

·综述与进展·

# 硫化物中硫同位素分馏理论计算研究进展

李永兵, 石耀霖

(中国科学院 研究生院 地球科学学院, 北京 100049)

**摘要:** 硫化物是重要的矿物类, 通常是一个或多个金属元素与硫结合而形成硫化物。硫化物作为大多数金属的主要来源具有重大的经济利用价值, 硫化物中硫同位素分馏的研究一直是同位素地球化学研究的热点。研究不同金属硫化物之间的硫同位素分馏效应, 对于利用硫同位素对成矿作用过程和成矿物质来源开展地球化学示踪, 具有非常重要的意义。本文结合笔者近期的工作概述了硫化物中硫同位素分馏的理论计算研究, 认为虽然半经验半理论的增量方法在同位素分馏计算中存在一定的局限性, 但在没有其他实用的理论计算方法时, 改进的增量方法可以作为硫化物中硫同位素分馏计算的一种理论估算方法。

**关键词:** 硫化物; 硫同位素分馏; 理论计算; 增量方法

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)03-0241-06

## Advances in the theoretical calculation research of sulfur isotope fractionation in sulfides

LI Yong-bing and SHI Yao-lin

(College of Earth Sciences, Graduate University, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** As an important group of minerals, sulfides, formed by the combination of one or more metals with sulfur, have great economic importance as a major source of most metals, and the research on sulfur isotope fractionations in sulfides constitutes a focus of discussion in the stable isotope geochemical field. Being an important geochemical tracer, the sulfur isotope fractionation in sulfides can be used to analyze the ore-forming process and the ore-forming material source. Based on the authors' up-to-date research, this paper dealt with the theoretical calculation of sulfur isotope fractionation in sulfides and has reached the conclusion that at present the improved method can be used to approximately calculate the thermodynamic isotope fractionation factors of sulfur in sulfides of geochemical interest.

**Key words:** sulfides; sulfur isotope fractionation; theoretical calculation; increment method

同位素分馏研究始于 Urey(1947), 从那之后许多学者开始了对硫同位素分馏的相关研究。实验研究方面, 大量资料(Grootenboer and Schwarcz, 1969; Kajiwarra *et al.*, 1969; Rye and Czamanske, 1969; Schiller *et al.*, 1970; Kajiwarra and Krouse, 1971;

Salomons, 1971; Kiyosu, 1973; Czamanske and Rye, 1974; Smith *et al.*, 1977; Hubberten, 1980) 表明, 虽然硫化物是人类生活所需有色金属的主要来源, 但由于硫元素及硫化物的特性复杂和相关实验的开展有难度, 致使目前对硫化物硫同位素分馏

收稿日期: 2008-01-10; 修订日期: 2008-04-11

基金项目: 国家自然科学基金面上基金资助项目(40673016)

作者简介: 李永兵(1973-)男, 博士后, 主要研究方向为同位素地球化学、计算地球化学, E-mail: yongbingli@gucas.ac.cn

的研究还比较薄弱。已有实验研究工作主要集中在 PbS, ZnS, FeS, FeS<sub>2</sub> 和 P CuFeS<sub>2</sub> 这几种矿物。在理论计算方面, Tudge 和 Thode(1950), Sakai(1968), Groves 等(1970), Elcombe 和 Hulston(1975) 基于硫化物的不同模型, 利用 Urey 经典理论计算方法对硫化物进行了理论计算研究; Bachinski(1969) 根据键强度模式定性地预测了硫化物矿物之间的<sup>34</sup>S 富集顺序; Ohmoto 和 Lasaga(1982) 应用已有的实验数据计算了溶解硫酸盐与硫化物之间的硫同位素分馏系数; Li 和 Liu(2006) 利用改进的增量方法计算了闪锌矿、黄铜矿、方铅矿、磁黄铁矿、硫锑矿、斑铜矿、方黄铜矿、硫钒铜矿和紫硫镍矿的及这 9 种矿物间的分馏系数。这些工作对利用硫化物中硫同位素分馏关系研究成矿作用过程和成矿物质来源, 开展地球化学示踪奠定了坚实的实验和理论基础。但相比硫化物多达 500 多种矿物的复杂体系, 目前在硫化物硫同位素分馏研究上, 无论科学实验还是理论计算, 都有待进一步加强。

