 之间的关系

Fig. 6 Average Fe—S bond lengths vs. $10^3 \ln \beta_{57-54}$ at 25 °C for Cu-Fe sulfides

都为 4,因此研究这些硫化物中 Fe 同位素分馏的影响因素时可以忽略 Fe 原子的配位数。Cu-Fe 硫化物中 Fe—S 键的平均键长见表 6,可以看出计算值与实验值吻合得很好,误差不超过 0.3%。图 6 给出了 Cu-Fe 硫化物中 Fe—S 平均键长与 $10^3 \ln \beta_{57-54}$ 之间的关系。如图 6 所示, $10^3 \ln \beta_{57-54}$ 与 Fe—S 平均键长基本成线性负相关关系。然而,它们的 $10^3 \ln \beta_{34-32}$ 却与金属-S 平均键长没有明显的相关性(图 5),这表明化学键的键长不是控制硫化物中 S 同位素分

表 6 Cu-Fe 硫化物的 Fe—S 平均键长及 25℃ 时的 $10^3 \ln \beta_{57-54}$

Table 6 Average Fe—S bond lengths and $10^3 \ln \beta_{57-54}$ at 25°C for Cu-Fe sulfides

矿物	计算值	实验值	键长误差/%	$10^3 \ln \beta_{57-54}$
黄铜矿	2.251 1	2.256 6 ^a	-0.2	6.865
方黄铜矿	2.258 2	2.265 3 ^b	-0.3	7.010
斑铜矿	2.3073	2.302 7 ^c	0.2	5.433
中温斑铜矿	2.322 3			4.364
中温斑铜矿 (Cu ₈ Fe ₄ S ₈)	2.328 6			3.945
高温斑铜矿	2.303 5			5.065

注：数据来源 a—Hall and Stewart (1973)；b—Fleet (1970)；c—Koto and Morimoto (1975)。

馏的主要因素,也反应了硫化物中 S 同位素分馏的控制因素的复杂性。

3.3 地质应用

本文研究的含 Cu 硫化物几乎都可以在斑岩铜矿中出现 (Riveros *et al.*, 2014; 欧阳学财等, 2017; 刘宝山等, 2020; 杨志明等, 2020)。作为斑岩铜矿中最重要的原生矿石矿物,黄铜矿的 S 同位素特征已得到广泛研究 (Kim *et al.*, 2019; He *et al.*, 2020; Tang *et al.*, 2020)。黄铜矿经蚀变后会转变为次生含 Cu 矿物如铜的硫酸盐和碳酸盐 (Mathur *et al.*, 2009)。在斑岩铜矿的形成与演化过程中黄铜矿是一直存在的 (Sillitoe, 2010),可以与多种原生含 Cu 矿物和次生含 Cu 矿物共生,因此黄铜矿与其它含 Cu 矿物之间的 S 同位素分馏系数可以为研究斑岩铜矿的形成与演化提供约束。本文计算的含铜矿物的 S 同位素分馏系数结合我们之前计算的黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等硫化物的 S 同位素分馏系数 (Liu *et al.*, 2015, 2016, 2018),将会为研究斑岩铜矿及其它类型的硫化物矿床提供更全面的理论数据。

此外,本文的计算表明黄铜矿比斑铜矿更为富集重 Fe 同位素,但是印度洋卧蚕 1 号热液区 2 个样品中黄铜矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ (-0.99‰、-1.09‰) 小于斑铜矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ (0.10‰、-0.69‰) (Wang *et al.*, 2021),这表明 Fe 同位素分馏在这两种矿物中未达到平衡。Blanchard 等 (2009) 采用与本文相同的赧势计算了黄铁矿的 Fe 同位素简约配分函数比 ($10^3 \ln \beta_{57-54}$),与