与同位素分馏实验研究相比, 同位素理论模拟计算研究具有研究周期短、费用低、对实验技术条件要求不高等特点, 一直是同位素科学研究人员关注的热点。但由于固体矿物同位素分馏计算存在的固有问题(Mclachlan, 1974; Hulston, 1978; Clayton and Kiffer, 1991; Chacko *et al.*, 2001) 经典同位素分馏理论计算方法在固体矿物同位素分馏理论计算研究中一直没有取得大的进展。直到基于价键理论的增量方法在氧(Zheng, 1991) 和硫(Li and Liu, 2006) 同位素分馏理论计算研究上得到应用, 人们才开始定量预测固体矿物同位素分馏关系。本文拟从经典理论计算方法和增量方法两方面概述硫化物中硫同位素分馏理论计算研究现状。

## 1 硫同位素热力学平衡分馏常数

在自然界中, 硫元素以不同的价态和形式存在, 导致硫在地质地球化学过程中出现较大的同位素分馏。典型的交换反应方程式为:



式中,  $X$  和  $X^*$  为分子  $AX_n$  和  $BX_m$  之间进行交换的同位素原子。由于交换作用, 化合物  $AX_n$  富集了同位素  $X^*$ , 化合物  $BX_m$  富集了同位素  $X$ , 这种关系可

用平衡常数  $K$  来描述。平衡常数可表示为:

$$K = \left( \frac{AX_n^*}{AX_n} \right)^m \left( \frac{BX_m}{BX_m^*} \right)^n \quad (2)$$

对可用理想气体方程式描述的物质,  $K$  又可以表示为:

$$K = \left( \frac{Z^*}{Z} \right)^m \left( \frac{Z}{Z^*} \right)^n \quad (3)$$

式中  $Z$  为分子的配分函数,  $Z^*$  (\* 表示重同位素分子) 为重同位素分子的配分函数。

## 2 Urey 经典理论计算模型

Urey 和 Rittenberg(1933) 认为, 对于含有不同同位素的分子, 它们在平移能量、旋转能量、电子激发能量和自旋能量上的差异小,  $\frac{Z^*}{Z}$  的计算可以简化为:

$$\frac{Z^*}{Z} = \frac{S}{S^*} \sum_{i=1}^{3n-6} \left( \frac{u_i^*}{u_i} \right) \left( \frac{e^{-\frac{u_i^*}{2}}}{e^{-\frac{u_i}{2}}} \right) \left( \frac{1-e^{-u_i^*}}{1-e^{-u_i}} \right) \quad (4)$$

式中,  $S$  为分子的对称数(即当分子围绕各自对称轴旋转 360° 时可能出现的位置),  $(3n-6)$  表示含  $n$  个原子的分子自由度,  $u$  由公式(5)给出:

$$u = \frac{hc\omega_i}{RT} \quad (5)$$

其中  $\omega_i$  为分子第  $i$  个振动的主频率,  $h$  为普朗克常数,  $R$  为玻耳兹曼常数,  $c$  为光速,  $T$  为绝对温度。

对于复杂分子的计算, Urey(1947) 提出了更简单的公式:

$$\ln \frac{Z^*}{Z} = \sum_i \ln \frac{u_i^*}{u_i} + \sum_i \delta_i \coth X_i \quad (6)$$

式中:

$$X_i = \frac{u_i + u_i^*}{4} \quad (7)$$

$$\delta_i = \frac{u_i - u_i^*}{2} \quad (8)$$

Bigeleisen 和 Mayer(1947) 提出了更为简单但不太精确的公式:

$$\frac{Z^*}{Z} = 1 + \sum_i G(u_i) \Delta u_i \quad (9)$$

式中:

$$\Delta u_i = \frac{hc}{kT} (\omega_i - \omega_i^*) \quad (10)$$

$$G(u_i) = \frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} - \frac{1}{e^{u_i-1}} \quad (11)$$

Saka(1968)提出了计算固体矿物中 Einstein 振动模式的公式：

$$\ln\left(\frac{Z^*}{Z}\right) \mathcal{F} = \frac{1}{24} \left( \frac{\Delta m_s}{m_s} \right) \chi \frac{1}{\beta} \chi \frac{hc}{kT^2} \sum \omega_i^2 \quad (12)$$

式中  $m_s$  为硫原子的质量,  $E$  表示 Einstein 振动模式  $\Delta m_s$  和  $\beta$  分别由下式给出：

$$\Delta m_s = m_s - m_s^* \quad (13)$$

$$\beta = \left( 1 + \frac{k_x m_s}{k_s m_s} + \frac{k_y m_s}{k_s m_s} + \dots \right) \quad (14)$$

其中  $k_x$  为与硫元素连接的原子的力常数。Elcombe 和 Hulston(1975)提出了计算方铅矿与闪锌矿间  $^{34}\text{S}$  分馏系数晶格动力学模式公式：

$$\alpha = (Q^*/Q)_{\text{ZnS}} / (Q^*/Q)_{\text{PbS}} \quad (15)$$

其中  $(Q^*/Q)_{\text{ZnS}}$  和  $(Q^*/Q)_{\text{PbS}}$  分别是闪锌矿与方铅矿中硫同位素  $^{34}\text{S}$  与  $^{32}\text{S}$  间的配分函数比。由于对固体只需考虑不同振动模式的配分函数,其可用下式计算：

$$\ln Q_{\text{vib}} = \sum_q d_q \sum_{i=1}^{3r} \ln \left( \exp\left(-\frac{1}{2} u_{iq}\right) \mathcal{Y} \right) \left( 1 - \exp(-u_{iq}) \right) \mathcal{Y} \sum_q d_q \quad (16)$$

其中  $Q_{\text{vib}}$  是每个晶胞的振动配分函数,  $i$  表示原子可能出现的震动模式,  $q$  是波向量,  $d_q$  是波向量  $q$  的简并度,  $u$  可由下式计算：

$$u_i = h\nu / k_B T \quad (17)$$

其中  $\nu$  是零序频率,  $h$  是普朗克常数,  $k$  是伯茨曼常数,  $T$  是绝对温度,  $N$  是晶体中晶胞数,  $r$  是单位晶胞中的原子数。简约配分比  $\beta$  可用下式计算

$$\beta = \ln(Q^*/Q) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{3Nr} \ln(v_i^*/v_i) \quad (18)$$

由上述不同学者的研究可知,经典理论计算研究在计算硫化物中硫同位素分馏常数时,需要将其转化为求分子的振动频率的比值,但分子的振动频率又取决于矿物的光谱参数,对大多数矿物来讲,缺乏相应的光谱测定数据。此外,对同一种矿物,不同的实验室测定的光谱数据也有较大差异。这些因素导致利用经典同位素分馏理论计算方法来计算化学反应的平衡常数及矿物的配分函数难度较大。

### 3 增量方法计算模型

鉴于经典同位素分馏理论计算方法的局限性,一些学者开始尝试利用其他方法解决硫化物中硫同位素分馏的理论计算问题。Bachinski(1969)基于

价键强度定量地预测了金属硫化物间硫同位素的分馏顺序,其预测结果也与事实观察相一致。这虽然为利用价键理论解决硫化物中硫同位素分馏奠定了事实基础,但人们一直没有能够基于价键理论定量地给出硫化物中硫同位素分馏的数量关系。