计算的黄铜矿相比, 25°C 时黄铁矿的 $10^3 \ln \beta_{57-54}$ 高 6.17‰。因此, 铜山口铜钼矿岩脉中一些黄铁矿样品的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 小于共生黄铜矿的 $\delta^{57}\text{Fe}$ (He *et al.*, 2020), 是由于黄铁矿与黄铜矿之间 Fe 同位素的非平衡分馏。硫同位素分馏系数最主要的应用之一就是地温计。同样, 共生硫化物对之间的 Fe 同位素分馏也可以作为地温计, 例如随着温度从 800°C 降低到 25°C 黄铁矿与黄铜矿之间的 Fe 同位素分馏从 0.49‰ 升高到 6.18‰, 随着温度从 800°C 降低到 265°C 黄铁矿与高温斑铜矿之间的 Fe 同位素分馏从 0.65‰ 升高到 2.55‰。目前的 Fe 同位素分析测试技术可以测量出这些分馏值(秦燕等, 2020)。

虽然硫化物中的 S 同位素分馏在研究矿床的形成和演化、地幔交代、壳幔混染等多种地质过程中起着重要作用, 但是在一些情况下, 仅仅依靠 S 同位素来约束地质过程存在不确定性, 例如用 $\delta^{34}\text{S}$ 来确定与科马提岩有关的矿床的硫源 (Hiebert *et al.*, 2016)。随着同位素分析测试技术的发展, Cu-S 同位素联合(杨立飞等, 2016; 欧阳学财, 2017)、Fe-S 同位素联合(He *et al.*, 2020; Ray *et al.*, 2021)、Fe-Cu 同位素联合(Graham *et al.*, 2004)等已被用来约束矿床成因, 且取得了很好的效果。对于含 Cu 矿物的 Cu 同位素分馏, 已做了相关研究(Liu *et al.*, 2021)。可以发现 S、Fe 和 Cu 同位素在这些含 Cu 矿物中的分馏情况大不相同, 含 Cu 矿物不同温度下 S、Fe 和 Cu 同位素分馏系数的确定可以为利用 Cu-Fe-S 同位素联合约束地质过程提供更直接、更有力的支撑。

4 结论

(1) 基于第一性原理计算确定了含 Cu 硫化物中的 S 同位素分馏, 重 S 同位素在这些矿物中的富集顺序为铜蓝>方黄铜矿>黄铜矿 \approx 黑硫铜镍矿>斑铜矿>辉铜矿。含 Cu 硫化物中的 S 同位素分馏与 S 原子的配位数、金属-S 平均键长、S 原子形成的所有化学键的平均键长没有明显的相关性。

(2) 计算了辉铜矿及斑铜矿同质多像体的 S 同位素分馏, 结果表明辉铜矿相变引起的 S 同位素分馏特别大, 尤其是 γ -辉铜矿转变为 β -辉铜矿时 S 同位素分馏可达 3.09‰; 而斑铜矿相变时产生的 S 同位素分馏却可以忽略不计。

(3) 计算的黄铜矿的 $10^3 \ln \beta_{57-54}$ 与前人的结果吻合得非常好, 重 Fe 同位素在 Cu-Fe 硫化物之间的

富集顺序为方黄铜矿 \approx 黄铜矿>低温斑铜矿>高温斑铜矿>中温斑铜矿>Cu₈Fe₄S₄, $10^3 \ln \beta_{57-54}$ 与 Fe—S 平均键长基本成线性负相关关系。

(4) 本文的计算结果能够在一定程度上解释斑铜矿中的 S、Fe 同位素组成, 与之前的研究结果结合起来可以成为潜在的 S 同位素地温计和 Fe 同位素地温计, 可以为利用 Cu-Fe-S 同位素联合约束地质过程提供依据。