同样在上世纪 60 年代, Garlick(1966)和 Taylor(1968)发现在共生硅酸盐矿物中,  $^{18}\text{O}$  的富集程度与硅酸盐矿物键的强度有一定的数量关系。O'Neil(1977, 1986)进一步指出固体矿物间同位素的分馏主要依赖于组成矿物的元素粒子间形成的价键的强度。Schütz(1980)和 Zheng(1991)在考虑价键强度和阳离子质量对氧同位素分馏的影响下,定量地计算出硅酸盐、金属氧化物中氧同位素的分馏系数,其计算结果与实验结果相一致。在他们的定量计算方法中,计算矿物对  $^{18}\text{O}$  的富集程度依赖于计算矿物与晶体结构相似的参考矿物  $^{18}\text{O}$  的富集程度的比值,即相对于参考矿物的  $^{18}\text{O}$  增量大小。

在化学上,氧元素和硫元素同属一族,既然不同含氧矿物对  $^{18}\text{O}$  的富集程度可用对参考矿物的  $^{18}\text{O}$  增量来定量描述,那么同族硫元素的不同同位素的分馏程度是不是也可以这样定量描述呢?带着这个问题以及对 Bachinski(1969)基于价键强度对硫化物硫同位素分馏顺序预测的认识和理解,并充分考虑硫化物与氧化物的价键差异, Li 和 Liu(2006)通过引入 Madelung 常数将增量方法应用到简单硫化物的硫同位素分馏计算中,定量计算出闪锌矿、黄铜矿、方铅矿、磁黄铁矿、硫镉矿、斑铜矿、方黄铜矿、硫钒铜矿和紫硫镍矿的  $10^3 \ln \beta$  及这 9 种矿物间的分馏系数,其中硫钒铜矿和紫硫镍矿的  $10^3 \ln \beta$  是基于增量方法的硫同位素分馏系数预测,而其他计算结果与实验结果基本吻合。表 1 列出了基于增量方法算出的 9 种硫化物(Li and Liu, 2006)与  $\text{H}_2\text{S}$  的分馏系数及 Ohmoto 和 Goldhaber(1997)的实验数据。

根据 Li 和 Liu(2006),简单硫化物的  $10^3 \ln \beta$  可以利用下面的公式获得：

$$10^3 \ln \beta_{\text{Min}} = (I - {}^{34}\text{S}_{\text{Min}}) \cdot 10^3 \ln \beta_{\text{Sp}} \quad (19)$$

式中,  $I - {}^{34}\text{S}_{\text{Min}}$  由下式给出：

$$I - {}^{34}\text{S}_{\text{Min}} = \frac{(M_{32}/M_{34})_{\text{Sp}}^{3/2}}{n_{\text{ct}} n_{\text{S}} (M_{32}/M_{34})_{\text{Min}}^{3/2}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{ct}}} i_{\text{ct-S}} \cdot V}{i_{\text{Zn-S}}} \quad (20)$$

其中,  $i_{\text{ct-S}}$  可由下式给出：

表 1 9 种硫化物与 H<sub>2</sub>S 的分馏系数增量方法  
计算结果与实验结果对比

Table 1 The equilibrium isotopic fractionation factors of  
the nine sulfides with respect to H<sub>2</sub>S from calculation  
and experiments

硫化物	分馏系数(A)	
	Li and Liu(2006)	Ohomoto and Goldhaber(1997)
闪锌矿	0.10	0.10
方铅矿	-0.64	-0.63
磁黄铁矿	0.25	0.10
黄铜矿	0.05	-0.05
硫镉矿	0.18	-0.4
斑铜矿	-0.07	-0.25
方黄铜矿	0.04	0.05
紫硫镍矿	-0.27	
硫钒铜矿	0.03	

注 表中空白表示无实验数据。

$$i_{ct-S} = \frac{V}{(r_{ct} + r_S)CN_{ct}} \cdot \ln \sqrt{\frac{m_{ct} + m_{32}}{m_{ct} + m_{34}} \cdot \frac{m_{34}}{m_{32}}} \cdot \frac{C_m}{CN_{ct}} \quad (21)$$

这里 S<sub>p</sub> 和 M<sub>in</sub> 分别表示闪锌矿和待计算的硫化物, ct、S 和 ch 分别表示待计算硫化物中的阳离子、硫阴离子及元素具有的电荷, Z<sub>n-S</sub> 和 ct-S 分别表示锌阳离子和硫阴离子形成的价键及其他金属阳离子与硫阴离子形成的价键, m<sub>ch</sub> 为硫阴离子的电荷数, n<sub>S</sub> 和 n<sub>ct</sub> 分别为单位分子内硫阴离子及金属阳离子的数目, M<sub>32</sub> 和 M<sub>34</sub> 分别表示含轻同位素<sup>32</sup>S 和含重同位素的(<sup>34</sup>S)硫化物的分子量, CN<sub>ct</sub> 表示阳离子的配位数, V 表示阳离子的氧化态, C<sub>m</sub> 表示 Madelung 常数, m<sub>ct</sub>、m<sub>32</sub> 和 m<sub>34</sub> 分别是金属阳离子、<sup>32</sup>S 和<sup>34</sup>S 的原子质量, r<sub>ct</sub> 和 r<sub>S</sub> 分别表示在相应配位数时的金属阳离子和硫阴离子半径。

从增量方法的计算过程可以看出, 增量方法是通过计算矿物与参考矿物对富集硫<sup>34</sup>S 的差异来定量描述不同硫化物间的同位素分馏差异。与经典理论计算方法相比, 增量方法使用的参数一般可以从矿物学参考资料中获得。这为通过这种半经验半理论的方法来计算硫化物中硫同位素的分馏开启了一线希望, 但是也必须看到, 增量方法是基于晶体结构上相似的硫化物矿物间不同阳离子与硫阴离子结合形成价键的差异, 从而对硫同位素的分馏做出定量的描述。那么对晶体结构差异较大的硫化物矿物,

硫阴离子与非金属离子形成价键, 以及不同价态的硫阴离子, 能否将这种矿物结构, 矿物组成离子等差异转换为相对于参考矿物的准确增量成为将增量方法应用到其他更多硫化物同位素分馏中的关键。不过幸运的是, 郑永飞已将增量方法成功应用到包括钨锰铁矿(Zheng, 1992)、无水硅酸盐(Zheng, 1993a)、含水硅酸盐(Zheng, 1993b)、SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 多形体(Zheng, 1993c)、钙钛矿(Zheng, 1994)、磁铁矿(Zheng, 1995a)、TiO<sub>2</sub> 多形体(Zheng, 1995b)、氧化铍(Zheng, 1995c)、氧化锌(Zheng, 1996a)、磷灰石(Zheng, 1996b)、氢氧化物(Zheng, 1998)、碳酸盐和硫酸盐(Zheng, 1999)等接近 100 种差异很大的含氧矿物的氧同位素分馏中。这些工作为将增量方法应用到其他硫化物中提供了可供借鉴的宝贵经验。

## 4 结语

从上世纪 40 年代, 人们就开始开展硫化物中硫同位素理论计算研究。前人试图通过简化分子振动模式来实现硫化物中硫同位素分馏的定量预测计算。但由于硫元素的特点(多价态)、硫化物系统的复杂、固体矿物同位素分馏理论计算研究的难度, 经典理论计算方法虽然是最准确的计算模型, 不过相关计算参数的缺乏, 使得在硫化物中硫同位素分馏理论预测计算研究中, 这种精确的理论模型未能得到广泛应用。

基于价键理论的增量方法, 在含氧矿物氧同位素分馏研究上的广泛成功应用, 使得这种来自经验的半理论计算方法在同位素分馏计算领域逐渐得到认可。Li 和 Liu(2006) 将其推广到简单硫化物中硫同位素分馏的理论计算研究中, 不仅开辟了增量方法应用的一个新领域, 而且为硫化物中硫同位素分馏计算研究提供了新的思路。