致谢 衷心感谢审稿人对本文提出的宝贵意见。

References

- Berger B R, Ayuso R A, Wynn J C, *et al.* 2008. Preliminary model of porphyry copper deposits[J]. US Geological Survey Open-File Report, 1 321: 55.
- Berry L G, Mason B H and Dietrich R V. 1983. Mineralogy: Concepts, Descriptions, Determinations[M]. Freeman, San Francisco.
- Bigeleisen J and Mayer M G. 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions[J]. The Journal of Chemical Physics, 15(5): 261~267.
- Blanchard M, Balan E and Schauble E A. 2017. Equilibrium fractionation of non-traditional isotopes: A molecular modeling perspective [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 82(1): 27~63.
- Blanchard M, Poitras F, Meheut M, *et al.* 2009. Iron isotope fractionation between pyrite (FeS₂), hematite (Fe₂O₃) and siderite (FeCO₃): A first-principles density functional theory study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(21): 6 565~6 578.
- Dauphas N, John S G and Rouxel O. 2017. Iron isotope systematics[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 82(1): 415~510.
- Dauphas N, Roskosz M, Alp E E, *et al.* 2012. A general moment NRIXS approach to the determination of equilibrium Fe isotopic fractionation factors: Application to goethite and jarosite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 94: 254~275.
- Ding Y, Veblen D R and Prewitt C T. 2005. Possible Fe/Cu ordering schemes in the 2a superstructure of bornite (Cu₅FeS₄) [J]. American Mineralogist, 90(8~9): 1 265~1 269.
- Ducher M, Blanchard M and Balan E. 2016. Equilibrium zinc isotope fractionation in Zn-bearing minerals from first-principles calculations [J]. Chemical Geology, 443: 87~96.
- Evans H T. 1971. Crystal structure of low chalcocite[J]. Nature Physical Science, 232(29): 69~70.
- Fleet M E. 1970. Refinement of the crystal structure of cubanite and polymorphism of CuFe₂S₃ [J]. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline

- Materials, 132(1~6): 276~287.
- Fleet M E. 2006. Phase equilibria at high temperatures[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 61(1): 365~419.
- Giannozzi P, Andreussi O, Brumme T, *et al.* 2017. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 29(46): 465 901.
- Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, *et al.* 2009. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials[J]. Journal of Physics: Condensed matter, 21(39): 395 502.
- 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]. Chemical Geology, 207(3~4): 147~169.
- Grguric B A, Harrison R J and Putnis A. 2000. A revised phase diagram for the bornite-digenite join from in situ neutron diffraction and DSC experiments[J]. Mineralogical Magazine, 64(2): 213~231.
- Hall S R and Stewart J M. 1973. The crystal structure refinement of chalcopyrite, CuFeS₂[J]. Acta Crystallographica Section B; Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 29(3): 579~585.
- He Z, Zhang X, Deng X, *et al.* 2020. The behavior of Fe and S isotopes in porphyry copper systems: Constraints from the Tongshankou Cu-Mo deposit, Eastern China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 270: 61~83.
- Hiebert R S, Bekker A, Houlé M G, *et al.* 2016. Tracing sources of crustal contamination using multiple S and Fe isotopes in the Hart komatiite-associated Ni-Cu-PGE sulfide deposit, Abitibi greenstone belt, Ontario, Canada[J]. Mineralium Deposita, 51(7): 919~935.
- Kabata-Pendias A and Szeke B. 2015. Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments[M]. CRC Press, Boca Raton, 468.
- Kieffer S W. 1982. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 5. Applications to phase equilibria, isotopic fractionation, and high-pressure thermodynamic properties[J]. Reviews of Geophysics, 20(4): 827~849.
- Kim Y, Lee I, Oyungere S, *et al.* 2019. Cu and S isotopic signatures of the Erdenetiin Ovoo porphyry Cu-Mo deposit, northern Mongolia: Implications for their origin and mineral exploration[J]. Ore Geology Reviews, 104: 656~669.
- King H E and Prewitt C T. 1979. Structure and symmetry of CuS₂(pyrite structure)[J]. American Mineralogist, 64(11~12): 1 265~1 271.
- Koto K and Morimoto N. 1975. Superstructure investigation of bornite, Cu₅FeS₄, by the modified partial Patterson function[J]. Acta Crystallographica Section B; Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 31(9): 2 268~2 273.
- Kowalski P M and Jahn S. 2011. Prediction of equilibrium Li isotope fractionation between minerals and aqueous solutions at high P and T: An efficient ab initio approach [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75(20): 6 112~6 123.
- Kowalski P M, Wunder B and Jahn S. 2013. Ab initio prediction of equilibrium boron isotope fractionation between minerals and aqueous fluids at high P and T[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 101: 285~301.
- Li Y and Liu J. 2006. Calculation of sulfur isotope fractionation in sulfides[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(7): 1 789~1 795.
- Liu Baoshan, Zhang Chunpeng, Song Wanbing, *et al.* 2020. Genesis and geological characteristics of superposition and deformation of the Duobaoshan porphyry Cu (Mo) deposit, Heilongjiang[J]. Geotectonica et Metallogenia, 44(6): 1 076~1 095(in Chinese with English abstract).
- Liu S, Li Y, Gong H, *et al.* 2016. First-principles calculations of sulphur isotope fractionation in MX₂ minerals, with M=Fe, Co, Ni and X₂=AsS, SbS[J]. Chemical Geology, 441: 204~211.
- Liu S, Li Y, Liu J, *et al.* 2015. First-principles study of sulfur isotope fractionation in pyrite-type disulfides [J]. American Mineralogist, 100(1): 203~208.
- Liu S, Li Y, Liu J, *et al.* 2018. First-principles investigation of the effect of crystal structure on sulfur isotope fractionation in sulfide polymorphs [J]. European Journal of Mineralogy, 30(6): 1 047~1 061.
- Liu S, Li Y, Liu J, *et al.* 2021. Equilibrium Cu isotope fractionation in copper minerals: A first-principles study [J]. Chemical Geology, 120 060.
- Makovicky E. 2006. Crystal structures of sulfides and other chalcogenides [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 61(1): 7~125.
- Marini L, Moretti R and Accornero M. 2011. Sulfur isotopes in magmatic-hydrothermal systems, melts, and magmas[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 73(1): 423~492.
- Mathur R, Titley S, Barra F, *et al.* 2009. Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits[J]. Journal of Geochimical Exploration, 102(1): 1~6.
- Méheut M, Lazzeri M, Balan E, *et al.* 2007. Equilibrium isotopic fractionation in the kaolinite, quartz, water system; Prediction from first-principles density-functional theory[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(13): 3 170~3 181.
- Méheut M, Lazzeri M, Balan E, *et al.* 2009. Structural control over equilibrium silicon and oxygen isotopic fractionation: A first-principles density-functional theory study[J]. Chemical Geology, 258(1~2): 28~37.
- Monkhorst H J and Pack J D. 1976. Special points for Brillouin-zone inte-