增量方法通过比较不同矿物间与同位素分馏关系密切的晶体参数的差异, 定量确定同位素分馏的关系, 虽然不是直接利用反映同位素分馏的参数(光谱参数)来计算, 但是其在含氧矿物以及简单硫化物中的有效应用表明, 增量方法使用的参数可以用来计算同位素分馏, 间接指示同位素间分馏的关系。

增量方法的基础是晶体结构相似的矿物间价键的差异比较, 这说明对于结构差异性较大的矿物间,

如何将这种差异准确的转换为相对于参考矿物的增量是增量方法应用的关键。这也许能解释在增量方法应用过程中,需针对矿物结构不同而修改增量因子,从而导致对不同结构的矿物类,增量方法计算方程主体不变,但需根据矿物结构的差异增加由矿物结构改变而引起的分馏差异。

## References

- Bachinski D J. 1969. Bond Strength and sulfur isotopic fractionation in coexisting sulfides[ J ]. *Econ. Geol.* , 64 : 56~65.
- Bigeleisen J and Mayer M G. 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions[ J ]. *J. Chem. Phys.* , 15 : 261~267.
- Chacko T , Cole D R and Horita J. 2001. Equilibrium oxygen , hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems [ J ]. *Rev. Mineral. Geochem.* , 43 : 1~81.
- Clayton R N and Kieffer S W. 1991. Oxygen isotopic thermometer calibration[ A ]. Taylor H P , *et al.* *Stable Isotope Geochemistry : A Tribute to Samuel Epstein*[ C ]. 3 : 3~10.
- Czamanske G K and Rye R O. 1974. Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sphalerite and galena in the temperature range 600°C to 275°C[ J ]. *Econ. Geol.* , 69 : 17~25.
- Elcombe M M and Hulston J R. 1975. Calculation of sulphur isotope fractionation between sphalerite and galena using lattice dynamics [ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 28 : 172~180.
- Garlick G. D. 1966. Oxygen isotope fractionation in igneous rocks[ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 1 : 361~368.
- Grootenboer J and Schwarcz H P. 1969. Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sulfide minerals[ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 7 : 162~166.
- Groves D I , Solomon M and Rafter T A. 1970. Sulfur isotope fractionation and fluid inclusion studies at the Rex Hill Mine , Tasmania[ J ]. *Econ. Geol.* , 65 : 459~469.
- Hubberten H W. 1980. Sulfur isotope fractionation in the Pb-S , Cu-S and Ag-S systems[ J ]. *Geochem. J.* , 14 : 177~184.
- Hulston J R. 1978. Methods of calculating isotopic fractionation in mineral[ A ]. Rosinson P W. *Stable Isotopes in Earth Sciences*[ C ]. 220 : 211~219.
- Kajiwaru Y and Krouse H R. 1971. Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide system[ J ]. *Can. J. Earth. Sci.* , 8 : 236~238.
- Kajiwaru Y , Krouse H R and Sasaki A. 1969. Experimental study of sulfur isotope fractionation between coexisting sulfide minerals[ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 7 : 271~277.
- Kiyosu Y. 1973. Sulfur isotopic fractionation among sphalerite , galena and sulfide ions[ J ]. *Geochem. J.* , 7 : 191~199.
- Li Y B and Liu J M. 2006. Calculation of Sulfur Isotope Fractionation in Sulfides[ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* , 70 : 1789~1795.
- Mclachlan L A. 1974. Isotopic fractionation in solid[ J ]. *New Zealand J. Sci.* , 17 : 219~232.
- Ohmoto H and Goldhaber M B. 1997. Sulfur and carbon isotopes[ A ]. Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*[ C ]. New York : Wiley , 517~611.
- Ohmoto H and Lasaga A C. 1982. Kinetics of reactions between aqueous sulfate and sulfide in hydrothermal systems[ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* , 46 : 1727~1745.
- O'Neil J R. 1977. Stable isotopic in mineralogy[ J ]. *Phys. Chem. Minerals.* , 2 : 105~123.
- O'Neil J R. 1986. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation[ A ]. Valley J W , *et al.* *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*[ C ]. 16 : 1~40.
- Rye R O and Czamanske G K. 1969. Experimental determination of sphalerite-galena sulfur isotope fractionation and application to ores at Providencia , Mexico[ J ]. *Geol. Soc. Am. Abstr.* , 7 : 195~196.
- Sakai H. 1968. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes[ J ]. *Geochem. J.* , 2 : 29~49.
- Salomons W. 1971. Isotope fractionation between galena-pyrite and pyrite-sulphur[ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 11 : 236~238.
- Schiller W R , VonGehlen K and Nielsen H. 1970. Hydrothermal exchange and fractionation of sulfur isotopes in synthesized ZnS and PbS[ J ]. *Econ. Geol.* , 65 : 350~351.
- Schütze H. 1980. Der Isotopenindex-ein Inkrementenmethode zur näherungsweise berechnung von isotope austauschgleichgewichten zwischen kristallinen substanzen[ J ]. *Chem. Erde.* , 39 : 321~334.
- Smith J W , Doolan S and McFarlane E F. 1977. A sulfur isotope geothermometer for the trisulfide system galena-sphalerite-pyrite [ J ]. *Chem. Geol.* , 19 : 83~90.
- Taylor H P J R. 1968. The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks[ J ]. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 19 : 1~71.
- Tudge A P and Thode H G. 1950. Thermodynamic properties of isotope compounds of sulfur[ J ]. *Can. J. Research.* , 28B : 567~578.
- Urey H C and Rittenberg D. 1933. Some thermodynamic properties of the (HH<sub>2</sub>)H-1 , (HH<sub>2</sub>)H-2 molecules and compounds containing the H-2 atom[ J ]. *J. Chem. Phys.* , 1 : 137~143.
- Urey H C. 1947. The Thermodynamic properties of isotopic substances [ J ]. *J. Chem. Soc.* , 5 : 562~581.
- Zheng Y F. 1991. Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides[ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* , 55 : 2299~2307.
- Zheng Y F. 1992. Oxygen isotope fractionation in wolframit[ J ]. *Eur. J. Mineral.* , 4 : 331~335.
- Zheng Y F. 1993a. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals[ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* , 57 : 1079~1091.
- Zheng Y F. 1993b. Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates[ J ]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 120 : 247~