- grations[J]. *Physical Review B*, 13(12): 5 188.
- Ober J A. 2016. Mineral Commodity Summaries 2016[M]. US Geological Survey, 205.
- Ohmasa M, Suzuki M and Takeuchi Y. 1977. A refinement of the crystal structure of covellite, CuS[J]. *Mineralogical Journal*, 8(6): 311~319.
- O'Neil J R. 1977. Stable isotopes in mineralogy[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2(1): 105~123.
- Ouyang Xuecai, Di Yongjun, Wang Changming, *et al.* 2017. Genesis of Dongxiang copper deposit in Jiangxi Province: Constraints from copper and sulfur isotopes[J]. *Mineral Deposits*, 36(1): 250~264 (in Chinese with English abstract).
- Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M. 1996. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 77(18): 3 865.
- Polyakov V B and Soultanov D M. 2011. New data on equilibrium iron isotope fractionation among sulfides: Constraints on mechanisms of sulfide formation in hydrothermal and igneous systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(7): 1 957~1 974.
- Qin Yan, Xu Yanming, Hou Kejun, *et al.* 2020. Progress of analytical techniques for stable iron isotopes[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 39(2): 151~161 (in Chinese with English abstract).
- Ray D, Sreenivas B, Prakash L S, *et al.* 2021. Fe and S-isotope compositions of hydrothermal deposits from Kings Triple Junction, Lau Basin, southwest Pacific Ocean[J]. *Marine Chemistry*: 103 929.
- Richet P, Bottinga Y and Javoy M. 1977. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 5(1): 65~110.
- Riveros K, Veloso E, Campos E, *et al.* 2014. Magnetic properties related to hydrothermal alteration processes at the Escondida porphyry copper deposit, northern Chile[J]. *Mineral Deposits*, 49(6): 693~707.
- Schauble E A. 2004. Applying stable isotope fractionation theory to new systems[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 65~111.
- Schauble E A. 2011. First-principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide, carbonate and hexaaquamagnesium (2+) crystals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(3): 844~869.
- Seal R R. 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61(1): 633~677.
- Sillitoe R H. 2010. Porphyry copper systems[J]. *Economic Geology*, 105(1): 3~41.
- Tang D, Qin K, Su B, *et al.* 2020. Sulfur and copper isotopic signatures of chalcopyrite at Kalatongke and Baishiquan: Insights into the origin of magmatic Ni-Cu sulfide deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 275: 209~228.
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 562~581.
- Vaughan D J. 2006. Sulfide mineralogy and geochemistry: Introduction and overview[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61(1): 1~5.
- Wang L W. 2012. High chalcocite Cu₂S: A solid-liquid hybrid phase[J]. *Physical Review Letters*, 108(8): 85 703.
- Wang S, Sun W, Huang J, *et al.* 2021. Iron and sulfur isotopes of sulfides from the Wocan hydrothermal field, on the Carlsberg Ridge, Indian Ocean[J]. *Ore Geology Reviews*: 103 971.
- Wang X, Yang Z, Chen N, *et al.* 2018. Petrogenesis and ore genesis of the Late Yanshanian granites and associated porphyry-skarn W-Mo deposits from the Yunkai area of South China: Evidence from the zircon U-Pb ages, Hf isotopes and sulfide S-Fe isotopes[J]. *Journal of Earth Science*, 29(4): 939~959.
- Wentzcovitch R M. 1991. Invariant molecular-dynamics approach to structural phase transitions[J]. *Physical Review B*, 44(5): 2 358.
- Yang Lifei, Shi Kangxing, Wang Changming, *et al.* 2016. Ore genesis of the Jinman copper deposit in the Lanping Basin, Sanjiang Orogen: Constraints by copper and sulfur isotopes[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(8): 2 392~2 406 (in Chinese with English abstract).
- Yang Zhiming, Hou Zengqian, Zhou Limin, *et al.* 2020. Critical elements in porphyry copper deposits of China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3 653~3 664 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Y F. 1995. Oxygen isotope fractionation in TiO₂ polymorphs and application to geothermometry of eclogites[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 14(1): 1~12.

附中文参考文献

- 刘宝山, 张春鹏, 宋万兵, 等. 2020. 黑龙江多宝山斑岩铜矿床叠加改造地质特征及成因[J]. *大地构造与成矿学*, 44(6): 1 076~1 095.
- 欧阳学财, 狄永军, 王长明, 等. 2017. 江西东乡铜矿床成因: 铜和硫同位素联合约束[J]. *矿床地质*, 36(1): 250~264.
- 秦燕, 徐衍明, 侯可军, 等. 2020. 铁同位素分析测试技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 39(2): 151~161.
- 杨立飞, 石康兴, 王长明, 等. 2016. 西南三江兰坪盆地金满铜矿床成因研究: 来自铜和硫同位素的联合约束[J]. *岩石学报*, 32(8): 2 392~2 406.
- 杨志明, 侯增谦, 周利敏, 等. 2020. 中国斑岩铜矿床中的主要关键矿产[J]. *科学通报*, 65(33): 3 653~3 664.