- 263.
- Zheng Y F. 1993c. Oxygen isotope fractionation in  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs : effect of crystal structure[ J ]. *Eur. J. Mineral.* , 5 : 651~658.
- Zheng Y F. 1994. Oxygen isotope fractionation in perovskite[ J ]. *Chinese Science Bulletin.* , 39 : 1989~1993.
- Zheng Y F. 1995a. Oxygen isotope fractionation in magnetites : structural effect and oxygen inheritance[ J ]. *Chem. Geol.* , 121 : 309~316.
- Zheng Y F. 1995b. Oxygen isotope fractionation in  $\text{TiO}_2$  polymorphs and application to geothermometry of eclogites[ J ]. *Chinese J. Geochem.* 14 : 1~12.
- Zheng Y F. 1995c. Oxygen isotope fractionation in uranium oxides[ J ]. *Nucl. Sci. Techn.* , 6 : 193~197.
- Zheng Y F. 1996a. Oxygen isotope fractionation in zinc oxides and implications for zinc mineralization in the Sterling Hill deposit , USA [ J ]. *Mineral. Deposita.* , 31 : 98~103.
- Zheng Y F. 1996b. Oxygen isotope fractionations involving apatites : application to paleotemperature determination[ J ]. *Chem. Geol.* , 127 : 177~187.
- Zheng Y F. 1998. Oxygen isotope fractionation between hydroxide minerals and water[ J ]. *Phys. Chem. Minerals.* , 25 : 213~221.
- Zheng Y F. 1999. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate mineral[ J ]. *Geochem. J.* , 33 : 109~126.

www.yskw.ac.cn